
Ultraschnelle Isomerisierungsreaktionen - Chromene, Hemithioindigo und Chromopeptide

Teja Herzog



München 2012

Ultraschnelle Isomerisierungsreaktionen - Chromene, Hemithioindigo und Chromopeptide

Teja Herzog

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

vorgelegt von
Teja Tassilo Horst Herzog
aus Starnberg

München, den 04. April 2012

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth

Zweitgutachter: Prof. Dr. Tim Liedl

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juni 2012

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden mit Methoden der zeitaufgelösten Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie im UV und sichtbaren Spektralbereich zwei in der Photochemie grundlegende Isomerisierungsreaktionen untersucht. Einerseits die perizyklische Ringöffnungsreaktion, andererseits die Z/E-Isomerisierung.

Im ersten Teil der Arbeit wird gezeigt, dass die in der Literatur etablierten Modelle für die perizyklische Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)-Chromen nicht vollständig mit den Ergebnissen der zeitaufgelösten Messungen in Übereinstimmung zu bringen sind. Mit einer Kombination von Absorptions- und Emissionsmessungen an diesem Chromen werden Inkonsistenzen der bekannten Modelle aufgezeigt. In einem neuen Reaktionsmodell zur lichtinduzierten Ringöffnung können diese vermieden werden. Auch ist das neue Modell in der Lage weitere experimentelle Beobachtungen zu erklären.

Der zweite Teil der Arbeit zeigt transiente Absorptionsmessungen von unsubstituiertem Hemithioindigo (HTI). HTI eignet sich aufgrund seiner moderaten Größe und der lichtinduzierbaren, reversiblen Photoreaktion als Modellsystem für die Erstellung eines Reaktionsmodells zu der von Heteroatomen beeinflussten Z/E-Isomerisierung. Die vorgestellten Messungen bilden die Grundlage für moderne quantenchemische Rechnungen. Durch die Kombination aus Experiment und Theorie kann eine Ursache für die großen Unterschiede in der Isomerisierungszeit und Quantenausbeute zwischen Z→E und E→Z-Isomerisierung von HTI gefunden werden. Die Rechnungen deuten auf die Existenz eines nicht-reaktiven Zerfallskanals hin, welcher nur vom E-Isomer aus zugänglich ist, und über den ein Großteil der Population des angeregten Zustandes ultraschnell zurück in den Grundzustand gelangt.

Im letzten Teil wird die Isomerisierung einer HTI ω -Aminosäure im Peptidrückgrat eines kurzen linearen und eines langen zyklischen Peptids untersucht. Dabei zeigt sich, dass HTI auch in einem Peptidrückgrat seine Fähigkeit zu Isomerisierung behält. Die Zeitkonstante τ_1 , die eine Relaxation im S_1 in einen Zustand mit Ladungstrennungs Charakter (CTC) beschreibt, liegt bei den als Referenz dienenden reinen Schaltermolekülen und den Chromopeptiden gleichermaßen zwischen 6-10 ps. Die Isomerisierung ist bei den Peptidproben im Vergleich zu den Schaltermolekülen deutlich verlangsamt. Bei dem zyklischen Peptid wurde nach 3 ns nicht das cw-Differenzspektrum des Chromophors erreicht. Somit ist von einer weiteren Relaxation des HTI-Schalters und des verbundenen Peptids auf einer längeren Zeitskala auszugehen. Die zeitaufgelösten Absorptionsmessungen im Sichtbaren geben zusammen mit Untersuchungen ultraschneller IR-Spektroskopie detaillierte Informationen über die Strukturdaten in diesen Chromopeptiden.

Abstract

Within the present study, two important isomerization reactions in photochemistry are investigated using time-resolved UV/vis absorption and emission spectroscopy: pericyclic ring-opening and Z-E isomerization.

The first part addresses the UV-induced ring-opening of 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)-Chromene. A combination of transient absorption and emission spectroscopy reveals shortcomings in reaction models discussed in the literature. A new reaction model for the ring-opening of chromene is proposed, which is also able to explain the influence from different solvent and excitation conditions.

The second part shows transient absorption data of Hemithioindigo (HTI) without any substituents attached to the photoswitch. HTI is a photoswitch of moderate size and undergoes reversible light-induced Z/E isomerization, which makes it an ideal model system for quantum chemical calculations to establish a model for the molecular driving forces for Z/E isomerization mediated by hetero atoms. From a combination of experimental results and a theoretical approach, a reason for the significant differences between Z-E and E-Z isomerization time-constants and reaction quantum yields is derived. Calculations indicate the existence of a non-reactive decay channel only accessible from the E-isomer, which depletes the excited electronic state rapidly and efficiently.

In the last part the Z-E isomerization of two different HTI ω -amino acids which work as light-triggered structural switching units in the backbone of a small linear and a larger cyclic peptide are investigated. Transient absorption data indicates that Z-E isomerization is also found for the two HTI-chromopeptides presented in this work. The decay-time constant τ_1 , associated with a relaxation in the first excited electronic state into a state with charge transfer character (CTC), is found in the range of 6-10 ps for both HTI-chromopeptides and the HTI switch without an attached peptide. The time-constant τ_2 for the isomerization process is significantly delayed in the case of the HTI-chromopeptides compared to the HTI-switches. Furthermore, the absorption changes of the large cyclic HTI-peptide do not match the stationary difference spectrum even after 3 ns. The peptide clearly has an effect on the isomerization of the HTI photoswitch which can be observed in the ongoing slow relaxation process of the switching unit together with the attached peptide. Time-resolved absorption measurements in the visible spectral range in combination with ultrafast IR-spectroscopy give detailed information on the structural dynamics of the presented HTI-chromopeptides.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	7
2.1	Untersuchungsmethoden	7
2.1.1	Stationäre Spektroskopie	7
2.1.2	Zeitaufgelöste Spektroskopie: UV/VIS transiente Absorption	9
2.2	Der Prozess der Datenverarbeitung	14
2.3	Die Photochemie der Chromene	16
2.3.1	Vermuteter Mechanismus der Ringöffnungsreaktion von Naph- topyranen	18
2.3.2	Theoretische Betrachtung der Ringöffnungsreaktion	20
2.4	Die Photochemie von Hemithioindigo	21
2.4.1	Die Reaktionskoordinaten von HTI	25
2.4.2	Eine alternative Deutung	27
2.5	Parametervariationen	27
3	Experimentelle Methoden	29
3.1	Das Lasersystem	29
3.2	Frequenzkonversion	32
3.3	Das Pump-Probe-Spektrometer	36
3.3.1	Detektion	37
3.4	Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie	39
3.4.1	Die Streak Kamera	39
3.4.2	Der Kerr-Schalter	41
3.5	Probenvorbereitung und Charakterisierung	42
3.5.1	Quantenausbeute	44
4	Die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen	47
4.1	TA-Messung an DPBC	49
4.2	Transiente Emission von DPBC	51
4.3	Modell für die Ringöffnung von DPBC	52
4.3.1	Sequenzielles Modell mit schnellem Zerfall des angeregten Zustandes	52
4.3.2	Sequenzielles Modell mit Minimum im angeregten Zustand .	53
4.3.3	Rein verzweigtes Modell	54

Inhaltsverzeichnis

4.3.4	Ein neues Reaktionsmodell für DPBC	55
4.4	Variation der Reaktionsparameter von DPBC	58
4.4.1	Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Photoreaktion von DPBC	58
4.4.2	Variation der Anregungswellenlänge	60
4.4.3	Die Rolle der Viskosität bei der Ringöffnung von DPBC	64
5	Die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung - Das Beispiel HTI	69
5.1	Grundlagen der HTI Photochemie	70
5.2	HTI Z-E Isomerisierung	72
5.3	HTI E-Z Isomerisierung	75
5.4	Kombination von Theorie und Experiment	78
5.4.1	Die Z-E Isomerisierung	78
5.4.2	Die E-Z Isomerisierung	79
6	Ultrakurzzeitspektroskopie im UV/vis an HTI Chromopeptiden	81
6.1	Grundlegende Eigenschaften der HTI Modellpeptide	82
6.2	Transiente UV-vis Spektroskopie HTI basierter Chromopeptide	85
6.2.1	Para-HTI System	85
6.2.2	Meta-HTI System	88
6.3	Diskussion	89
7	Zusammenfassung	93
	Abkürzungsverzeichnis	109
	Danksagung	113

1 Einleitung

Lichtinduzierte Isomerisierungsreaktionen spielen in der Natur und immer mehr auch in technischen Anwendungen eine wichtige Rolle. Ein bekanntes Beispiel ist die Isomerisierung von 11-*cis*-Retinal zu all-*trans*-Retinal, über die durch ein Photon eine Signaltransduktions-Kaskade ausgelöst wird, die zu einem Sehreiz im Auge führt. Man spricht von Photochromie, wenn die reversible Umwandlung einer chemischen Spezies zwischen zwei Formen A und B mit verschiedenen Absorptionsspektren, in einer oder in beiden Richtungen durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung ausgelöst wird [Dür04]. Als Basis der organischen Photochromie sind die folgenden Prozesse zu nennen: Perizyklische Reaktionen, cis-trans (Z/E)-Isomerisierungen, intramolekularer Wasserstoffatomtransfer, intramolekularer Gruppentransfer, Dissoziationsprozesse und Elektronentransfer (Redoxreaktionen). Das Verständnis solch grundlegender Umwandlungsprozesse, die durch Licht gesteuert werden können, ist eng mit der Entwicklung von Anwendungen verbunden. Die Unterschiede in den spektroskopischen (optischen) Eigenschaften gehen mit Unterschieden in anderen physikalischen Merkmalen einher. So kann lichtgesteuert auch die geometrische Struktur, Oxidations- und Reduktionspotentiale, Brechungsindex, Dielektrizitätskonstante etc. beeinflusst werden [Fer03, Bru11]. Neben der Verarbeitung zu Materialien mit variabler optischer Transmission (selbsttönende Gläser) gehört die Entwicklung optischer Informationsspeicher zu einem Gebiet von stark wachsendem wirtschaftlichen Interesse [Iri00, Shi03, Bru11]. Eine zunehmende Miniaturisierung von Schaltkreisen und auch Speichereinheiten ist nicht unbegrenzt möglich. Die sukzessive Verkleinerung der funktionellen Einheiten erreicht die Grenze der wirtschaftlichen Machbarkeit und der klassischen Physik. Die Gesetze der Quantenmechanik müssen bereits in die Konzeption neuer Prozessoren und elektronischer Speichermedien einbezogen werden. Daher wird der Versuch unternommen, aus den kleinstmöglichen Bausteinen "Elektronik" auf molekularer Ebene zu realisieren [Ray02, Ray05, Bal03, Mal07]. Bereits 1989 [Par89] wurde ein dreidimensionaler optischer Speicher aus einer Spiropyranverbindung in einer Polymermatrix vorgestellt, der die Absorption und Fluoreszenz der beiden isomeren Formen von Spirobenzopyran (geschlossen und offen) als Bit nutzt. Die Reduzierung einer Speichereinheit auf wenige oder gar einzelne Moleküle verspricht einen Sprung um mehrere Größenordnungen in der Speicherdichte.

Eine systematische Optimierung von molekularen Eigenschaften zur technischen Anwendung photochromer Materialien auf Basis einer perizyklischen Ringöffnungs-

1 Einleitung

reaktion setzt ein Verständnis der zu Grunde liegenden Elementarreaktion voraus. Auf der Basis eines Reaktionsmodells, das die Ringöffnung unter Variation verschiedener Umgebungsparameter zuverlässig beschreibt, können neue Anwendungen entwickelt werden. In dieser Arbeit wird mit Methoden der zeitaufgelösten UV/vis und Fluoreszenzspektroskopie die perizyklische Ringöffnungsreaktion am Beispiel eines in der Literatur bekannten Naphto-Pyrans untersucht [Bec66, Kol67, Bec69, Tye70a, Tye70b, Kol70, Len86].

Proteine erfüllen als Strukturelemente, molekulare Maschinen oder als Katalysator in wichtigen Reaktionen, in der Immunabwehr und an vielen weiteren Stellen fundamentale Aufgaben in der Biologie. Die Funktionalität eines Proteins ist dabei unmittelbar mit seiner nativen dreidimensionalen Struktur verbunden. Ein zentrales Thema der Biochemie ist daher die Suche nach einem Modell zur Beschreibung der Faltung einer Aminosäurekette ohne erkennbare Sekundärstruktur bis hin zum fertigen Protein in seiner nativen Form. Auch wenn diese dreidimensionale Struktur bereits in der Sequenz der Aminosäuren codiert ist, ist es dennoch bisher nicht möglich, daraus eine Vorhersage über die fertige Struktur und die Funktion des gefalteten Proteins zu machen. Eine Fehlfaltung kann zu einem Verlust der Funktion des Proteins, aber auch zu Aggregation sowie toxischer und damit pathogener Wirkung führen. Nur durch eine lückenlose Aufklärung aller Zwischenzustände entlang der spezifischen Reaktionskoordinaten beim Faltungsprozess in Abhängigkeit der Zeit kann ein Verständnis dieses äußerst komplexen Vorgangs erlangt werden. Obwohl NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse mit hoher Präzision Informationen zur Struktur von Proteinen liefern können, ist die erreichbare Zeitauflösung bisher (außer in Einzelfällen) auf den μs -Zeitbereich und damit auf die Beobachtung langsamer Strukturänderungen limitiert. Die Proteinfaltung findet aber über einen Zeitbereich verteilt statt, der sich über mehrere Größenordnungen erstreckt. Eine erste Kontaktbildung von Aminosäuren einer Kette ohne Sekundärstruktur findet auf der sub-Nanosekundenzeitskala statt [Fie07], die Bildung der Tertiärstruktur wird im Bereich von Millisekunden beobachtet, variiert aber stark von Protein zu Protein und kann bis in den Bereich von Stunden andauern [Cam87, Bie99, Kub04]. Die Anwendung photoschaltbarer Pseudoaminosäuren ermöglicht nun die Beobachtung initialer Faltungsprozesse im Pikosekundenbereich. Dazu werden photochrome Moleküle als mechanische Trigger für eine lichtinduzierte strukturelle Umordnung von Peptiden eingesetzt. In biophysikalischen Anwendungen wird häufig Azobenzol eingesetzt, ein photochromes Molekül mit ultraschneller Z/E-Isomerisierung im Bereich von Pikosekunden, mit starken geometrischen Änderungen [Sat04a]. Der End-zu-End Abstand der Phenylringe verringert sich dabei von 9.0 Å (*trans*) auf 5.5 Å (*cis*). Es wurde bereits gezeigt, dass mit Azobenzolderivaten erfolgreich lichtgesteuert Konformationsänderungen in Peptidstrukturen ausgelöst werden können, wodurch auch die biologische Funktionalität des Peptids beeinflusst wurde [Ren00, Ren06, Hop09]. Mittels Azobenzol können auch Kaliumkanäle durch Lichteinfluss reversibel blo-

ckiert und wieder aktiviert werden [Cha06, Mou11]. Auf diese Weise kann durch Licht eine Signalkaskade ausgelöst werden. Auf der Basis von Azobenzolderivaten konnten bisher zahlreiche bedeutende Studien zur initialen Faltungsdynamik veröffentlicht werden [Spö02, Bre03a, Bre03b, Wac04, Sat04b, Sch07b]. Dennoch besitzt Azobenzol einige Nachteile, die vor allem für Studien *in vivo* von Bedeutung sind. Die Isomerisierung von Azobenzol wird über eine $n\pi^*$ -Anregung initiiert. Die $n\pi^*$ -Absorptionsbanden der beiden isomeren Formen von Azobenzol besitzen einen großen spektralen Überlapp, wodurch eine selektive Anregung nur eines Isomers nahezu unmöglich ist. Weitere Nachteile sind der geringe Absorptionsquerschnitt sowie Absorptionsmaxima, die bei den meisten Azobenzolderivaten im UV-Bereich liegen. Dadurch sind für eine erfolgreiche Isomerisierung einer großen Zahl von Schaltermolekülen hohe Belichtungsintensitäten im UV nötig. Diese Bedingungen sind wegen der schädlichen Wirkung und der geringen Eindringtiefe von UV-Strahlung in Gewebe bei Studien *in vivo* unerwünscht.

Vor kurzem wurde ein Schaltermolekül vorgestellt, das als Alternative zu Azobenzol in Faltungsstudien eingesetzt werden kann [Cor08a]. Hemithioindigo bietet im Vergleich zu Azobenzol einige Vorteile. Die Z- und E-Isomere weisen gegenüber den $n\pi^*$ Banden von Azobenzol deutlich höhere Extinktionskoeffizienten auf, die Absorptionsbanden der beiden Formen liegen im sichtbaren Spektralbereich und sind deutlich voneinander getrennt, was eine selektive Anregung ermöglicht. Der Einfluss von Substitution auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit, auf der Pikosekunden-Zeitskala, wurde bereits beschrieben und auch die Verwendung des Schaltfarbstoffs HTI als Pseudoaminosäure wurde untersucht [Cor08b, Cor08c, Cor08a, Cor07, Cor06, Cor09, Reg11]. In dieser Arbeit wird mittels zeitaufgelöster UV/vis-Spektroskopie unsubstituiertes HTI in einer unpolaren Lösungsumgebung untersucht. Somit wird eine experimentelle Grundlage geliefert für moderne quantenchemische Berechnungen, deren Ziel es ist, die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung am Beispiel dieses Modellsystems zu beschreiben [Nen10]. Die Untersuchung von zwei HTI-Pseudoaminosäuren, die als Teil des Peptidbackbones in einem kurzen offenen und einem größeren zyklischen Peptid eingebaut worden sind, demonstriert die Anwendbarkeit von HTI als Schalter in Peptiden, welche in der Signal-Transduktionskette von Bedeutung sind.

Aufbau der Arbeit

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit der UV-induzierten perizyklischen Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen, einer photochromen Spezies, welche seit den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts spektroskopisch untersucht wird [Bec66, Kol67, Bec69, Tye70a, Tye70b, Kol70, Len86]. Dennoch gibt es in der Literatur kein einheitliches Modell für den Ringöffnungsmechanismus [Zer84, Day95, Aub00, Gör02a, Gen04, Mig05, Moi08]. Die von uns hier vorgestellte Kombination zeitaufgelöster Fluoreszenz- und transientser Absorptionsmessungen ermöglicht es erstmalig einige Modelle auszuschließen. Ein weiteres Kapitel

1 Einleitung

unterstützt eine Studie aus der theoretischen Chemie durch zeitaufgelöste Absorptionsmessungen eines Modellsystems (HTI) für die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung. Dadurch wird ein wichtiger Beitrag zum Verständnis einer grundlegenden Photoreaktion geliefert. Der letzte Teil der Arbeit stellt Reaktionsdynamiken zweier HTI-Chromopeptide vor und zeigt, dass HTI in biophysikalischen Anwendungen Azobenzol als Schalter ersetzen kann.

- **Kapitel 2 - Grundlagen**

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die in der Arbeit verwendeten theoretischen und experimentellen Konzepte. Die Grundlagen der stationären und zeitaufgelösten (transienten) Absorptionsspektroskopie werden erläutert und die Verarbeitung und Auswertung der gewonnenen experimentellen Daten beschrieben. Es werden die aus der Literatur bekannten Grundlagen der Photochemie der Substanzklasse der Chromene und von Hemithioindigo vorgestellt und die Photoreaktionen anhand der bekannten Reaktionsmodelle erklärt. Zuletzt wird auf die Parametervariation durch unterschiedliche Polarität und Viskosität von Lösungsmitteln eingegangen.

- **Kapitel 3 - Experimentelle Methoden**

Dieses Kapitel beinhaltet die Beschreibung des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Lasersystems, der Methoden der nicht-linearen Frequenzkonversion, als auch des benutzten transienten Absorptionsspektrometers und zwei Methoden zur Messung der transienten Fluoreszenz. Dabei werden sowohl die Datenerfassung, als auch die -auswertung erklärt. Das Kapitel endet mit der Darstellung der Probenpräparation, der Probenvorcharakterisierung und der Bestimmung von Quantenausbeuten.

- **Kapitel 4 - Die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo-(2H)Chromen**

In diesem Abschnitt wird aus der gemeinsamen Betrachtung von transienter Emission und Absorption von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo-(2H)Chromen ein neues Reaktionsmodell für den UV-induzierten Ringöffnungsmechanismus von Chromen vorgestellt. Das Modell wird durch eine Variation von Viskosität und Polarität des Lösungsmittels und Anregung in verschiedene elektronisch angeregte Zustände auf seine Gültigkeit geprüft.

- **Kapitel 5 - Reaktionsmodell für die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung - Das Beispiel HTI**

Ein Einsatzbereich der transienten Absorption in der theoretischen Chemie wird in diesem Teil der Arbeit vorgestellt. Dabei wird unsubstituiertes Hemithioindigo (HTI) in einem unpolaren Lösungsmittel untersucht. Dieses dient als Modellsystem für die Erstellung eines Reaktionsmodells für die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung. Eine zusammenfassende

Diskussion der experimentellen Befunde und der Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen führt zu einem Reaktionsmodell, in dem ein Zerfallskanal, der nur aus der Isomerisierungsrichtung E→Z zugänglich ist, die stark unterschiedlichen Kinetiken beider Reaktionsrichtungen verursacht.

- **Kapitel 6 - Lichtschaltbare Modellpeptide auf Basis von Hemithioindigo**

Dieses Kapitel demonstriert die Eignung von HTI als Licht-triggerbarem Schaltelement für biophysikalische Fragestellungen. Dazu werden zwei Modellpeptide, die eine HTI ω -Aminosäure im Peptidrückgrat tragen, vorgestellt. Eine spektroskopische Charakterisierung im UV/vis offenbart den Einfluss eines kurzen (6 Aminosäuren) offenen und eines langen (20 Aminosäuren) zyklischen Peptids auf den Chromophor und die Isomerisierungsreaktion. Dabei wird eine Verlangsamung der Isomerisierung beobachtet. Bei dem zyklischen Peptid findet man eine Dynamik, die sich bis in den Nanosekundenbereich erstreckt. In diesem Beispiel wurde eine biologisch relevante Aminosäuresequenz aus einer aktiven Region von Proteinkomplexen gewählt (PDZ-Domäne). Es zeigt sich hier, dass HTI analog zu Azobenzol für biophysikalische Fragestellungen eingesetzt werden kann [Hop09, Hop11, Kla11].

2 Grundlagen

Die folgenden Abschnitte sollen eine Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit angewandten theoretischen und experimentellen Konzepte geben. Zunächst werden die Grundlagen der eingesetzten experimentellen Methoden vorgestellt. Dazu zählen: stationäre UV/VIS-Spektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie und transiente Absorptionsspektroskopie. Zusätzlich wird die Auswertung der Messdaten sowie die Modellierung von multidimensionalen Datensätzen der transienten Absorption und deren Deutung im Rahmen eines Ratenmodells erläutert. Im Anschluss daran wird auf die lichtinduzierte perizyklische Ringöffnungsreaktion von Diphenylnaphthopyran eingegangen und es werden die in der Literatur diskutierten Reaktionsmodelle vorgestellt. Danach folgt ein Abschnitt der sich dem Reaktionsmodell der Substanz Hemithioindigo widmet und dessen photochemische Z/E-Isomerisierung anhand dieses Modells erklärt. Das Kapitel endet mit einer Ausführung über den Einfluss von Lösungsmittelparametern - wie Viskosität oder Polarität - auf (photo)chemische Reaktionen.

2.1 Untersuchungsmethoden

Die Vorcharakterisierung der HTI-Moleküle und der Chromen-Verbindungen wurde hauptsächlich durch stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie vorgenommen. Die Untersuchung des Reaktionsweges und des Einflusses von Substituenten auf die Photoreaktion wurde detailliert mit transientser Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie und einer Zeitauflösung im Bereich von 100 fs (1 fs = 10^{-15} s) untersucht.

2.1.1 Stationäre Spektroskopie

Absorption

Die Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung besteht in der Absorption und Emission diskreter Energieportionen (Photonen). Dabei verändert jedes absorbierte Photon den energetischen Zustand eines Moleküls. Die Wellenlänge des Lichts, oder analog seine Energie, bestimmt die Wahrscheinlichkeit für Absorptions- und Emissionsprozesse maßgeblich. Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle weisen ausnahmslos eine deutliche Absorption oder Emission im ultravioletten (UV) und sichtbaren (engl. visible - VIS) Spektral-

2 Grundlagen

bereich auf. Die durch Absorption bzw. Emission geeigneter Photonen induzierten energetischen Übergänge entsprechen dem Wechsel von einem elektronischen Zustand in einen anderen, in Kombination mit Schwingungsübergängen. Moleküle in Lösung weisen meist breite und strukturlose Absorptionsbanden auf, bei denen die Schwingungsübergänge verschmiert und nicht einzeln sichtbar sind. Der Verlust dieser sog. Feinstruktur kann auf Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zurückgeführt werden.

Die Absorption (engl. *absorbance* = A) ist eine wichtige molekülspezifische Messgröße. Sie ist als negativer dekadischer Logarithmus der Transmission T definiert:

$$A(\lambda) = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (2.1)$$

Zur Bestimmung der Absorption $A(\lambda)$ wird die molekülspezifische Abschwächung von Licht beim Durchtritt durch die Lösung ermittelt. Die auf diese Art experimentell bestimmte Transmission T , ist das Verhältnis von transmittierter (I) zu eingestrahelter Intensität (I_0). Gemäß dem Gesetz von Lambert-Beer (Gl. 2.1) ist die Absorption der Probe vom Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$, der Konzentration der Lösung c und der Strecke d , die das Licht durch die Lösung zurücklegt, abhängig. Es ist üblich $\varepsilon(\lambda)$ in $l/mol \cdot cm$, c in mol/l und d in cm anzugeben. Die Einheit der Absorption ist die optische Dichte (OD); $A = 1$ OD entspricht demnach der Absorption von 90% der eingestrahelten Photonen.

Fluoreszenz und spektroskopische Kenngrößen

Für Moleküle, die durch Lichtabsorption in einen elektronisch angeregten Singulett-Zustand gelangt sind, gibt es verschiedene Möglichkeiten, diesen wieder zu verlassen. Die photophysikalischen Prozesse sind spontane Emission (Fluoreszenz, F1), interne Konversion (engl. *internal conversion* = IC) und Interkombination (engl. *inter-system-crossing* = ISC). Durch spontane Emission und interne Konversion gelangt das Molekül wieder zurück in den elektronischen Grundzustand, während ISC einen Triplett-Zustand bevölkert. Die direkt zugängliche, wellenlängenabhängige Fluoreszenzemission gibt weitere wichtige Informationen über das untersuchte Molekül. Neben dem eigentlichen Fluoreszenzspektrum ist die natürliche Strahlungsdauer τ_0 eines angeregten Zustandes eine wichtige Kenngröße. Es wird dafür angenommen, dass der durch Absorption populierte angeregte Zustand nur durch spontane Emission mit der strahlenden Rate k_0 in den Grundzustand zurückkehren kann. Nach einer von Strickler und Berg [Str62] vorgeschlagenen Gleichung kann diese wichtige Größe aus den Absorptionsspektren bestimmt werden:

$$k_0 = \frac{1}{\tau_0} = 2.880 \cdot 10^{-9} n^2 \langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle^{-1} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d \ln(\tilde{\nu}) \quad (2.2)$$

Dabei steht n für den Brechungsindex der Probe, $\varepsilon(\tilde{\nu})$ bezeichnet den Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Frequenz in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ und die Größe $\langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle^{-1}$ kann aus der Form des Fluoreszenzspektrums bestimmt werden:

$$\langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle^{-1} = \frac{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int \tilde{\nu}^{-3} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \quad (2.3)$$

Hierbei ist $I(\tilde{\nu})$ die spektrale Photonendichte. Die tatsächliche Lebensdauer τ des angeregten Zustandes ist durch die bereits erwähnten photophysikalischen Konkurrenzprozesse (IC, ISC) gegenüber der natürlichen Strahlungslebensdauer $\tau_0 = \frac{1}{k_0}$ verkürzt. Die Abnahme der Besetzung des angeregten Zustandes findet mit der Summe aller Raten statt. Durch die experimentelle Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl} ist es möglich, τ zu ermitteln. Das Verhältnis von eingestrahlenen zu emittierten Photonen kann durch Gl. 2.4 mit den Raten bzw. Lebensdauern in Verbindung gebracht werden:

$$\Phi_{Fl} = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{k_0}{(k_0 + \sum_i k_i)} \quad (2.4)$$

Kann das Molekül nach Photoanregung zusätzlich eine chemische Reaktion ausführen, beschreibt die Reaktionsquantenausbeute Φ_{PC} das Verhältnis von gebildeten Produktmolekülen zu eingestrahlenen Photonen. Der angeregte Zustand wird nun durch die strahlende Rate k_0 , die Summe der Raten der photophysikalischen Prozesse $\sum_i k_i$ und die Rate der Photoreaktion k_{PC} entvölkert:

$$\Phi_{PC} = \frac{k_{PC}}{(k_0 + \sum_i k_i) + k_{PC}} \quad (2.5)$$

Mit Hilfe dieser spektroskopischen Charakteristika (Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, Reaktions- und Fluoreszenzquantenausbeute) ist eine genaue Vorcharakterisierung unbekannter Moleküle mittels einfacher und etablierter experimenteller Techniken möglich. Oft sind jedoch die vorgestellten Standardtechniken nicht mehr ausreichend, um alle Details einer Reaktion zu erfassen. Daher werden photoinduzierte Prozesse (photophysikalisch oder photochemisch) auch mit zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie untersucht. Mit dieser Technik kann in den meisten Fällen eine exakte Charakterisierung der zu Grunde liegenden Prozesse vorgenommen werden.

2.1.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie: UV/VIS transiente Absorption

Für das grundlegende Verständnis eines Prozesses, sei es in der Natur oder in der Technik, ist es häufig notwendig, den zeitlichen Verlauf sichtbar zu machen. Dabei

2 Grundlagen

kann der Prozess umso exakter beschrieben werden, je genauer man seinen zeitlichen Verlauf beobachten kann. Dabei spielt die Zeitauflösung des verwendeten Messapparats für die Beschreibung, und folglich auch für das Verständnis des jeweiligen Prozesses, eine zentrale Rolle. Vorgänge in der Biologie und der Chemie finden in den unterschiedlichsten Zeitbereichen statt. Es gibt langsame chemische Reaktionen, die Tage dauern können, während die Faltung komplizierter Protein- und Peptidstrukturen innerhalb von Minuten geschieht. Schwingungen von Molekülen hingegen laufen auf einer Femtosekundenzeitskala ab. Es sind also viele verschiedene Methoden notwendig, um die unterschiedlichen chemischen Prozesse hinsichtlich ihres zeitlichen Verlaufs analysieren zu können. Mit modernen Lasersystemen ist es möglich, Lichtimpulse mit nur wenigen Femtosekunden Dauer zu erzeugen. Dadurch ist man in der Lage, chemische und photochemische Reaktionen zu untersuchen, die auf der selben Zeitskala liegen.

Bei diesen Untersuchungen startet ein ultrakurzer Lichtimpuls (Zeitdauer wenige fs) die Reaktion des zu untersuchenden Moleküls. Durch diesen Anregungs- oder Pumpimpuls (engl. *to pump* = anregen, Abb. 2.1, blau) wird ein angeregter elektronischer Zustand (S_N , $N = 1,2,3\dots$) populiert, was zu einer Änderung der spektroskopischen Eigenschaften der Probe führt. Das Molekül kann anschließend beispielsweise eine Photoreaktion beginnen oder andere photophysikalische Prozesse

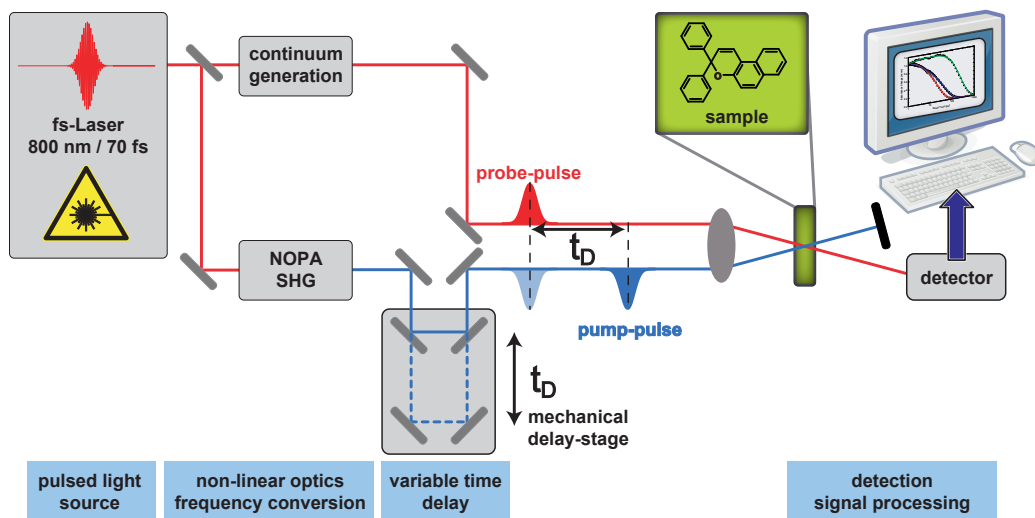


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Pump-Probe Messung. Ein Laser erzeugt ultrakurze Lichtimpulse (70 fs) bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm. Durch geeignete Methoden (Frequenzkonversion) werden diese auf die Absorption des zu untersuchenden Moleküls abgestimmt. Ein kurzer Pumpimpuls regt ein Ensemble der Moleküle an, ein zweiter Probeimpuls fragt die spektroskopischen Eigenschaften (Absorptionsänderung) der angeregten Moleküle zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten ab (hellblau: Zeitnullpunkt, blau: späte Verzögerungszeiten). Man erhält somit als Messsignal den zeitabhängigen Verlauf der Absorptionsänderung nach Photoanregung bei einer bestimmten Abfragewellenlänge.

se ausführen. Nach einer bestimmten Verzögerungszeit t_D folgt dem Pumpimpuls ein Abfrage- oder Probeimpuls (engl. *to probe* = untersuchen, Abb. 2.1, rot), der zu diesem definierten Zeitpunkt die Absorptionseigenschaften detektiert. Dazu ist es notwendig, beide Impulse am Probenort räumlich zu überlagern (Abb. 2.1). Mit einem Detektor werden die Absorptionsänderungen der untersuchten Probe in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit t_D registriert und an einen Personal Computer übermittelt. Dort werden die Daten ausgewertet und dargestellt (Kap. 2.2). Der Pumpimpuls induziert die Besetzung angeregter Zustände $i = 1, 2, \dots$ und die Bildung von Photoprodukten, wobei der Grundzustand $i = 0$ entvölkert wird.

$$T(\lambda_{pr}, t_D) = 10^{-A(\lambda_{pr}, t_D)} = \exp \left[-d \cdot \sum_{i \geq 0} \sigma_i(\lambda_{pr}) \cdot N_i(t_D) \right] \quad (2.6)$$

Die Transmission ist von der Detektionswellenlänge λ_{pr} , der Dicke der Probe d , den Absorptionsquerschnitten $\sigma_i(\lambda_{pr})$ der Moleküle, den Besetzungsdichten $N_i(t_D)$ der Zustände i und der Verzögerungszeit t_D abhängig. Letztere kann durch eine mechanische Verzögerungsstrecke eingestellt werden (Abb. 2.1). Die Absorptionsänderung ΔA ist die für das transiente Absorptionsexperiment interessierende Größe, die aus dem Zusammenhang $A(\lambda_{pr}, t_D) = -\log(T(\lambda_{pr}, t_D))$ bestimmt werden kann:

$$\Delta A(\lambda_{pr}, t_D) = \frac{d}{\ln 10} \cdot \sum_{i \geq 0} \sigma_i(\lambda_{pr}) \cdot (N_i(t_D) - N_i(-\infty)) \quad (2.7)$$

Die Änderung der Besetzungsdichten $\Delta N_i(t_D)$ ist für elektronisch angeregte Zustände ($i > 0$) gleich der absoluten Besetzungsdichte $N_i(t_D)$, wenn die Zustände vor Photoanregung nicht besetzt waren. Aufgrund der Teilchenzahlerhaltung gilt für den Grundzustand $i = 0$:

$$\Delta N_0(t_D) = - \sum_{i > 0} N_i(t_D) \quad (2.8)$$

Werden die Gleichungen 2.7 und 2.8 kombiniert, erhält man den Ausdruck für die experimentell beobachtbaren Absorptionsänderungen:

$$\Delta A(\lambda_{pr}, t_D) = \frac{d}{\ln 10} \cdot \sum_{i > 0} (\sigma_i(\lambda_{pr}) - \sigma_0(\lambda_{pr})) \cdot N_i(t_D) \quad (2.9)$$

Die Besetzungsdichten und die Differenzen der Absorptionsquerschnitte (σ) aller Intermediate und Photoprodukte mit $i > 0$ relativ zu Grundzustand bestimmen das Messsignal $\Delta A(\lambda_{pr}, t_D)$. Dieses wird bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probeimpuls aufgezeichnet. Dabei wird der Absorptionsverlauf bei einer bestimmten Wellenlänge λ_{pr} , in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit t_D , "Zeitverlauf der Absorptionsänderung" genannt. Diese transiente Absorptionsänderung kann mit einer linearen oder logarithmischen Zeitachse dargestellt werden.

2 Grundlagen

Der Vorteil einer logarithmischen Darstellung besteht darin, Kinetiken auf stark unterschiedlichen Zeitskalen in einem Diagramm deutlich zu zeigen, die durch eine lineare Auftragung nicht erkennbar wären. Eine lineare Zeitachse bietet sich für die Darstellung der Messergebnisse am Zeitnullpunkt und für den Fall einer einzelnen dominanten Zerfallskinetik an.

Von einem spektral schmalbandigen Pumpimpuls wird das zu untersuchende Molekül selektiv angeregt. Die gezielte Belichtung in eine ausgesuchte Absorptionsbande ermöglicht es, definierte Zustände im Molekül zu besetzen. Von einem zweiten Impuls werden die zeitlichen Änderungen des Zustandes nach Photoanregung registriert. Um Informationen über das betreffende Molekül im jeweiligen Zustand aus einem weiten Spektralbereich zu erhalten, muss dieser Probeimpuls eine große spektrale Bandbreite aufweisen. Abb. 2.2 zeigt den Verlauf der Absorptionsänderung für verschiedene Wellenlängen in einer a) zwei- und b) dreidimensionalen Darstellung. Hierbei ist zu beachten, dass durch die Entstehung von Produktmolekülen auch ein Teil Eduktmoleküle aus der Lösung verbraucht wurde. Dies führt nach Ablauf der Reaktionszeit zu einem zeitlich konstanten Offset (Abb. 2.2, ab ca. 300 ps). Als transientes Spektrum wird dabei die spezifische Absorption der Probe zu einer bestimmten Verzögerungszeit t_D bezeichnet (z.B. bei $t_D = 1$ ps in Abb. 2.2, orange gestrichelte Linie). Der zeitliche Verlauf der lichtinduzierten Absorptionsänderung lässt sich durch sogenannte Transienten bei einer bestimmten Abtast-Wellenlänge visualisieren (z.B. bei $\lambda = 475$ nm in Abb. 2.2, hellblau gestrichelte Linie). Es stellt sich nun die Frage, mit welchen qualitativen Signalen man bei einer zeitaufgelösten Absorptionsmessung zu rechnen hat. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die gemessenen Signale Absorptionsänderungen (Gl. 2.9)

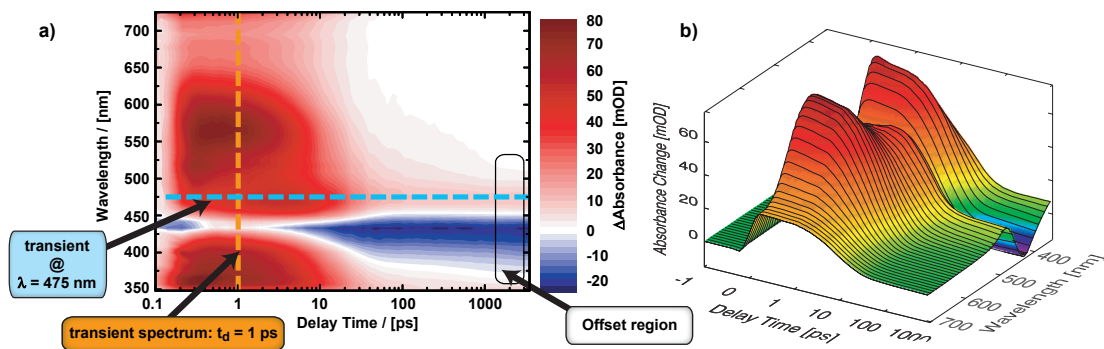


Abbildung 2.2: Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Änderung der Absorptionssignale bei allen Detektionswellenlängen. a) In einer zweidimensionalen Darstellung stehen rote Farbtöne für eine positive Absorptionsänderung, blaue für eine negative; der Zeitverlauf ist logarithmisch aufgetragen. b) Ein Farbbereich von grün über gelb bis rot steht für positive Absorptionsänderungen, dunkelblau für negative bei einer dreidimensionalen Darstellung des Zeitverlaufs der Absorptionsänderung. Die Zeitachse hat zu Beginn einen linearen Bereich von -1 ps bis +1 ps und für spätere Zeiten eine logarithmische Einteilung.

darstellen. Im Fall eines positiven oder negativen Signals bedeutet dies, dass die Probe mehr oder weniger als der betreffende Grundzustand absorbiert. Der Pumpimpuls transferiert eine kleine Population des Grundzustandes in den angeregten Zustand. Dieser Teil der Moleküle weist eine vom Grundzustand abweichende Absorption auf, weshalb dieser Anteil im Absorptionssignal des Grundzustandes fehlt. Man bezeichnet diesen Effekt als Ausbleichen des Grundzustandes (engl. *ground state bleaching* - GSB). Da mehr Photonen den Detektor erreichen, zeigt sich das Ausbleichen des Grundzustandes als negatives Signal. In vielen Fällen sind diesem Signal andere positive Beiträge überlagert (Abb. 2.3a), weshalb eine eindeutige Zuordnung nicht mehr möglich ist. Die elektronische Anregung der Probe ist für einen weiteren negativen Signalbeitrag verantwortlich. Der spektral breite Probeimpuls führt zu stimulierter Emission (engl. *stimulated emission* - SE) in der Probe¹. Somit erreichen erneut mehr Photonen den Detektor, was zu einem weiteren negativen Signal führt, dessen Zuordnung häufig aus den selben Gründen wie beim Grundzustandsausbleichen nicht eindeutig möglich ist (Abb. 2.3a). Das Absorptionsspektrum der Moleküle, die sich im angeregten Zustand befinden, führt zu einer charakteristischen Absorptionsänderung (engl. *excited state absorption* - ESA, Abb. 2.3a). Die ESA und neu gebildete Photoprodukte sind anhand ihrer

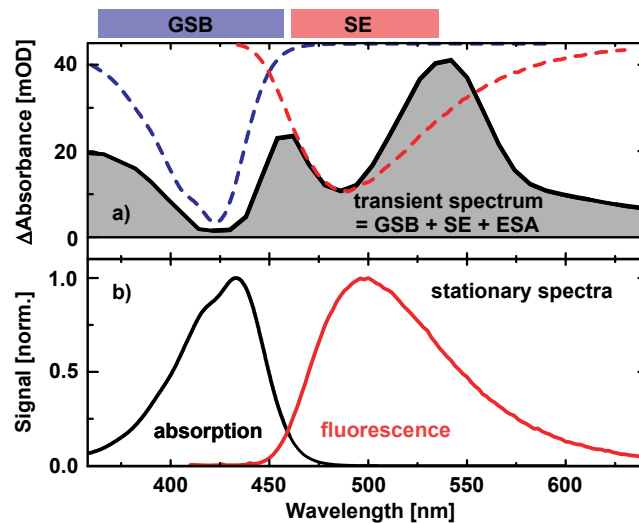


Abbildung 2.3: a) Transientes Spektrum eines ausgesuchten HTI-Moleküls im Vergleich mit den b) stationären Absorptions- bzw. Emissionsspektren. Die spezifischen Signalbeiträge im TA-Experiment sind in der Abbildung in Abschnitt a) gezeigt. Da das Molekül nur positive Absorptionsänderungen aufweist, ist eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signalbeiträge (GSB, ESA, SE) nicht möglich.

¹Die Spektren von stimulierter Emission $SE(\nu)$ und Fluoreszenz $Fl(\nu)$ sind nicht identisch. Indem man das Emissionsspektrum mit dem Faktor $8\pi h\nu^3 c^{-3}$ korrigiert, kann das Spektrum der stimulierten Emission aus dem stationären Fluoreszenzspektrum berechnet werden.

positiven Absorptionsänderung zu erkennen. Dabei bestimmen die Stärke und die Lage der verschiedenen Signalbeiträge das exakte Aussehen der transienten Spektren. In ungünstigen Fällen kann es vorkommen, dass alle Beiträge in einer Weise überlappen, die eine exakte Analyse unmöglich macht. So kann es vorkommen, dass nur die ESA identifiziert werden kann. Abb. 2.3 zeigt ein Beispiel, in dem zwar alle Beiträge zugeordnet werden können, aber GSB und SE nicht als negative Signale auftreten. In einem solchen Fall kann die Repopulierung des Grundzustandes und das Verlassen des angeregten Zustandes nur indirekt beobachtet werden.

2.2 Der Prozess der Datenverarbeitung

Mit einem am Lehrstuhl entwickelten Programmpaket (*z20*) für IDL 5.4 werden die vom Messprogramm aufgezeichneten Transmissionssignale bearbeitet und ausgewertet. In verschiedenen Dissertationen wurden die Funktionen des Programms "z20" bereits beschrieben [Spö01, Lut01, Hub02, Sat04a]. Die von der Messeinheit detektierten Lichtintensitäten I werden zunächst in eine Transmission umgerechnet (Gl. 2.1 und Abb. 2.4, **i**). Die Intensität $I_{t_D}^{exc}$ auf dem Detektor nach Anregung der Probe zum Zeitpunkt t_D wird mit der Intensität $I_{t_D}^0$ verglichen die auf den Detektor trifft, wenn der Chopper den Anregungsimpuls blockiert. Somit erhält man die Transmission $T(t_D)$ der angeregten Probe zur eingestellten Verzögerungszeit t_D . Es ist üblich, mehrere Einzelmessungen dieser Transmission aufzunehmen, was eine Mittelung der Daten erlaubt. Bei einer häufig gewählten Einstellung wird 20 Mal über 100 Laserschüsse gemittelt. Dies erfolgt zweimal für jeden eingestellten Verzögerungswert. Die Absorptionsänderung $\Delta A(t_D)$ wird aus der Differenz der Absorption zu einem Zeitpunkt 2 ps vor der Anregung² der Probe ($-\log T_A^{(GS)}$) und der Transmission welche die Probe nach Laseranregung zum Zeitpunkt t_D aufweist ($-\log T_A^{(t_D)}$) gebildet (Abb. 2.4, **ii**). Das differenzielle Absorptionssignal zeigt dann die vom Pumpimpuls bei t_D induzierten Absorptionsänderungen im Vergleich zur Probe im Grundzustand. Im Anschluss wird die unterschiedliche Gruppengeschwindigkeitsdispersion der verschiedenen Abtastwellenlängen korrigiert. Zusätzlich werden Lösungsmittelsignale und kohärente Signale (engl. *coherent artefact* [Kov99]) am Zeitnullpunkt subtrahiert (Abb. 2.4, **iii**, **iv**). Dafür ist es nötig, das betreffende Lösungsmittel ohne Zusatz der Probe in der Apparatur zu vermessen. Ein derart korrigierter Datensatz ist an dieser Stelle für eine Präsentation (2D-Plot, Transiente Spektren) bereit und kann in weiteren Programmen graphisch aufbereitet werden (Abb. 2.4, **v**). Für die Quantifizierung der Reaktionskinetiken ist

²Zu diesem Zeitpunkt befindet sich die Probe im Grundzustand. (*ground state* - GS)

2.2 Der Prozess der Datenverarbeitung

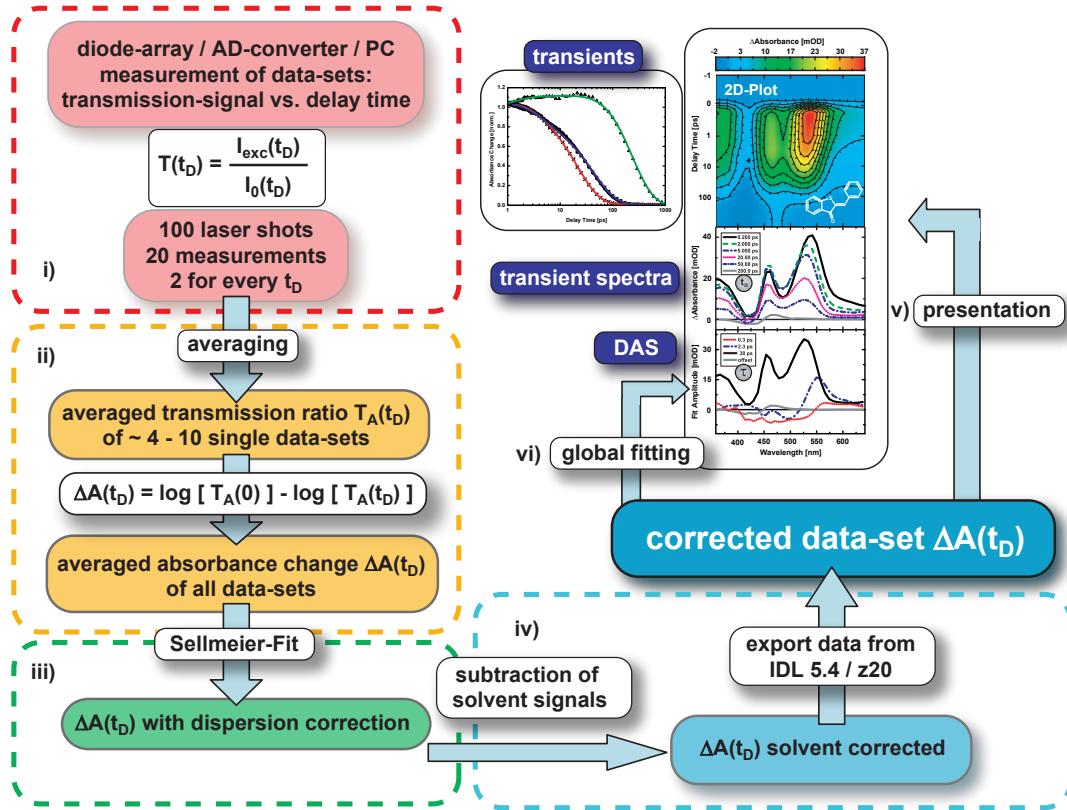


Abbildung 2.4: Flussdiagramm der Datenverarbeitung am Personal Computer, von der Messung bis zur Präsentation.

es notwendig, eine Fit-Funktion ΔA_{fit} an die korrigierten Messdaten anzupassen (Abb. 2.4, vi globaler Fit):

$$\Delta A_{fit}(\lambda_{pr}, t_D) = \sum_{i \geq 0} a_i(\lambda_{pr}) \cdot e^{-t_D/\tau_i} \quad (2.10)$$

Die Zeitaufösung des Experiments wird durch eine Faltung der Fitfunktion mit der Kreuzkorrelationsfunktion aus Pump- und Probeimpuls berücksichtigt. Für den Fitprozess an sich wird eine Kombination aus *least-square* Anpassung mit einem nichtlinearen Algorithmus nach Levenberg-Marquardt [Sat04a] verwendet. Dieser ermittelt nach einem Ratenmodell exponentielle Zeitkonstanten τ_i und die zugehörigen Amplitudenspektren $a_i(\lambda_{pr})$. Ohne Kenntnis der Probe bleibt die Anzahl der benötigten Zeitkonstanten unklar und muss durch mehrere Fitversuche mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen abgeschätzt werden. Weitere Auswertungsmethoden und eine mathematische Beschreibung können in [Sat03, Sat04a] gefunden werden.

2.3 Die Photochemie der Chromene

Neben Spiropyranen und Spirooxazinen sind Chromene eine weitere Familie organischer, photochromer Verbindungen, die eine perizyklische Isomerisierungsreaktion ausführen. Die thermodynamisch stabilere geschlossene Form der Chromene (engl. *closed form* - CF) besitzt nur im UV-Bereich eine signifikante Absorption, da diese isomere Form eine starke Verdrillung des Chromophors aufweist. Bei Chromenen wird nach Lichteinstrahlung eine Ringöffnungs- bzw. Ringschlussreaktion beobachtet, die mit einer sehr starken Änderung der UV/vis-Absorptionsspektren einher geht. Diese Eigenschaften wurden in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts von Becker und seinen Mitarbeitern entdeckt und in den folgenden Jahren auch an dem Molekül 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen (5,6DPBC) intensiv untersucht [Bec66, Kol67, Bec69, Tye70a, Tye70b, Kol70, Len86]. Die chemische Struktur von 5,6DPBC ist für die Isomere der unbelichteten geschlossenen Form und der durch UV-Licht erzeugten offenen Formen in *trans-cis* (tc) und *trans-trans* (tt) Geometrie in Abb. 2.5 dargestellt. Der Spiro-Kohlenstoff (C(2)) verhindert

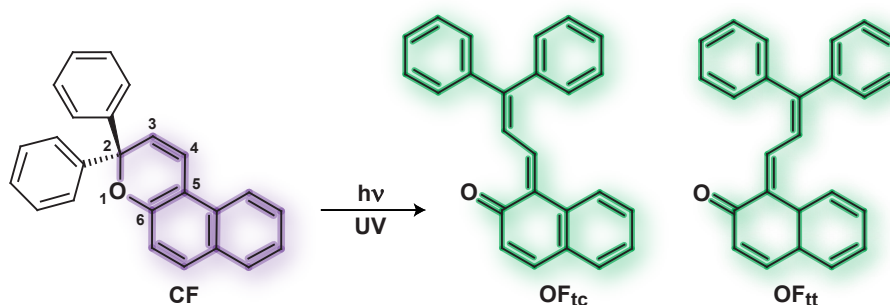


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Struktur des Chromen-Moleküls 5,6DPBC. Bereiche durchgehender Konjugation des π -Elektronen Systems sind violett bzw. grün hinterlegt. a) Geschlossene Form CF. b) Die durch UV-Belichtung erzeugten offenen Formen *trans-cis* OF_{tc} und *trans-trans* OF_{tt} .

eine durchgehende Konjugation des π -Elektronen Systems (Abb. 2.5, violett), wodurch die CF-Form der Chromene und Spiropyrane keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich aufweist. Bei den beiden offenen Formen hingegen erstreckt sich die Konjugation über das gesamte Molekül, das nun eine stärker planare Geometrie besitzt (Abb. 2.5, grün). Das UV/vis Absorptionsspektrum der CF-Form des Chromen Moleküls im Lösungsmittel Acetonitril ist in Abb. 2.6 in violett dargestellt. Im Wellenlängenbereich < 375 nm befinden sich Absorptionsbanden bei 250 nm, 310 nm und 350 nm, mit einer ausgeprägten vibronischen Struktur. Bei Wellenlängen > 375 nm ist, wie zu erwarten, keine Absorption festzustellen. Kontinuierliche UV-Belichtung der farblosen Lösung mit einem Bandpassfilter UG1 und einer Hg-Xe-Lampe (vgl. Kap. 3.5) führt zur Photoreaktion in die offenen Formen von 5,6DPBC. Die durch die Belichtung hervorgerufenen Absorptionsänderungen sind

2.3 Die Photochemie der Chromene

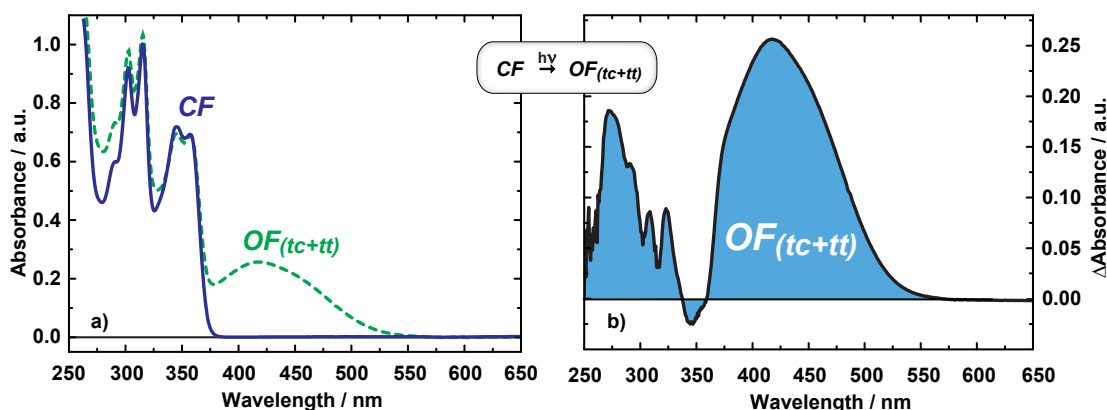


Abbildung 2.6: a) Stationäres UV/vis Absorptionsspektrum der geschlossenen Form (CF) und der beiden offenen Isomere OF_{tc} und OF_{tt} (grün unterbrochen) des Chromen Moleküls im Lösungsmittel Acetonitril (ACN). Die Absorption wurde am Absorptionsmaximum von CF (blau) auf einen Wert von 1 normiert. b) Differenz-Spektrum der beiden Isomere für die Belichtung von $CF \rightarrow OF_{(tc+tt)}$.

in Abb. 2.6b dargestellt. Die deutlichste Änderung zeigt sich im sichtbaren Spektralbereich. Dort entsteht bei 420 nm eine breite neue Absorptionsbande. Bei 340 nm ist ein leichtes Ausbleichen festzustellen, während im restlichen Detektionsbereich bis 250 nm die Absorption durch Bildung der ringoffenen Formen zunimmt. Durch Belichtungsexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen kam Ottavi zu dem Schluss, dass zuerst das offene trans-cis Isomer gebildet wird, anschliessend die trans-trans Form und dass beide Isomere ein sichtbares Absorptionsmaximum bei 422 nm besitzen [Ott98]. Die molare Extinktion hingegen sei im Lösungsmittel Methyl-Cyclohexan bei 422 nm für das OF_{tc} -Isomer mit $1.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ doppelt so groß wie die des OF_{tt} -Isomers [Ott98]. Die Barriere zwischen der geschlossenen Form und OF_{tc} wurde mit etwa 60 kJ mol^{-1} abgeschätzt. Der Versuch die Fluoreszenz des geschlossenen Chromen Moleküls zu beobachten, hat ergeben, dass bei Zimmertemperatur in flüssiger Phase keine Emission bei 5,6DPBC zu beobachten ist, was auf einen sehr kurzlebigen angeregten Zustand schließen lässt [Gör02b, Joc02]. Die für 5,6DPBC in verschiedenen Lösungsmitteln gefundenen photochemischen Reaktionsquantenausbeuten mit Werten zwischen 0.7 (in Dimethylformamid) und 0.9 (in Methylcyclohexan) zeigen eine hocheffiziente Produktbildung, die im Wesentlichen von der Polarität des Lösungsmittels unbeeinflusst ist [Gör02b]. Im Zeitbereich zwischen 20 ns und 1 s wurden keine Absorptionsänderungen beobachtet. Auch unter sauerstofffreien Bedingungen waren keine Unterschiede zur sauerstoffgesättigten Lösung zu erkennen, weshalb ein Triplettzustand als Precursor für die offenen Formen unwahrscheinlich ist [Gör02b]. Bei dem Molekül 5,6-Dimethylbenzo-Chromen (5,6DMBC) wurde festgestellt, dass eine Erholung der schwingungsangeregten Zustände in ständiger Konkurrenz zur photochemischen

2 Grundlagen

Produktbildung steht, da beide Prozesse im Zeitbereich weniger ps stattfinden. Dies führt zu einer ausgeprägten Abhängigkeit der Fluoreszenz- und Reaktionsquantenausbeute von der Anregungswellenlänge, die von Becker an 5,6DMBC bei 80 K im Lösungsmittel 3-Methylpentan beobachtet wurde [Bec05]. Bei 5,6DPBC wurde festgestellt, dass die Reaktionsquantenausbeute Φ_{PC} am höchsten ist, wenn in höhere vibronische Niveaus des S_1 Zustandes angeregt wird und eine Reduktion von Φ_{PC} um 30 – 40% eintritt bei Anregung in den Schwingungsgrundzustand des S_3 [Gen04]. Der Prozess der Ringöffnung des Chromen Moleküls wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Es gibt zahlreiche Erklärungsansätze, aber es ist noch nicht gelungen, ein Reaktionsmodell zweifelsfrei zu bestätigen oder die anderen auszuschließen.

2.3.1 Vermuteter Mechanismus der Ringöffnungsreaktion von Naphtopyranen

Der Reaktionsmechanismus der photoinduzierten Isomerisierung wurde durch hochzeit aufgelöste Absorptionmessungen im UV und sichtbaren Spektralbereich untersucht. Im Folgenden werden die in der Literatur diskutierten Reaktionsmodelle vorgestellt und gezeigt in welchen Punkten sie sich unterscheiden.

Aubard schlägt ein Modell vor in dem aus dem elektronisch angeregten Zustand mit der Zeitkonstante τ_1 durch eine konische Durchschneidung³ (engl. *conical intersection* - CI) ein cisoider offener Zwischenzustand gebildet wird, der mit τ_2 weiter in das Photoprodukt OF_{tc} zerfällt (Abb. 2.7a) [Aub00]. Danach stellt sich mit τ_3 ein thermisches Gleichgewicht zwischen OF_{tc} und OF_{tt} ein. Von Gentili wurde der zeitliche Verlauf der Photoreaktion von 5,6DPBC in den unpolaren Lösungsmitteln n-Heptan und 3-Methylpentan bei den Anregungswellenlängen $\lambda_{exc.} = 267$ nm und $\lambda_{exc.} = 340$ nm untersucht. Die Kinetik weiterer Chromen-Verbindungen (2,2-spiro-adamantyl-7,8-benzo(2H)chromene bzw. 2,2-diphenyl(2H)chromene) wurde ebenfalls aufgeklärt, mit dem Ergebnis, dass diese viele Gemeinsamkeiten aufweisen und somit in einem gemeinsamen Reaktionsschema zusammenfasst werden können das in Abb. 2.7a dargestellt ist [Gen04]. Von einem UV-Photon wird das Chromen-Molekül direkt in den Franck-Condon-Zustand angeregt. Im Rahmen dieses Modells zeichnet sich der elektronisch angeregte Zustand, mit einem postulierten zwitterionischen oder biradikalen-Charakter durch eine breite und strukturlose Absorption aus, die für die meisten Chromene innerhalb ~ 1 ps zerfällt (Bildung des Grundzustandes). Im transienten Absorptionssignal ist der Zerfall der ESA bzw. die Erzeugung des offenen Isomers durch einen schnellen Zerfall der induzierten Absorption bei Detektionswellenlängen > 500 nm und eine langsamere

³Konische Durchschneidungen (engl. *conical intersection* - CI) sind kritische Bereiche auf dem Reaktionsweg. Sie bezeichnen Punkte der Entartung zwischen zwei oder mehr Potentiallandschaften und begünstigen einen ultraschnellen strahlungslosen Übergang.

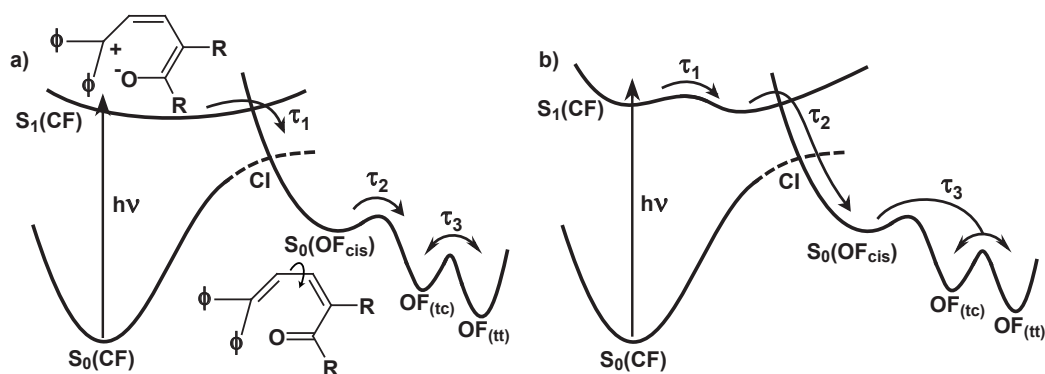


Abbildung 2.7: a) Schematische Darstellung des Reaktionsweges der Photoisomerisierung $CF \rightarrow OF_{tc}, OF_{tt}$ nach Aubard, der einen offenen cisoiden Zwischenzustand $S_0(OFCis)$ postuliert [Aub00, Gen04, Moi08]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die unmittelbar an der Reaktion beteiligten Bereiche des Chromen-Moleküls gezeigt. ϕ bezeichnet die nicht mit eingezeichneten Phenyl-Gruppen. b) Schematischer Reaktionsweg unter Annahme einer flachen Barriere im elektronisch angeregten Zustand gemäß Moine [Moi08].

Zunahme bei kurzen Wellenlängen, besonders im Bereich um 420 nm zu erkennen. Diese extrem schnell gebildete, stark schwingungsangeregte offene Form ist aufgrund sterischer Wechselwirkung zwischen der Carbonyl-Gruppe und den Substituenten an der 2-Position nicht planar. Auf der Zeitskala einiger Pikosekunden relaxiert dieser Übergangszustand in das Produkt OF_{tc} , indem das Molekül eine Drehung um die C(3)-C(4) Einfachbindung ausführt (Abb. 2.7a). Speziell im Falle von substituierten Chromenen wird davon ausgegangen, dass die Potentialfläche des angeregten Zustandes komplexer ist als in Abb. 2.7a gezeigt und eine (flache) Barriere zur Übergangsregion besitzt (Abb. 2.7b) [Moi08]. Ein anderer in Abb. 2.8 gezeigter Erklärungsansatz beschreibt eine Verzweigung im angeregten Zustand. Entprechend dieser Hypothese wird die Bindung zwischen dem Sauerstoff- und dem C(2)-Atom direkt nach UV-Anregung gebrochen und das System läuft auf der Potentialfläche entweder zu dem angeregten Zwischenzustand OF_{tc}^* oder OF_{tt}^* , von wo aus das Molekül in den jeweiligen Grundzustand zerfällt (Abb. 2.8 rote Pfeile) [Gör02a]. Die Produktgrundzustände sind jeweils durch eine Barriere von der geschlossenen Form CF getrennt. Die Barriere zwischen OF_{tc} und CF mit einer Höhe⁴ von 76-79 kJmol^{-1} kann bei Raumtemperatur überwunden werden. Dies führt zu einer thermischen Umwandlung mit einer Zeitkonstante im Bereich von 10 s zurück in die farblose Ausgangsform [Gör02a]. Das OF_{tt} Isomer hingegen ist thermisch stabil. Durch optische Anregung der, nach der ersten Belichtung erzeugten, trans-trans offenen Form bei $\lambda_{exc} > 400 \text{ nm}$ und unter Berücksichtigung der thermischen Umwandlung von OF_{tc} nach CF kann eine Abnahme der Absorp-

⁴Die Barrierenhöhe wurde für die Lösungsmittel Methylcyclohexan (76), Toluol, Dimethylformamid und Acetonitril (77) und Ethanol (79 kJmol^{-1}) bestimmt.

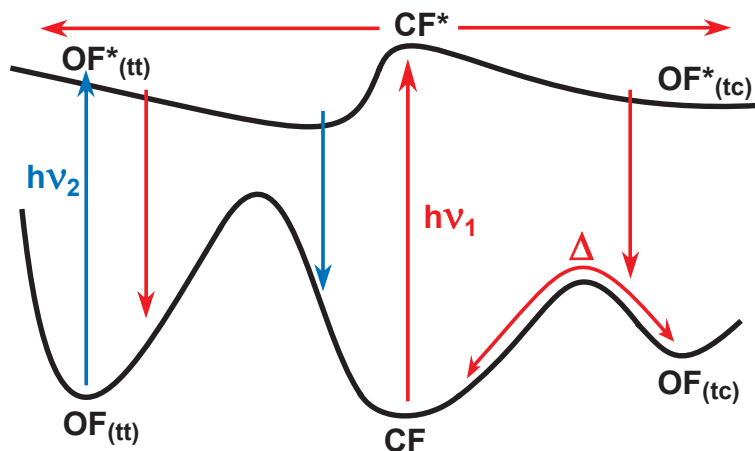


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Reaktionsweges der Photoisomerisierung $CF \rightarrow OF_{tc}, OF_{tt}$ nach Görner, dessen Modell eine Ringöffnung im angeregten elektronischen Zustand, sowie eine anschließende Relaxation in die unterschiedlichen Photoprodukte beschreibt [Gör02a]. In rot ist der Verlauf nach der ersten Photoanregung gezeigt, in blau die sekundäre Photochemie nach Anregung des erzeugten Produktmoleküls OF_{tt} .

tion der offenen Form und eine Rückkehr in den geschlossenen Ausgangszustand beobachtet werden, was dem Prozess $OF_{tt} \xrightarrow{h\nu_2} CF$ zugeordnet wird. Der Verlauf der Potentialfläche von CF^* nach OF_{tt}^* muss sehr steil abfallen, weil sonst die Quantenausbeute für die Rückbelichtung $OF_{tt} \xrightarrow{h\nu_2} CF$ verschwindend klein wäre (vgl. Abb. 2.8 blaue Pfeile).

2.3.2 Theoretische Betrachtung der Ringöffnungsreaktion

Mit quantenchemischen Methoden wurden an Modellsystemen - wie Pyran oder Chromen - für die Ringöffnungsreaktion wichtige Parameter untersucht. Dazu gehören beispielsweise die Energie und Oszillatorenstärke des niedrigsten angeregten Zustandes von geschlossener und offener Form und die Modellierung der potentiellen Energie entlang der Reaktionskoordinate.

Durch eine geometrische Optimierung des Grundzustandes von Chromen kann kein stabiles offenes cisoides Isomer (vgl. Abb. 2.7 $S_0(OF_{cis})$) gefunden werden [Zer84]. In der Umgebung der Geometrie des Bindungsbruches gibt es keine Anzeichen für ein Minimum, was klar im Widerspruch zu den in Abb. 2.7 vorgeschlagenen Modellen steht. Wie schon im Experiment beobachtet, bestätigen die Rechnungen eine niedrigere Barriere für die Umwandlung von OF_{tc} nach CF im Vergleich zu OF_{tt} nach CF . Des Weiteren werden für das offene trans-cis und trans-trans Isomer sehr ähnliche Übergangsenergien vom Grund- in den ersten angeregten Zustand gefunden, wodurch eine Unterscheidung anhand des UV-vis Absorptionsspektrums nur schwer möglich ist [Zer84]. Eine weitere interessante Erkenntnis ist, dass durch

2.4 Die Photochemie von Hemithioindigo

Substitution am Chromen energetisch tief liegende angeregte Zustände teilweise auf den Substituenten lokalisiert sind und damit eine Barriere auf der Potentiallandschaft entsteht, welche die Bildung des Photoprodukts behindert [Zer84].

In einer späteren Studie wird bei Berechnungen an Pyran, Nitrochromen und Spiropyran eine zweistufige Photoreaktion gefunden [Day95]. Bei Verwendung des Theorie-Levels Hartree-Fock/6-31G(d) und mit MP2 Korrektur ergibt sich ein erster ratenbestimmender Schritt über eine Barriere von ca. 22 kcal mol⁻¹ in einen cisoiden Zwischenzustand und im zweiten Schritt das Photoprodukt OF_{tc}. Auf der Stufe von MNDO Rechnungen hingegen führt die Photoreaktion ohne Zwischenzustand in das Produkt OF_{tc}.

Die starke Abhängigkeit der Photoreaktion von 2-H-Chromen von der Anregung in bestimmte vibronische Zustände wird von Migani et al. mit ab initio Rechenmethoden (CASPT2//CASSCF) untersucht [Mig05]. Die Erholung aus dem Franck-Condon (FC) Bereich erfolgt über eine Streckschwingung des π -Systems zusammen mit einer Ringschwingung aus der Ebene heraus (ähnlich einer Welle), die zu einer konischen Durchschneidung zwischen S₁ und S₀ führt und den Bindungsbruch zwischen C(2)-O(1) einleitet. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von dem Schwingungszustand, in den angeregt wird, rührt daher, dass niederfrequente Moden eine wesentlich größere Projektion auf die reaktive Ring-Schwingung aus der Ebene heraus besitzen und hochfrequente Moden meist der nichtreaktiven initialen Streckschwingung entsprechen [Mig05]. Das berechnete Profil des minimalen Energiepfades verläuft im angeregten und im Grundzustand sehr flach entlang der Reaktionskoordinate bis zu dem Punkt des Bindungsbruches und der konischen Durchschneidung. Die Berechnungen stehen im Widerspruch zu dem in Abb. 2.8 gezeigten Modell und der in Abb. 2.7a angedeuteten ringoffenen Form im angeregten Zustand, die unmittelbar nach Photoanregung gebildet werden soll.

2.4 Die Photochemie von Hemithioindigo

Hemithioindigo (HTI) ist ein photochromer Stoff, der zur einen Hälfte aus einem halben Thioindigo- und zur anderen Hälfte aus einem halben Stilbenmolekül besteht (Abb. 2.9). In der unbelichteten Form liegt HTI als Z- (zusammen) Isomer vor und kann durch Belichtung bei 400 nm in das E- (entgegen) Isomer umgewandelt werden, indem das Molekül eine Rotation um die zentrale Doppelbindung ausführt. Am Beispiel einer hemithioindigobasierten ω -Aminosäure in Methanol wurde in der Dissertation von T. Cordes ein kinetisches Modell für die Isomerisierungsreaktion Z \rightarrow E und E \rightarrow Z entwickelt [Cor08a]. Das Modell wurde auf der Grundlage von transienten Absorptionmessungen im UV/vis und IR Spektralbereich und zeitaufgelösten Emissionsexperimenten entwickelt [Cor07]. Durch einen Vergleich von berechneten Fluoreszenzspektren der Zwischenzustände der Photoreaktion für ein sequenzielles, ein verzweigtes und ein kombiniertes Reaktionsmodell

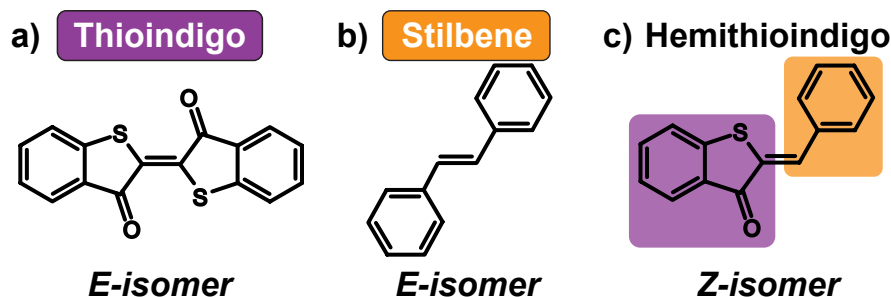


Abbildung 2.9: Struktur des E-Isomers a) des Farbstoffes Thioindigo, b) Stilben und c) des Z-Isomers von Hemithioindigo (HTI).

ergab sich das in Abb. 2.10 gezeigte Modell für die HTI-Isomerisierung. Mittels einer Untersuchung der Abhängigkeit der Photoreaktion von Temperatur und Substitution an unterschiedlichen Molekülteilen (Thioindigo- bzw. Stilbenseite) konnten Barrieren im angeregten Zustand gefunden werden. Die Höhe dieser Barrieren hat einen signifikanten Einfluss darauf mit welcher Rate das angeregte HTI-Isomer eine kritische Geometrie erreicht und durch eine konische Durchschneidung in den Grundzustand von Produkt oder Edukt gelangt.

Z → E Isomerisierung von HTI

Das Z-Isomer wird durch Absorption eines UV-Photons ($\lambda_{exc.} \leq 400$ nm) in den Franck-Condon (FC) Bereich eines elektronisch angeregten Zustandes mit großer Oszillatorstärke angeregt (Abb. 2.10). Die Erzeugung dieses energiereichen Zustandes verändert das Dipolmoment und führt zu dynamischen Solvatationsprozessen, die unter Inversion der Bindungsalternanz innerhalb von $\tau(Z/E)_0$ in einen relaxierten Zustand RS führen (Abb. 2.10). Der RS wird bereits in einem Zeitbereich von < 1 ps erreicht. Fluoreszenzmessungen deuten darauf hin [Cor07], dass sich seine Struktur kaum von der am Franck-Condon-Punkt unterscheidet. Beide Beobachtungen lassen auf eine planare Struktur schliessen. Es ist nicht auszuschließen, dass geringe Anteile der Population ($< 10\%$) direkt vom FC in den CTC-Zustand (engl. *charge transfer character* - CTC) übergehen (Abb. 2.10, grauer Pfeil). Dieser Vorgang führt innerhalb von τ_0 zu einer Verschiebung der Emission in den längerwelligen Spektralbereich (Abb. 2.10, $\lambda_{Fl}(\tau_0) \rightarrow \lambda_{Fl}(\tau_1)$). Die Überschussenergie im RS-Zustand ist immer noch ausreichend, um im angeregten Zustand strukturelle Änderungen vollziehen zu können. Innerhalb eines Zeitbereiches $\tau(Z/E)_1$ von wenigen Pikosekunden vollzieht das HTI-Molekül eine merkliche strukturelle Änderung, die mit einem deutlichen Verlust an Fluoreszenzintensität einhergeht [Cor07]. Das Molekül befindet sich daraufhin im Zustand CTC (Abb. 2.10). Die damit verbundenen spektralen Veränderungen lassen auf einen Zustand mit Ladungstrennungscharakter schliessen, können aber auch durch eine Verdrillung um die zentrale

E → Z Isomerisierung von HTI

Der experimentelle Befund zeigt, dass durch Photoanregung im sichtbaren Spektralbereich ($\lambda_{exc.} \leq 490$ nm) in einem vertikalen Übergang die Franck-Condon Region des elektronisch angeregten Zustandes bevölkert wird (Abb. 2.10) [Cor08a]. Die anschließende Photoreaktion kann durch zwei Prozesse mit den Zeitkonstanten $\tau(Z/E)_0 \approx 1$ ps und $\tau(Z/E)_1 \approx 7$ ps beschrieben werden (Abb. 2.10) [Cor08a]. In einem ersten Schritt wird der FC-Zustand mit $\tau(Z/E)_0$ verlassen. Dies hat noch keine nennenswerte Änderung der spektralen Signatur zur Folge, bzw. weist schwer zu deutende spektrale Änderungen auf. Im nächsten Schritt ist zu vermuten, dass die Relaxation des FC-Zustandes und die Ausbildung eines verdrehten Zustandes (engl. twisted state) TS sich in nur einer beobachtbaren Zeitkonstante äußern (Abb. 2.10). Der Charakter des TS kann als ähnlich zu dem des CTC-Zustandes angenommen werden, jedoch erlauben die spektralen Eigenschaften der Absorption mit der Zeitkonstante $\tau(Z/E)_0$ keine genauere Deutung [Cor08a]. $\tau(Z/E)_1$ hingegen ist mit der größten Amplitude verknüpft [Cor08a] und stellt mit dem vollständigen Zerfall der induzierten Absorption den Übergang aus dem TS- in den Grundzustand dar (Abb. 2.10). Wieder ist der verdrillte Zustand durch eine Barriere und eine Übergangsregion P*-CoI von dem Grundzustand getrennt (Abb. 2.10). Dass die Barriere niedriger als im Fall der Z→E-Isomerisierung ist, zeigt sich an der schnelleren Reaktionszeit von $\tau(E/Z)_1 \approx 7$ ps im Vergleich zu $\tau(Z/E)_2 \approx 30$ ps.

Substituenteneinfluss

Eine chemische Substitution im Stilbenteil des HTI Moleküls führt im Lösungsmittel Dichlormethan zu deutlichen Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit. Substituenten mit Elektronen-Donor Eigenschaften (EDG - *electron donor group*) in para-Position zur zentralen Doppelbindung führen zu einer signifikanten Beschleunigung der Photoreaktion, während Elektronen-Akzeptor Substituenten (EWG - *electron withdrawing group*) an dieser Stelle die Reaktion stark verlangsamen [Cor08b, Cor08a]. Dabei hat sich gezeigt, dass der Franck-Condon (FC) Bereich unpolar ist und weder Substitution noch Variation des Lösungsmittels zu einer deutlichen systematischen Beeinflussung der Absorptionseigenschaften führt [Cor08a]. Der Einfluss der Substitution wird an den geänderten Fluoreszenzeigenschaften und der Lebensdauer des CTC Zustandes sichtbar⁷. Im Fall einer EDG Substitution am Thioingoteil des HTI bzw. EWG Substitution auf der Stilbenseite kommt es zu einer energetischen Anhebung des Übergangszustandes P*, damit geht auch eine Erhöhung der Barriere in die Übergangsregion einher, was zu längeren $\tau(Z/E)_2$ führt (vgl. Abb. 2.11, rot). Umgekehrt führt eine Substitution mit EWG im Thioindigoteil bzw. EDG im Stilbenteil zu einer hypsochromen Verschiebung der Fluoreszenz und einer geringeren Fluoreszenzquantenausbeute. Dabei wird der CTC Zustand energetisch angehoben und der P*-Zustand abgesenkt, wodurch die Höhe

⁷Die geringe Emission aus dem TS Zustand konnte nicht bestimmt werden; man geht von einer analogen Beeinflussung aus [Cor08a].

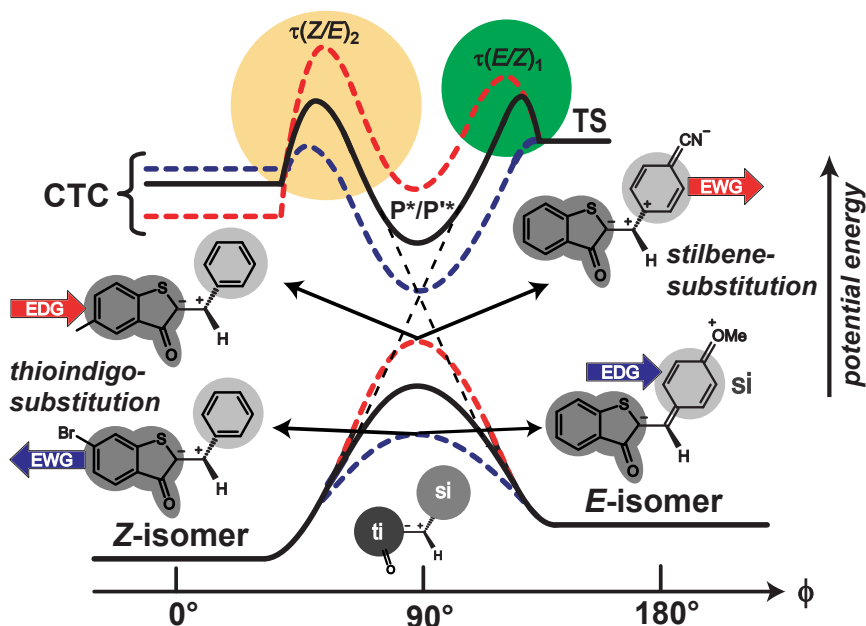


Abbildung 2.11: Das von Cordes vorgeschlagene Modell der photochemischen Isomerisierung von HTI. Die blau bzw. rot gestrichelten Linien deuten die Beeinflussung der Potentialflächen im angeregten Zustand und im Grundzustand durch die Substitution an. Daneben sind wichtige Strukturen des P*-Zustandes gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein P*-Zustand abgebildet. Die Abbildung wurde unverändert aus [Cor08a] entnommen.

der Barriere in die Übergangsregion und damit auch $\tau(Z/E)_2$ abnimmt (Abb. 2.11, blau). Die Natur des P*-Zustandes kommt einem Zwitterion nahe. Eine Wechselwirkung der Substituenten mit den jeweiligen Teilladungen führt zu einer Verschiebung der energetischen Position. Die Existenz einer Barriere im angeregten elektronischen Zustand wurde durch zeitaufgelöste Absorptionmessungen bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen [Lip07]. Diese Betrachtungen beschränken sich auf das Lösungsmittel Dichlormethan und stark polare Substituenten. Es ist unklar ob sich das daraus abgeleitete Reaktionsmodell universell auf HTI-basierte Photoschalter in beliebigen Lösungsmitteln übertragen lässt.

2.4.1 Die Reaktionskoordinaten von HTI

Nenov et al. haben in einer Studie mittels moderner quantenchemischer Berechnungsmethoden die für die Z/E-Isomerisierung (und die Rückreaktion) maßgeblichen Reaktionskoordinaten bestimmt [Nen10]. Die Konsequenzen, die sich aus diesem Modell ergeben, werden zusammen mit zeitaufgelösten Experimenten an unsubstituiertem HTI in einer unpolaren Lösungsumgebung diskutiert (vgl. Kap. 5). Es werden drei reaktive Koordinaten vorgestellt, mit denen die Relaxation aus der Franck-Condon Region in energetisch zugängliche Bereiche der Entar-

2 Grundlagen

tung auf der potentiellen Energielandschaft beschrieben wird (Abb. 2.12). Dabei ist die Torsion entlang der zentralen Doppelbindung die Hauptreaktionskoordinate, bei der sich der Hemistilbenteil aus der Ebene heraus dreht im Vergleich zur Referenzlage (Abb. 2.12a, 0° Torsion). In Abb. 2.12 wird die Gleichgewichtss-

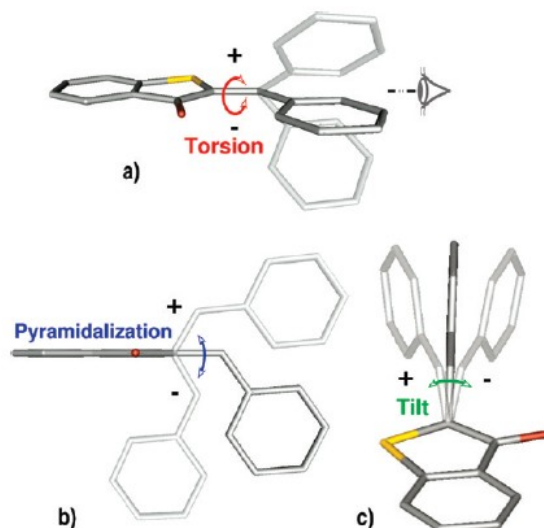


Abbildung 2.12: Die von Nenov vorgeschlagenen Reaktionskoordinaten der HTI Z/E-Isomerisierung: a) Torsion, b) Pyramidalisierung und c) Tilt. Abbildung unverändert entnommen aus [Nen10].

struktur des Grundzustandes von Z-HTI als Referenzgeometrie verwendet. Eine Torsion im Uhrzeigersinn besitzt ein positives Vorzeichen und beschreibt den Weg vom Z- in das E-Isomer und eine Torsion mit negativem Vorzeichen die Rückrichtung E \rightarrow Z. Als Pyramidalisierung wird die Biegebewegung von Hemistilben aus der (Thioindigo-)Ebene heraus, bei einem Torsionswinkel von 90° , beschrieben (Abb. 2.12b). Bei 0° Pyramidalisierung befindet sich das Kohlenstoffatom, welches den Thioindigo- mit dem Hemistilbenteil verbindet, in der Thioindigo-Ebene. Der Tilt, die dritte Reaktionskoordinate, beschreibt den Grad der Verkippung von Hemistilben entweder in Richtung des Schwefel Atoms (positiver Tilt) oder in Richtung der Carbonylgruppe (negativer Tilt). Die Tilt-Koordinate ist nur bei einer Torsion von 90° relevant.

Konische Durchschnitte (engl. *conical intersection* - CI) sind kritische Bereiche auf dem Reaktionsweg. Sie bezeichnen Punkte der Entartung zwischen zwei oder mehr Potentiallandschaften und begünstigen einen ultraschnellen strahlungslosen Übergang. Auf eine genaue Beschreibung der Struktur der gefundenen kritischen Geometrien in Punkten der Entartung auf der potentiellen Energielandschaft wird an dieser Stelle verzichtet. Diese Informationen sind mit den in der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Methoden nicht direkt zugänglich und können daher nicht zur Überprüfung herangezogen werden. Eine ausführliche Be-

schreibung des Reaktionsweges von HTI ist für beide Isomerisierungsrichtungen zusammen mit den Reaktionskoordinaten, die in die Übergangsbereiche in den Grundzustand führen, in der Arbeit von Nenov zu finden [Nen10].

2.4.2 Eine alternative Deutung

Der Reaktionsweg von HTI wurde auch mit anderen quantenchemischen Berechnungsmethoden (zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie TDDFT) untersucht [Plö09]. Die Ergebnisse werden zusammen mit den experimentellen Resultaten [Cor08c] interpretiert, wobei die Autoren eine alternative Deutung der Zeitkonstanten vorschlagen:

Die Population des ersten elektronisch angeregten Zustandes relaxiere sehr schnell aus dem Franck-Condon (FC) Bereich in eine Gleichgewichtsstruktur des angeregten Z-Isomers (RS). Nur ein geringer Anteil dieser Population besitze genug Energie und überwinde rasch (2.3 ps) die Barriere zur konischen Durchschneidung und isomerisiere in den Grundzustand der E-Form des HTI. In diesem Modell bleibt der Großteil in dem Minimum der Z-Form im angeregten Zustand gefangen und zerfällt mit 38 ps über Fluoreszenz gemäß Kashas Regel zurück in den Ausgangszustand, das Z-Isomer. Der Einfluss des Lösungsmittels wird als vernachlässigbar beurteilt.

Sollten in der zeitaufgelösten Fluoreszenz bei der Z→E-Isomerisierung zwei Zerfallszeiten mit unterschiedlichen Amplituden zu beobachten sein; ein erster schneller Zerfall im Bereich weniger Pikosekunden und ein weiterer im Bereich 50 ps mit einer deutlich größeren Amplitude, so wäre das eine Stütze dieser Deutung.

2.5 Parametervariationen

Eine chemische Reaktion kann deutlich von den speziellen Bedingungen abhängen, die von der Umgebung vorgegeben sind. Diese Bedingungen unterscheiden sich drastisch je nachdem, ob eine Reaktion an isolierten Molekülen in der Gasphase, an solvatisierten Teilchen in einer Lösung oder in einem fixen Teilchenverband eines Festkörpers untersucht wird. Dabei werden neben dem Reaktionsmechanismus an sich und der Reaktionsgeschwindigkeit auch Intermediate und entstehende Produkte beeinflusst. Mit spektroskopischen Methoden ist es möglich diesen Einfluss systematisch zu beobachten und dadurch ein erweitertes Verständnis einer Reaktion zu erlangen.

Die Hauptursachen für den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf eine chemische Reaktion können auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Einerseits auf die elektromagnetische Wechselwirkung von Lösungsmittelmolekülen untereinander und mit der gelösten Probe, andererseits auf Van-der-Waals Wechselwirkungen. Somit lässt sich folgende Unterscheidung bei Lösungsmittelparametern treffen:

- **Unterschiedliche Polarität des Lösungsmittels**

Eine wichtige Eigenschaft von Lösungsmittelmolekülen ist das elektrische Dipolmoment. Bei einem großen elektrischen Dipolmoment spricht man von einem polaren Lösungsmittel, bei einem kleinen oder verschwindenden Dipolmoment von einem unpolaren Lösungsmittel. Moleküle, die nur aus Atomen sehr ähnlicher Elektronegativität (EN) bestehen, wie beispielsweise Alkane (Wasserstoff: EN = 2.1, Kohlenstoff: EN = 2.5) sind unpolar, da sie kein nennenswertes Dipolmoment besitzen. Die Moleküle polarer Lösungsmittel weisen Heteroatome mit deutlich unterschiedlicher Elektronegativität auf, wie dies zum Beispiel bei Dimethylsulfoxid oder Dichlormethan der Fall ist [Mur93, Lid95]. Die Eigenschaft eines polaren Lösungsmittels (z.B. Methanol) neben einem großen Dipolmoment auch Protonen anzubieten, die für Wasserstoffbrückenbindungen verfügbar sind, wird als Protizität bezeichnet. Die, verglichen mit Van-der-Waals Anziehung, extrem starken Wasserstoffbrücken können einen bedeutenden Einfluss auf Reaktionen haben.

- **Unterschiedliche Viskosität des Lösungsmittels**

Die Viskosität beschreibt den Effekt der inneren Reibung eines Mediums, welche aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen entsteht. Ein flüssiges Medium, das sich durch starke innere Anziehungskräfte auszeichnet, besitzt eine größere Viskosität (höhere Zähigkeit) als ein sehr fluides Lösungsmittel mit schwachen Anziehungskräften (geringere Zähigkeit). In erster Näherung kann der Einfluss der Zähigkeit des Lösungsmittels auf eine chemische Reaktion durch die dynamische Viskosität gut wiedergegeben werden. Die mit η bezeichnete dynamische Viskosität wird als Proportionalitätskonstante einer Kraft definiert, die nötig ist, um zwei parallele Flächen in einem bestimmten von der Flüssigkeit ausgefüllten Abstand, mit einer definierten Geschwindigkeit v zueinander zu verschieben [Atk01]. Die dynamische Viskosität wird in der Einheit mPa s angegeben. Bei 20°C besitzt Wasser eine Viskosität von $\eta = 1$ mPa s.

3 Experimentelle Methoden

Beginnend in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden die grundlegenden Techniken zur Erzeugung kurzer Lichtimpulse etabliert, wobei hier der Laser und die passive Modenkopplung die wichtigsten Entwicklungen darstellen. Farbstoffbasierte Lasersysteme ermöglichten es schon Anfang der 80er Jahre, Impulse mit einer Dauer < 100 fs zu erzeugen [For81]. Der Einsatz von Ti:Saphir (Titan dotierter Saphir) als aktives Lasermedium stellt bei dem Bestreben immer kürzere Impulsdauern zu erreichen, eine der wichtigsten Errungenschaften der jüngsten Zeit dar [Squ91, Spi95]. Ti:Saphir weist dank seiner breiten Fluoreszenz (hohe Bandbreite) und seiner hohen Zerstörschwelle ideale Voraussetzungen für den Bau eines Kurzpulslasers auf. Dies erlaubt es auch bei kurzen Impulsdauern und den damit verbundenen Intensitäten, hohe Impulsenergien zu erzeugen.

Die Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse für die zeitaufgelösten Messungen wird am Beispiel eines auf Ti:Saphir basierenden kommerziellen Lasersystems der Firma "Spectra Physics" vorgestellt. Eine genaue Beschreibung des Experiments und des Aufbaus findet sich in den Referenzen [Els08, Hub02, Lut01, Spö01]. Im Folgenden wird der im Rahmen dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau eines zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Spektrometers erläutert. Der Beschreibung des Experiments folgen Einzelheiten zur Präparation der jeweiligen Proben, sowie die Charakterisierung der Substanzen durch stationäre Spektroskopie.

3.1 Das Lasersystem

Der Oszillator

Den Ausgangspunkt fast jedes modernen Versuchsaufbaus zur Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse bildet ein auf Ti:Saphir basierender Laser-Oszillator. Der optische Resonator besteht aus hochreflektierenden Spiegeln, einem teildurchlässigen Auskoppelspiegel (engl. output coupler - OC) und Ti:Saphir als aktivem Lasermedium. Ein diodengepumpter, frequenzverdoppelter Festkörperlaser ("Spectra Physics Millennia Pro 5sJ") erzeugt im Ti:Saphir Kristall die für Lasertätigkeit notwendige Besetzungsinversion. Eine Zusammenstellung der technischen Daten findet sich in Abb. 3.1. Im sogenannten Dauerstrichmodus (engl. continuous wave - cw), in dem der Laser monochromatische Strahlung bei ca. 790 nm emittiert, wird ein Teil der durch stimulierte Emission erzeugten Photonen über den OC ausgekoppelt. Der Laser-Übergang findet bei Ti:Saphir zwischen zahlreichen Schwingungsniveaus

3 Experimentelle Methoden

unterschiedlicher elektronischer Anregungszustände statt, wobei die betreffenden Laserniveaus nicht diskret, sondern inhomogen verbreitert sind. In keinem anderen Lasermedium kann Lichtverstärkung und Lasertätigkeit über einen so breiten Spektralbereich erzielt werden wie in Ti:Saphir. Zur Erzeugung kurzer Pulse müssen die verschiedenen Wellenlängen bzw. longitudinalen Moden miteinander im Gleichtakt schwingen (Modenkopplung). Mit zunehmender Anzahl gekoppelter Moden nimmt dabei die Impulsdauer ab. Eine sehr verbreitete Technik zur passiven Modenkopplung nutzt die Ausbildung einer sogenannten Kerr-Linse (engl. *Kerr-Lens Modelocking* - KLM [Spe91, Hub02]). Dabei induziert das intensive Laserbündel beim Durchgang durch das aktive Medium eine intensitätsabhängige Änderung des Brechungsindex. Geht man bei diesem Vorgang von einem gaußför-

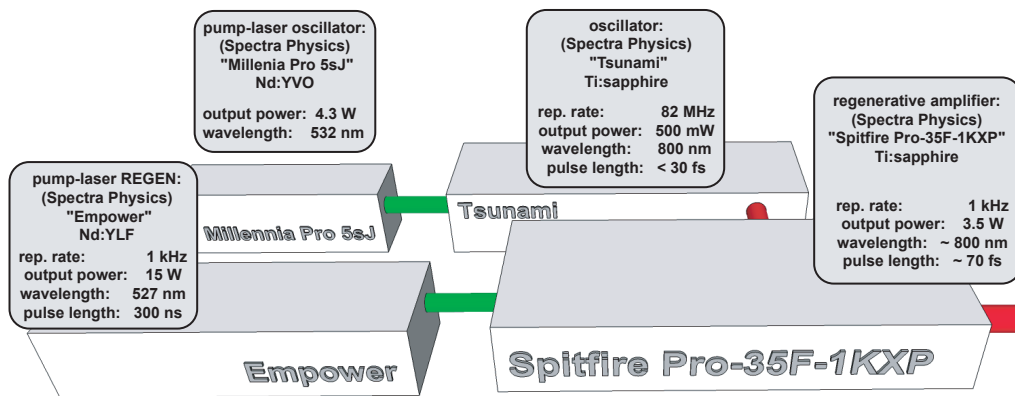


Abbildung 3.1: Technische Daten und schematische Darstellung des in der Arbeit zur Impulserzeugung eingesetzten regenerativen Verstärkers und seiner einzelnen Komponenten.

migen Bündel aus, resultiert dies in einem radialen Brechungsindexprofil, wodurch der Strahl wie durch eine Sammellinse fokussiert wird; man spricht von Selbstfokussierung. Um den Effekt zur Erzeugung kurzer Impulse bzw. zur spektralen Modenkopplung zu nutzen, wird der Resonator so gebaut, dass eine hohe Güte des Resonators nur bei Ausbildung einer Kerr-Linse entstehen kann. Diese tritt wiederum nur bei hohen Intensitäten auf. Dadurch wird das Maximum eines bereits im Resonator umlaufenden Impulses gegenüber seinen Flanken verstärkt und der Lichtimpuls zunehmend verkürzt. Aufbauend auf dem Prinzip der selbsterregenden Schwingung und Impulsverkürzung ist es möglich, Impulse mit Zeitdauern von weniger als 10 fs zu erzeugen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Resonator eine Modenkopplung erreicht werden muss. In diesem Fall läuft ein ultrakurzer Impuls um, von dem bei jedem Umlauf ein Teil ausgekoppelt werden kann. Der Ti:Sa fs-Oszillator "Tsunami" der Firma *Spectra Physics* liefert einen Impulszug aus kurzen Lichtimpulsen mit einer Zentralwellenlänge bei 790 nm (Abb. 3.1), mit einer Bandbreite von ca.

45 nm und mit einer zeitlichen Dauer von ca. 30 fs [SP]. Die Resonatorlänge legt die Repetitionsrate auf 82 MHz fest.

Der regenerative Verstärker (REGEN)

Die Energie der einzelnen Impulse des Oszillators ist im Allgemeinen nicht ausreichend hoch für die Durchführung eines zeitaufgelösten Pump-Probe-Experiments mit abstimmbaren Lichtimpulsen und der dabei benötigten nichtlinearen Prozesse. Daher ist es notwendig, die Impulse zu verstärken. Zunächst werden aus dem Impulszug des Oszillators mittels einer Pockelszelle einzelne Impulse ausgewählt, welche im Resonator verstärkt werden sollen. Diese werden in einem Gitterexpander (Abb. 3.2) zeitlich um etwa vier Größenordnungen auf einige 100 ps gestreckt. Dadurch ist gewährleistet, dass die Intensität der im Resonator umlaufenden Impulse unterhalb der Zerstörschwelle der Resonator-Komponenten bleibt. Während des Verstärkungsprozesses passiert der Impuls einen Ti:Saphir-Kristall, der von einem gepulsten Nd:YLF-Laser gepumpt wird (Abb. 3.1, "Empower"). Der elektronisch eingekoppelte Oszillatorimpuls baut nun die durch den Pumplaser erzeugte Besetzungsinversion ab und wird nach einigen Umläufen im Resonator mit einer Energie von 3.5 mJ/Impuls von einer weiteren Pockelszelle ausgekoppelt. Bevor der

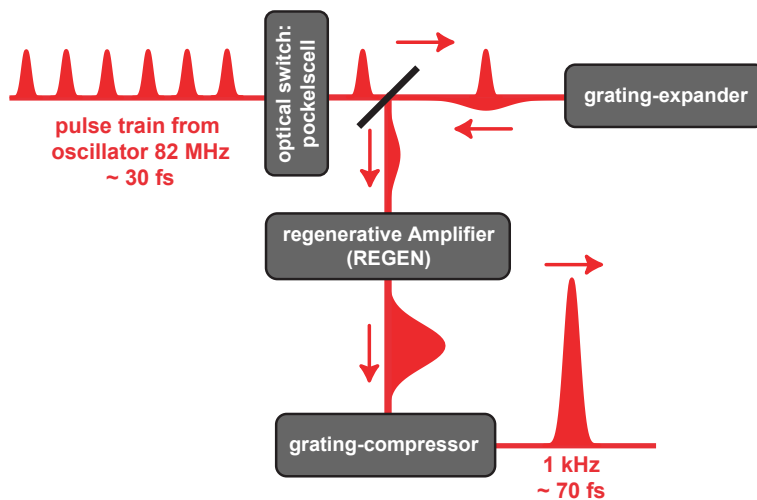


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des CPA-Prinzips (engl. chirped pulse amplification).

energiereiche Impuls den Verstärker verlässt, wird er in einem Gitterkompressor (Abb. 3.2) auf eine Impulsdauer von ~ 70 fs komprimiert. Eine Verstärkung nach dem beschriebenen Prinzip wird *chirped pulse amplification* (CPA) genannt und ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Die so erzeugten intensiven, kurzen Lichtimpulse bei 800 nm bilden die Grundlage für die zeitaufgelöste Anrege-Abfrage Spektroskopie (engl. *pump-probe spectroscopy*).

3.2 Frequenzkonversion

Für die Anrege-Abfrage-Spektroskopie ist es notwendig, die vom Lasersystem zur Verfügung gestellten Lichtimpulse bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm in verschiedene Wellenlängenbereiche zu konvertieren. Dabei werden, abhängig vom jeweiligen Einsatzgebiet, unterschiedliche Methoden verwendet. Bei der in dieser Arbeit eingesetzten transienten Absorptionsspektroskopie werden energiereiche und spektral schmalbandige Anregungsimpulse (engl. *pump-pulse*) im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich (266 nm, 325 nm und 400 - 485 nm) verwendet. Die Abfrageimpulse (engl. *probe-pulse*) andererseits müssen energiearm sein und ein extrem breites Spektrum aufweisen (310 - 730 nm). Die im Folgenden vorgestellten Techniken zur Frequenzkonversion beruhen ausnahmslos auf der nichtlinearen Wechselwirkung von intensiven Lichtfeldern mit Festkörpern. Bei hohen elektrischen Feldstärken in der Größenordnung von $E = 6 \cdot 10^9$ V/cm hängt die durch das Lichtfeld induzierte Polarisation P im Material nicht länger linear von seiner Feldstärke E ab. Zur Erzeugung von Lichtfeldern bei den gewünschten Wellenlängen kann diese induzierte nichtlineare Polarisation in einem Medium gezielt genutzt werden.

In den Referenzen [Spö01, Lut01, Hub02] finden sich ausführliche Beschreibungen der zum Einsatz kommenden Effekte der nichtlinearen Optik, zusammen mit den theoretischen Konzepten zu Frequenzverdopplung und den parametrischen Prozessen.

Erzeugung der Probeimpulse

Zur Erzeugung der Abfrageimpulse wird der Effekt der Weißlichterzeugung [Alf70, Shi67, For83, Hub01, Nag02] ausgenutzt, der bereits in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts entdeckt wurde, jedoch bis heute nicht vollständig verstanden ist. Ausschlaggebend sind die Effekte der Selbstfokussierung, der Selbstphasenmodulation und der Aufsteilung der Impulsfront (engl. *self-steepening*). Zur Weißlichterzeugung wird ein geringer Anteil (1 - 3 μ J/Impuls) der Laserfundamentalen in ein Medium wie z.B. Saphir oder Kalziumfluorid (CaF_2) fokussiert (Abb. 3.3). Mittels einer Blende lässt sich die numerische Apertur variieren und ein zen-

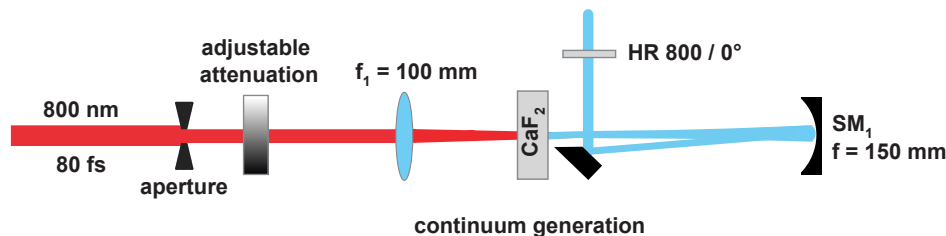


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Superkontinuumserzeugung (Weißlichterzeugung) in Kalziumfluorid.

traler Bereich im Bündelprofil auswählen. Danach wird die Energie über einen variablen Neutralglasfilters angepasst (Abb. 3.3). Wird die Energie nicht ausreichend abgeschwächt, kann es zur Erzeugung eines Multifilament-Weißlichts kommen [Alf70, Shi67, For83, Hub01, Nag02]. Die Verwendung eines Multifilament-Weißlichts kommt aufgrund möglicher Materialschädigung im Bereich des Fokus, vor allem aber wegen starker Intensitätsschwankungen, nicht für den Einsatz bei Pump-Probe Messungen mit hoher Präzision in Frage. Im Anschluss an die Kontinuums erzeugung wird die Laserfundamentale durch einen bei 800 nm hochreflektierenden, dielektrischen Spiegel (HR 800, 0°) aus dem Strahlengang entfernt. Eine zeitliche Streckung der erzeugten Weißlichtimpulse durch Materialdispersion wird durch die Verwendung reflektiver Abbildungsoptik (Abb. 3.3, sphärische Spiegel SM₁ – SM₃), kleiner Schichtdicken dispersiver Medien (Küvettenwand $d = 0.2$ mm) und eines HR 800 Spiegels (Abb. 3.3) auf einem 0.4 mm Glassubstrat reduziert. Bei der Erzeugung eines Superkontinuums hat das verwendete Material einen starken Einfluss auf die spektralen Eigenschaften. Mit Saphir können Kontinuumspektren in einem Bereich von 450 - 750 nm erzeugt werden, während Kalziumfluorid einen breiteren Spektralbereich bis unter 300 nm abdeckt. Aufgrund dieser Eigenschaft wird zur Erzeugung der Probeimpulse ausschließlich CaF₂ eingesetzt. Das 3 mm dicke Substrat ist auf einem mechanisch bewegten Verschiebetisch fixiert, da Kalziumfluorid durch die bei der Weißlichterzeugung erreichten Energieflussdichten beschädigt werden würde. Auf diese Art wird eine zerstörungsfreie Erzeugung stabiler Single-Filament Weißlichtimpulse erreicht [Hub01]. Mit dem auf diese Art erzeugten Abfrage-Weißlicht können induzierte Absorptionsänderungen in einem Bereich zwischen 310 - 740 nm verfolgt werden (Abb. 3.4a). Die Transmission des HR800 liegt in dem Bereich $290 \text{ nm} < \lambda < 710 \text{ nm}$ über 80 %. Bei 400 nm, wo die 2. Ordnung der Laserfundamentalen liegt, sinkt die Transmission mit einer spektralen Halbwertsbreite von ca. 10 nm auf 60 % (Abb. 3.4). Das

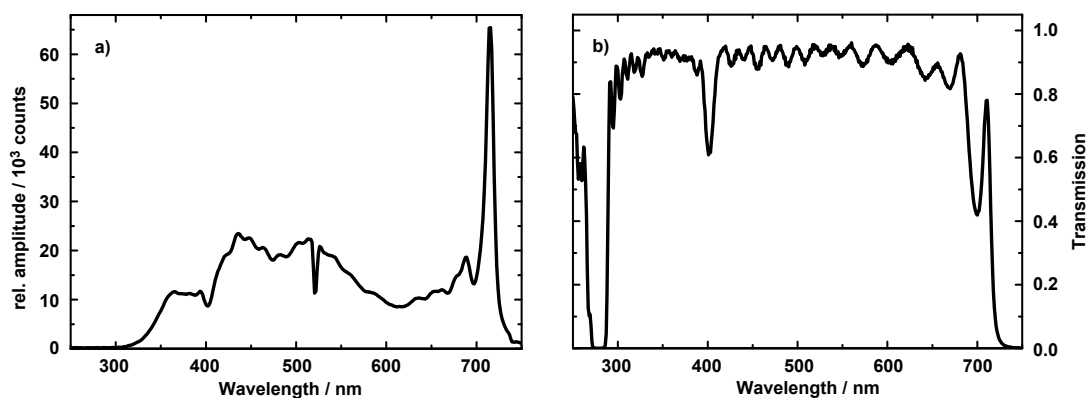


Abbildung 3.4: a) Spektrum des Abfrage Weisslichts. b) Transmission des HR800 zur Unterdrückung der Laser Fundamentalwellenlänge.

3 Experimentelle Methoden

Artefakt im Weisslichtspektrum bei 520 nm (Abb. 3.4a) wird durch die Kante des Langpassfilters verursacht, der sich unmittelbar vor der Diodenzeile des Spektrometers befindet (Abschnitt 3.3 - **Detektion**).

Erzeugung der Pumpimpulse

Für die Erzeugung der Impulse zur Photoanregung der HTI- bzw. Chromen-Moleküle wurden zwei Techniken angewandt, die im Folgenden vorgestellt werden sollen. In einem doppelbrechenden BBO-Kristall (Typ 1, $d = 0.5$ mm, Schnittwinkel: $\theta = 29^\circ$, $\phi = 0^\circ$, p-coating) kann die Laserfundamentale (800 nm, 90 fs) durch Anpassung des Bündeldurchmessers zu einem großen Teil in ihre zweite Harmonische überführt werden (engl. *second harmonic generation* - SHG, vgl. Abb. 3.5). Im Fall gleicher Brechzahl $n_\omega = n_{2\omega}$ (Phasenanpassung) sind die Ausbreitungs-

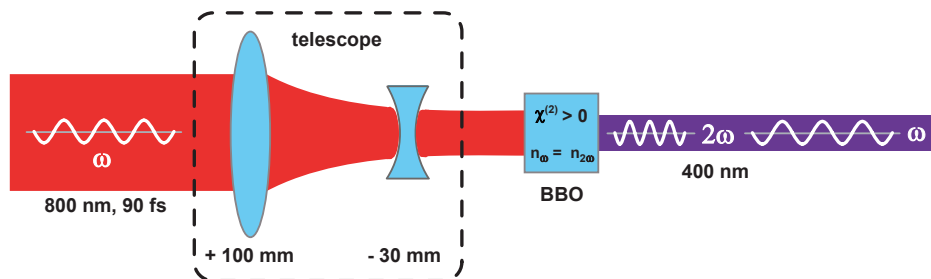


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Erzeugung von Anregungslichtimpulsen bei 400 nm durch nichtlineare Frequenzverdopplung der Laserfundamentalen.

geschwindigkeiten von Grundwelle und der zweiten Harmonischen gleich, sodass eine optimale Erzeugung der 2. Harmonischen stattfindet. Diese Anpassung der Brechzahlen (sog. Phasenanpassung) kann durch Verkippen des doppelbrechenden Kristalls erreicht werden [Spö01, Lut01, Hub02, Hub01]. In dem in Abb. 3.5 gezeigten Aufbau werden üblicherweise Impulsenergien von $\sim 80 \mu\text{J}/\text{Impuls}$ und Konversionseffizienzen von ca. 30 % erreicht.

In einem zweistufigen nicht-kollinearen optisch-parametrischen Verstärker (engl. *non-collinear optical parametric amplifier* - NOPA, Abb. 3.6) kann die Zentralwellenlänge des Anregungsimpulses in einem Bereich von 470 - 750 nm kontinuierlich abgestimmt werden [Rie00, Cer03]. Dabei werden die Techniken der Superkontinuumserzeugung und der Summen- bzw. Differenzfrequenzerzeugung in einem parametrischen Prozess kombiniert. Die Grundlage bildet ein in Saphir erzeugtes Weißlicht (Abb. 3.6, ii) seed generation). In einem breiten spektralen Bereich von 450 - 750 nm werden dessen Seed-Photonen (Abb. 3.6, engl. *seed* = Keim) mit einem schmalbandigen energiereichen Pumpimpuls bei 400 nm in einem β -BBO-Kristall sowohl örtlich als auch zeitlich überlagert (Abb. 3.6, iii) NOPA stage 1: seed). Das Pump-Photon wird daraufhin in zwei niedrigerenergetische Photonen aufgespalten (*Signal* und *Idler*). Die jeweilige Energie der beiden Photonen wird durch den Winkel und den zeitlichen Überlapp (Abb. 3.6, delay) festgelegt, bei dem Seed-

3.2 Frequenzkonversion

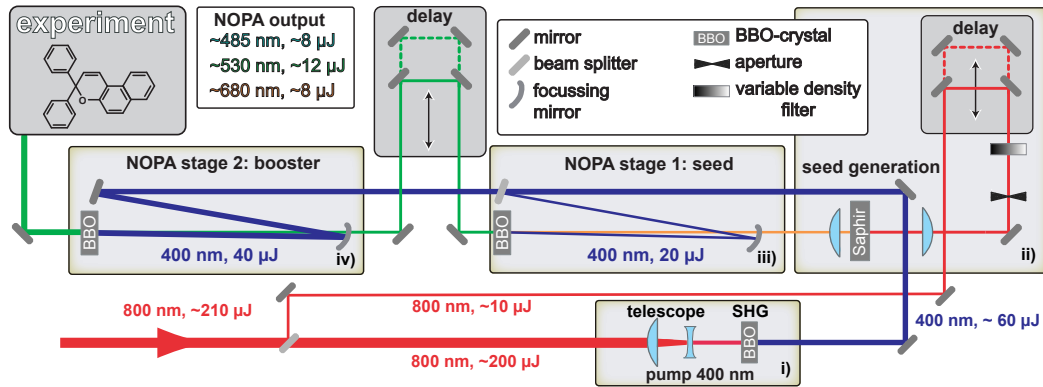


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der beiden Stufen des nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärkers (engl. non-collinear optical parametric amplifier - NOPA).

und Pump-Strahl im Kristall überlagert werden. Dabei steigt die Wahrscheinlichkeit für die Konversion, je größer die Wechselwirkungsdauer bei der Ausbreitung der beiden Lichtimpulse im Kristall ist. Unter diesem Gesichtspunkt bewirkt eine nicht-kollineare Geometrie eine höhere Effizienz bei der Verstärkung gegenüber einem kollinearen Aufbau. Bei geeigneter nicht-Kollinearität kann der, aufgrund der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeit von Pump- und Signal-Photon, begrenzte zeitliche Überlapp länger aufrecht erhalten werden [Wil97, Hub01]. Ein zweistufiger Aufbau ermöglicht die Erzeugung sehr energiereicher Signalimpulse. Wie in Abb. 3.6 gezeigt, dient ein Saphir-Superkontinuum als Seed-Licht für eine erste NOPA-Stufe (Abb. 3.6, iii) NOPA stage 1: seed). Die Signal-Photonen aus dieser ersten Stufe werden wiederum von der zweiten NOPA-Stufe (Abb. 3.6, iv) NOPA stage 2: booster) als Seed genutzt. Dadurch können Konversionseffizienzen bis zu 30% erreicht werden. Weitere Einzelheiten zu dieser Technik finden sich in [Wil97, Spö01, Lut01, Hub02, Hub01]. Im NOPA-Prozess werden zunächst energiereiche Lichtimpulse im sichtbaren Spektralbereich erzeugt, beispielsweise bei 532 nm oder 650 nm. Eine Frequenzverdopplung konvertiert diese Impulse dann in den ultravioletten Spektralbereich, z.B. auf 266 nm bzw. 325 nm (Abb. 3.7). Somit kann die Wellenlänge des Anregungsimpulses über einen weiten Bereich im Sicht-

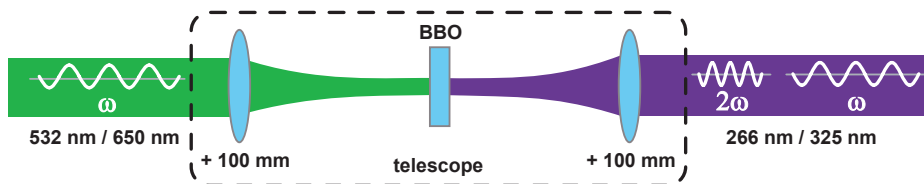


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Erzeugung von Anregungsimpulsen im UV durch Frequenzverdopplung des NOPA-Outputs.

baren und bis in den UV-Bereich kontinuierlich auf die Absorptionseigenschaften der verschiedenen Proben abgestimmt werden.

3.3 Das Pump-Probe-Spektrometer

Die beiden Laserbündel der Anrege- und Abfrageimpulse wurden nach der Erzeugung zum Messplatz geführt (Abb. 3.8). Die Zeitauflösung des Experiments ist durch die Kreuzkorrelationsfunktion von Pump- und Probeimpuls bestimmt. Durch die spektrale Breite und dispersionsminimierende Erzeugung des Abfrage-Weißlichts ist im beschriebenen Experiment die zeitliche Ausdehnung des Pumpimpulses die limitierende Größe. Im Fall der SHG (400 nm) beträgt diese ca. 100 fs, für NOPA-Impulse teilweise sogar weniger, wenn diese über eine Prismen-Anordnung zeitlich ausreichend komprimiert werden konnten. Die optische Weglänge von der Impulserzeugung bis zum Probenort muss bei zeitaufgelösten Experimenten für Anregungs- und Abfrageimpuls exakt eingestellt werden. Wie in Abb. 3.8 dargestellt, kann über einen mechanischen Verschiebetisch die zeitliche Verzögerung zwischen den beiden Impulsen eingestellt werden. Die minimale Schrittweite des Stellmotors beträgt $1\ \mu\text{m}$. Aufgrund der vierfachen Faltung über den verfahrbaren Verzögerungstisch ergeben sich daraus Schritte von mindestens $4\ \mu\text{m}$ was umgerechnet einem Zeitintervall von 13.3 fs entspricht. In einer transienten Absorptionmessung wird zwischen -1 ps und +1 ps die Verzögerung um jeweils 5 Motorschritte verfahren, was einem Zeitintervall von 66.7 fs entspricht. Damit ist die zeitliche Auflösung der mechanischen Verzögerung an die Grenzen angepasst, die durch die Dauer der Anrege- bzw. Abtast Impulse vorgegeben ist. Das Anregungslicht wird über einen Hohlspiegel SM₃ (25.4 mm Durchmesser, RAL-UV Aluminium Beschichtung von LINOS) mit einer Brennweite von $f = 300\ \text{mm}$ (Krümmungsradius $R = -600\ \text{mm}$) auf den Durchflußkanal der Messküvette fokussiert. Dabei durchläuft das Anregungslicht, bevor es die Probe erreicht, ein $\lambda/2$ -Wellenplättchen und danach einen Polarisator (Abb. 3.8). Durch diese Kombination ist man in der Lage durch Rotation des $\lambda/2$ -Wellenplättchens die Energie des Pumplichtes zu variieren. Mit dem Polarisator wurde die Polarisation zwischen Pump- und Probe-Licht auf den sogenannten magischen Winkel (54.7°) festgelegt. Werden die TA-Daten ΔA_{mag} im Experiment unter diesem Winkel aufgenommen, so kann ein Einfluß der Rotationsdepolarisation auf das Messsignal vermieden werden [Fle76]. Sämtliche im Laufe dieser Arbeit gewonnenen Daten wurden unter diesen Bedingungen erfasst. Das im Kalziumfluorid (CaF₂) erzeugte Abtast Licht wird über einen Hohlspiegel mit einer Brennweite von $f = 150\ \text{mm}$ (Krümmungsradius $R = -300\ \text{mm}$) kollimiert. Es befindet sich als Filter ein Spiegel mit einer unter 0° bei 800 nm hochreflektierenden dielektrischen Schicht auf einem Quarz-Substrat ($d = 0.4\ \text{mm}$) im Strahlengang, der die intensive Laser Fundamentale aus dem Abtast-Weißlicht separiert (vgl. Abb. 3.4). Danach wird das Kontinuum

3.3 Das Pump-Probe-Spektrometer

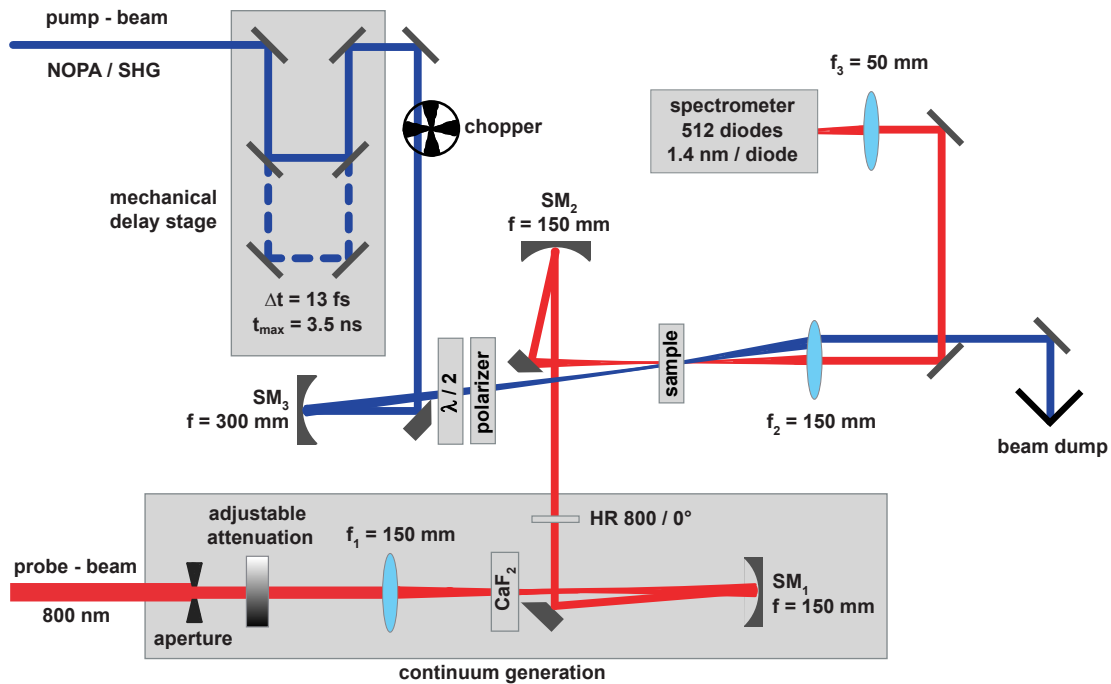


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Pump-Probe Spektrometers.

über einen weiteren Hohlspiegel mit einer Brennweite von $f = 150$ mm (Krümmungsradius $R = -300$ mm) auf den Durchflußkanal der Messküvette fokussiert und danach von einer Quarz Linse ($f = 150$ mm) kollimiert. Der Bündelradius des Pumpimpulses beträgt ungefähr $110 - 180 \mu\text{m}$ (je nach Anregungs-Wellenlänge), der des Probeimpulses jedoch nur $50 - 80 \mu\text{m}$ (wellenlängenabhängig). Somit ist gewährleistet, dass stets ein homogen angeregtes Probenvolumen untersucht wird. Der Winkel von ungefähr 4° zwischen Anrege- und Abtast-Strahl ermöglicht es, das nicht absorbierte Pump-Licht nach der Probe vom Messlicht zu trennen (Abb. 3.8).

3.3.1 Detektion

Das am Institut für Biomolekulare Optik von Stefan Laimgruber aufgebaute Spektrometer besteht aus einem Eintrittsspalt, einem abbildenden Gitter (Zeiss, 264510 2952 624) und einer Diodenzeile (Hamamatsu S3902-512Q) [Lai08]. Das Abfrage Licht wird wie in Abb. 3.8 gezeigt von einer Linse ($f = 50$ mm) auf den Eingangsspalt fokussiert und über das Gitter ($N = 320$ Linien/mm) auf den Detektor mit 512 Pixeln (Diodenzeile mit $50 \mu\text{m}$ Pixelpitch, $500 \mu\text{m}$ Pixelhöhe) abgebildet. Bei einer Detektorbreite von 25.6 mm kann ein Spektralbereich von 712 nm abgedeckt werden (lineare Dispersion 27.8 nm/mm, Pixelauflösung ≈ 1.4 nm/Pixel). Das Weißlicht trifft unter einem Winkel α zur optischen Achse auf das abbildende Gitter, dessen Zentrum in einem Abstand von L_A zum Eintrittsspalt steht

3 Experimentelle Methoden

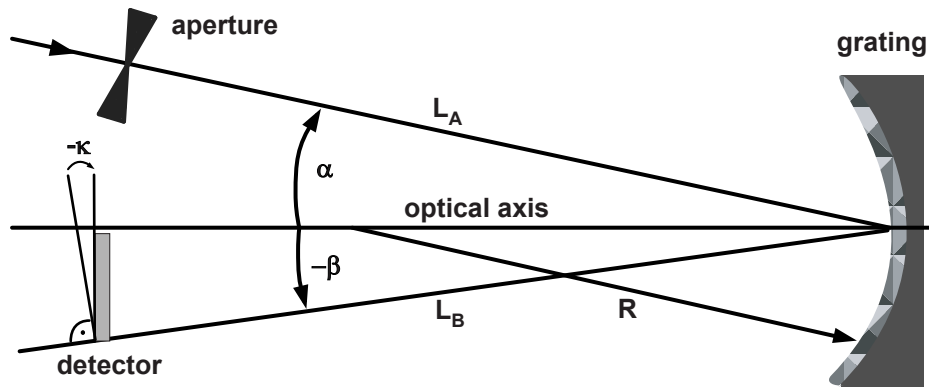


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Spektrometer Aufbaus.

(Abb. 3.9). Das Gitter dispersiert und fokussiert das Abfrage-Kontinuum unter einem Winkel β zur optischen Achse auf den Detektor, der sich im Fokalabstand L_B zur Mitte des Gitters befindet. Die Abbildung auf einen ebenen Detektor ist jedoch nur an zwei Punkten scharf, da der Fokalbereich eine gekrümmte Form hat ($L_B(\lambda) \neq \text{const.}$). Innerhalb eines bestimmten Wellenlängenbereichs, dem sog. *Flat-Field* Bereich, sind die Abweichungen von einer idealen Abbildung nur sehr gering und können vernachlässigt werden. Das verwendete Gitter wurde bei der holographischen Herstellung speziell für die Abbildung auf einen ebenen Detektor korrigiert. Dieser Bereich ist jedoch abhängig von dem Wellenlängenintervall, welches auf den Detektor abgebildet werden soll. Somit sind der Abstand L_B und der Winkel κ wellenlängenabhängig. Für den erwünschten Spektralbereich von 250 - 950 nm resultiert dies in einem Fokalabstand von $L_B = 111.9 \text{ mm}$ und $\kappa = -3.8^\circ$. Der optimale Einfallswinkel wird von Zeiss mit $\alpha = 12^\circ$ angegeben. Bei einem breiten Spektralbereich, der mehr als eine Oktave umspannt, werden auch höhere Gitterordnungen als die erste auf den Detektor abgebildet. Daher ist direkt vor dem Detektor ein verfahrbarer Langpassfilter (z.B. Schott GG495) nötig, der verhindert dass beispielsweise die 2. Ordnung des Abfrage-Lichts bei 300 nm auf dem Detektor mit der 1. Ordnung des 600 nm Anteils zusammen fallen. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Justage des Spektrometers zusammen mit den Herstellerdatenblättern der einzelnen Komponenten findet man in der Dokumentation von Stefan Laimgruber [Lai08].

Die in dieser Arbeit verwendete Software zur Ansteuerung der Verzögerungseinheit und des oben beschriebenen Spektrometers wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Zinth von Dr. Ingmar Hartl und Dr. Bernhard Schmidt in der Programmiersprache C entwickelt und von Dr. Stefan Laimgruber und Dr. Evelyn Plötz angepasst und zur Auswertung der Daten mit IDL-Routinen erweitert [Plo07]. Die Software umfasst die Ansteuerung der Verzögerungseinheit, des Spektrometers und die Integra-

tion von Lichtunterbrechern¹. Im Zuge einer gewöhnlichen Einzelmessung werden die transienten Absorptionsänderungen bei 117 verschiedenen Verzögerungszeiten aufgenommen. Dabei wird eine Schrittweite eingestellt, die unterhalb der Zeitauflösung des Experiments liegt. Bei einer häufig verwendeten Einstellung werden zum Beispiel in einem Zeitintervall zwischen -2.1 ps und +2.3 ps 66 Messpunkte bei einer konstanten Schrittweite von $\Delta\tau = 66.7$ fs gewählt. Die übrigen Messpunkte zu späteren Verzögerungszeiten (bis zu maximal 3.5 ns) werden mit exponentiell zunehmendem Zeitabstand aufgezeichnet. Idealerweise sollten in jeder Dekade gleich viele Messpunkte liegen, damit eine Anpassung der Datenpunkte durch eine multiexponentielle Fitfunktion über den gesamten beobachteten Zeitbereich aussagekräftig bleibt. Jeder Messpunkt ergibt sich typischerweise aus der Mittelung von mehr als 4000 Einzelschussmessungen. Dieses "Signal" wird durch Messung der Transmission der lichtangeregten Probe, normiert auf die Transmission der Probe ohne Pump-Puls berechnet. Die lichtinduzierte Änderung des Transmissionssignals wurde durch Blocken jedes zweiten Anregungsimpulses durch einen Lichtunterbrecher (engl. *chopper* = Zerhacker) bestimmt (Abb. 3.8). Zur Verringerung des Rauschens² wurde eine Messung gewöhnlich 2- bis 5-mal wiederholt. Diese Methode erlaubt eine hohe Messgenauigkeit bis in den Bereich von 100 μOD .³

3.4 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie

Die zeitliche Entwicklung der Emissionseigenschaften wird mit zwei verschiedenen spektral auflösenden Techniken untersucht. Zur Anregung der Probe wird ein fs-Lasersystem, ähnlich dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen, verwendet. Eine genaue Beschreibung der eingesetzten Laserquelle findet sich bei [Sch03, Sch04]. Die Konzentration der Probe wird so gewählt, dass über den gesamten beobachteten Spektralbereich die Transmission über 80% liegt, damit eine Reabsorption des Emissionssignals vernachlässigt werden kann. Die Probe wird analog zu den bereits beschriebenen Pump-Probe Absorptionsmessungen mit einer Peristaltikpumpe in einem geschlossenen Keislauf zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserschüssen komplett ausgetauscht. Die bei den Messungen mit der Streak Kamera verwendete Quarz-Küvette hat eine Schichtdicke von 0,5 mm und die am Kerr-Shutter eingesetzte 0,2 mm.

3.4.1 Die Streak Kamera

Bei den zeitaufgelösten Emissionsexperimenten im Zeitbereich von 5 ps bis 30 ns wurde ein kommerziell erhältliches Schmierbildkamera (engl. *streak camera*) Sys-

¹In dieser Arbeit wurde nur ein *chopper* verwendet (vgl. Abb. 3.8).

²Das Rauschen nimmt mit der Quadratwurzel der Anzahl an Einzelmessungen n ab.

³In diesem Fall wurde über 10^5 Laserschüsse gemittelt.

3 Experimentelle Methoden

tem von Hamamatsu (C5680) zusammen mit einem Spektrometer⁴ von Acton Research (SP2300i) verwendet. Das Fluoreszenzlicht wird nach Anregung der Probe in der Küvette von einer Cassegrain Spiegel-Optik (Ealing, NA = 0,5, f = 13 mm) aus einem großen Raumwinkel eingefangen und kollimiert und von einer Quarz Linse (f = 50 mm) auf den variablen Eintrittsspalt des Spektrometers fokussiert. Daraufhin wird das Fluoreszenzlicht dispergiert und weiter in die Streak Kamera geführt. Die Funktionsweise ist in Abb. 3.10 schematisch dargestellt. In

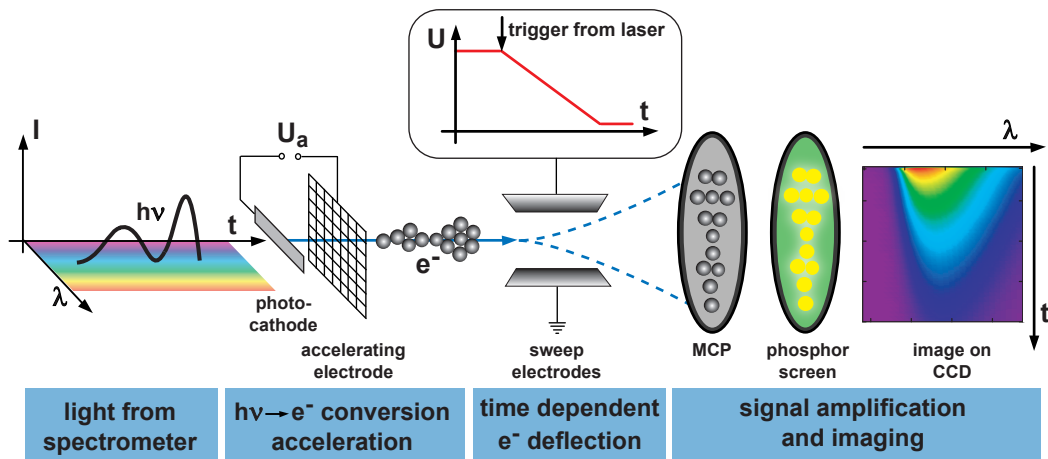


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer Streakbild Kamera. Das in horizontaler Richtung dispergierte Fluoreszenzlicht löst auf einer Photokathode Elektronen aus, die umgehend von der Kathode wegbeschleunigt werden. Zwischen Ablenkplatten erfahren die Elektronen eine vertikale Ablenkung die in einem linearen Verhältnis zum Zeitpunkt nach der Laseranregung steht. Danach werden die Elektronen über eine Mikrokanalplatte vervielfacht und treffen auf einen Phosphorschirm, dessen Leuchtsignal von einer CCD detektiert wird.

einem ersten Schritt löst das Fluoreszenzlicht Elektronen aus einer Photokathode, die sogleich von der Kathode weg beschleunigt werden. Eine Elektronen-Optik bildet das Elektronen Bündel auf einen Phosphorschirm ab. Dabei werden die Photoelektronen zwischen zwei Ablenkplatten von einem zeitlich veränderlichen elektrischen Feld unterschiedlich stark von ihrem ursprünglichen Weg abgelenkt. Die zeitliche Synchronisation der Streak Kamera mit dem Anregungsimpuls des Lasers ist so abgestimmt, dass die ersten eintreffenden Elektronen die höchste Feldstärke und damit die höchste vertikale Ablenkung erfahren. Die Elektroden spannung nimmt danach mit einer voreingestellten (konstanten) Steigung ab, sodass zu einem späteren Zeitpunkt ankommende Elektronen eine andere vertikale Ablenkung erhalten, die in einem direkten Verhältnis zum Zeitpunkt nach der Laseranregung steht. Zur Verstärkung des Signals wird nach der Ablenkung eine

⁴Das eingesetzte Gitter stammt von Richardson Gratings, hat eine Gitterkonstante von $g = \frac{1\text{mm}}{50} = 0,02 \text{ mm}$ und eine Blazewellenlänge von 600 nm.

3.4 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie

Mikrokanalplatte (engl. *micro-channel plate* - MCP) passiert. Danach treffen die abgelenkten und vervielfachten Elektronen auf einen Phosphorschirm, den sie zum Leuchten anregen. Durch die zeitabhängige Ablenkung der Elektronen kommt es auf dem Schirm zu dem typischen "Schmierbild". Das auf dem Phosphorschirm erzeugte Bild wird von einer CCD Kamera (Hamamatsu C 9300-508) ausgelesen und auf einem Computer gespeichert. Bei dem vorliegenden Gerät lassen sich unterschiedliche Spannungsverläufe für die vertikale Auslenkung der Elektronen einstellen. Durch die Steigung des Spannungsverlaufs ist die Zeitauflösung festgelegt und durch die erreichte Spannungsdifferenz die beobachtete Zeitspanne. Allerdings hat auch die elektrische Synchronisation mit dem Anregungslichtimpuls des Lasers einen Einfluss auf die maximal erreichbare Zeitauflösung. Aufgrund von kleinen zeitlichen Abweichungen des Triggerzeitpunktes besteht eine gewisse Unsicherheit zwischen dem Zeitnullpunkt aufeinanderfolgender Messungen. Indem ein kleiner Teil des Anregungslichtes räumlich versetzt am Rand des bereits spektral aufgelösten Fluoreszenzlichts mit in die Streak Kamera eingekoppelt wird, ist es möglich diese Region gesondert auszuwerten und daraus einen fixen Referenzzeitpunkt jedes einzelnen von der CCD gespeicherten Bildes zu bestimmen. Dennoch ist die Zeitauflösung nach unten beschränkt. In dem Fall, dass ein ultrakurzer Fluoreszenzblitz von nur wenigen Femtosekunden die Photokathode trifft, erfährt die erzeugte Photo-Elektronenwolke aufgrund ihrer geringen Ausdehnung in Raum und Zeit eine starke Coulomb-Abstoßung, die sie auseinander treibt. Aufgrund dessen ist die Zeitauflösung der Streak Kamera im praktischen Betrieb auf > 2 ps beschränkt.

3.4.2 Der Kerr-Schalter

Eine Zeitauflösungen im Femtosekundenbereich kann mit rein elektronischen Mitteln nicht erreicht werden. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode des optischen Kerr-Schalters ist es möglich standardmässig Zeitauflösungen im Bereich von 100 fs zu erzielen. Als Kerr-Effekt wird die Änderung der Brechzahl n eines optischen Mediums unter Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes bezeichnet [Eic93]. Grund dafür ist die nicht-lineare Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}$ eines Materials; der nichtlineare Anteil des Brechungsindex n_2 ist proportional zu $\chi^{(3)}$. Durch ein intensives variables $E(t)$ -Feld kann in einem transparenten, isotropen Material eine kurzzeitige Doppelbrechung induziert werden, die zur zeitaufgelösten Detektion von Fluoreszenzlicht verwendet wird. Die Realisierung eines Kerr-Schalters mit Verwendung eines ultrakurzen Laserimpulses als schaltendes elektrisches Feld ist in Abb. 3.11 schematisch dargestellt. Die untersuchte Probe wird von einem initialen Lichtimpuls zur Fluoreszenz angeregt und das Licht der Emission auf das Kerr-Medium abgebildet, welches sich zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren befindet. Ein kurzer Schaltimpuls, der dem Anregungslichtimpuls gegenüber zeitlich verzögert wird (Abb. 3.11 t_d) trifft auf das Kerr-Medium, wodurch

3 Experimentelle Methoden

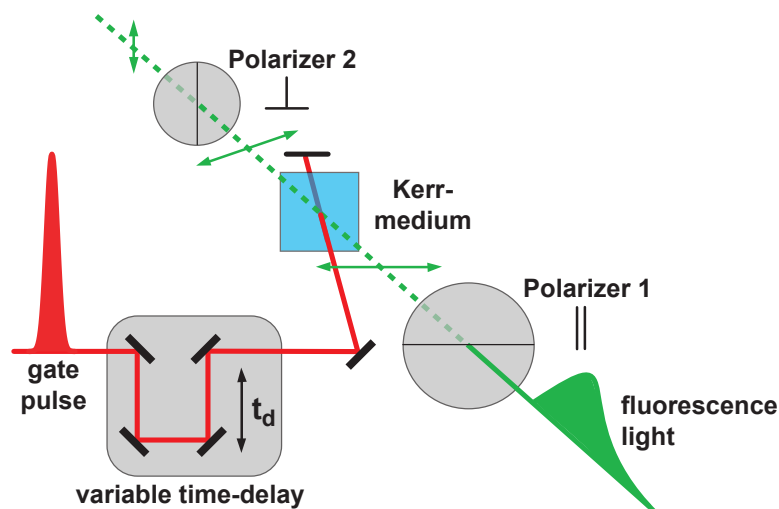


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung einer Messanordnung zur Detektion ultrakurzer Emissionssignale unter Verwendung des Kerr-Effekts. Das Kerr-Medium befindet sich zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren und wird für die Zeitdauer des Schaltimpulses doppelbrechend. Damit gelangt ein Teil der Fluoreszenz durch den zweiten Polarisator. Durch Variation der Verzögerungszeit zwischen Anregungsimpuls und Schaltimpuls kann der Zerfall der Emission verfolgt werden.

dieses für die Dauer des Schaltimpulses doppelbrechend wird. Nur für die Dauer der schaltenden Lichtimpulse kann Fluoreszenzlicht den Polarisator 2 passieren. Durch Variation der Verzögerungszeit t_d kann dann der gesamte Zeitverlauf der Emission abgetastet werden. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus findet man bei [Sch03, Sch04].

3.5 Probenvorbereitung und Charakterisierung

In der vorliegenden Arbeit wurden einerseits verschiedene Derivate des Hemithioindigo-Moleküls (HTI), andererseits 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen (5,6DPBC), im folgenden als Chromen bezeichnet, in unterschiedlichen Lösungsmittel Umgebungen untersucht. 2,2-diphenyl-5,6-benzo(2H)chromene wurde bei TCI Europe gekauft (Produkt Nr. D3197; CAS 4222-20-2); in der Literatur finden sich die Synthesvorschriften für die untersuchten HTI-Verbindungen bei [Dyk97, Egg01, Ste03, Lou04, Her05, Her06, Sch07a]. Im Folgenden werden die Probenpräparation und der Messablauf der transienten Absorptionmessung (TA) vorgestellt.

Zunächst wurde die betreffende Substanz abgewogen und anschließend im jeweiligen Lösungsmittel unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbades unter Lichtausschluss aufgelöst. Bei schlechter Löslichkeit wurde die Probe im Anschluss zusätzlich filtriert (Spritzenfilteraufsatz PALL, $0.45 \mu\text{m}$ GHP ACRODISC). Für die

3.5 Probenvorbereitung und Charakterisierung

Verwendung in einer TA-Messung wurde beim Ansetzen der Probe die Konzentration so eingestellt, dass die Absorption in der Durchflussküvette ≈ 1 OD beträgt. An einem Spektralphotometer (Perkin Elmer - Lambda 750) wurden stationäre Spektren aufgenommen. Diese Kontrollmessungen erlaubten es die Konzentration auf den gewünschten Wert einzustellen. Im nächsten Abschnitt werden die Methoden zur Belichtung der HTI-Moleküle gemäß [Cor08a], sowie die der Chromen-Probenlösungen nacheinander vorgestellt. Es wurden zwei Belichtungsmethoden während einer TA-Messung verwendet, um eine konstant hohe Konzentration des jeweils untersuchten Isomers zu gewährleisten.

Belichtung der HTI Derivate:

(i) Durch Bestrahlung der Lösungen mit einer Kaltlichtlampe (Schott, Mainz, KLC2500) und zusätzliches Einschränken des Spektrums mittels verschiedener Farbglasfilter (Schott, 3mm, GG475, GG485, GG495, OG515) konnte eine hohe Konzentration des Z-Isomers erreicht werden (>90 %).

(ii) Ein photostationäres Gleichgewicht mit einem Anteil von mehr als 70 % des E-Isomers, konnte durch Belichtung der Probenlösung mit einer Quecksilber-Xenon-Lampe (Hamamatsu, Emission bei 400 nm und 430 nm, gefiltert durch einen 3 mm dicken Kantenfilter GG395) erreicht werden.

Belichtung der Chromen Proben:

(i) Um möglichst reines C-Isomer zu erhalten, wurden die Lösungen mit einer Kaltlichtlampe (Schott, Mainz, KLC2500) belichtet. Das Lampenspektrum wurde dabei mit einem Farbglasfilter (Schott, 3mm, GG420) eingeschränkt um ausschließlich ringoffene Chromene anzuregen.

(ii) Hohe Konzentrationen der offenen Formen konnten durch Belichtung der Probenlösungen mit einer Hg-Xe-Lampe (Hamamatsu, gefiltert durch einen 2 mm Bandpassfilter UG1 von Schott) in einem Wellenlängenbereich mit überwiegender Absorption durch das C-Isomer erreicht werden. Mit dem Bandpassfilter UG1 werden Emissionslinien bei ca. 315 nm, 335 nm und 370 nm aus dem Lampenspektrum selektiert. Da es keine NMR-Messungen zu der Zusammensetzung des jeweils erzeugten photostationären Gleichgewichts gibt, ist das genaue Verhältnis von offener zu geschlossener Form bei den Belichtungsmethoden (i) und (ii) unbekannt. Eine Abschätzung der Konzentrationen der beiden Isomere kann jedoch mit Hilfe der Absorptionsspektren erfolgen.

Die so präparierten Lösungen wurden unter Dauerstrichbelichtung des Probenvorrats mittels einer Peristaltikpumpe (Masterflex, Model 7520-67) durch eine Küvette gepumpt, die einen schmalen Kanal besitzt in dem die Messung stattfindet. Durch eine ausreichende Pumpgeschwindigkeit wird gewährleistet, dass die Probe zwischen den eintreffenden Laserimpulsen (Repetitionsrate 1 kHz) vollständig ausgetauscht wird. Bei Messungen in denen eine hohe Zeitaufösung erreicht werden sollte wurde eine Küvette mit einer Schichttiefe von $d = 0.5$ mm verwendet (Hellma, Typ Nr. 137.113-QX, Version 2, Quarzglas Suprasil[®] 300). Proben, die aufgrund geringer Löslichkeit nur in niedriger Konzentration angesetzt werden

3 Experimentelle Methoden

konnten, oder die nur in geringer Menge vorhanden waren, wurden in einer Küvette mit $d = 1.0$ mm gemessen (Hellma, Typ Nr. 137.114-QX, Version 3, Quarzglas Suprasil[®] 300). Zur Minimierung der Dispersion besitzen die Küvetten auf der Eintrittsseite eine Wandstärke von 0.2 mm. Die Probenvolumina betragen wegen des geringen Vorrats der untersuchten Substanzen ca. 3 - 5 ml. Die Energie des Pumpimpulses (zwischen 150 - 600 nJ/Impuls) wurde ausreichend gering gewählt, um Multiphotonen-Prozesse zu vermeiden. Zur Kontrolle solcher Effekte wurden die Messungen der jeweiligen Proben mit verschiedenen Anregungsenergien durchgeführt. Dabei wurde überprüft, ob ein linearer Zusammenhang des Messsignals mit der Energie des Pumpimpulses besteht. Im Anschluss an die Messung einer Probe wurde das verwendete Lösungsmittel unter analogen Bedingungen gemessen. Dadurch ließen sich die zugehörigen Signale des Lösungsmittels und kohärente Artefakte von denen der verschiedenen untersuchten Probenlösungen subtrahieren und so die Signale der untersuchten Moleküle extrahieren.

3.5.1 Quantenausbeute

Für die untersuchten HTI-Proben wurde zudem, mit Hilfe von stationären Belichtungsquellen, die Reaktions- und die Fluoreszenzquantenausbeute bestimmt. Die Photoreaktion $Z \rightarrow E$ wurde mit einem Lasermodul (Roitner, VLMA-1, 0.3 mW) initiiert, welches bei 414 nm emittiert. Die Belichtung von $E \rightarrow Z$ wurde mit einem Laser (Viasho, VA-II DPSS Laser Driver, 4.4 mW) bei 473 nm durchgeführt. Die bei den einzelnen Belichtungsschritten induzierte Absorptionsänderung ($\Delta OD(\lambda)$) wurde zusammen mit dem Belichtungsintervall Δt und dem Probenvolumen V aufgezeichnet. Diese Informationen können mit Hilfe der Gleichung 3.1 zur Bestimmung der photochemischen Reaktionsquantenausbeute verwendet werden⁵:

$$\phi_{PC} = \frac{\Delta OD(\lambda) \cdot V \cdot N_A}{(\epsilon_E(\lambda) - \epsilon_Z(\lambda)) \cdot d \cdot \Delta t} \cdot \frac{h \cdot c}{P \cdot \lambda_{exc}} \quad (3.1)$$

In dem allgemeinen Fall, dass beide Isomere keine getrennten Absorptionsbanden aufweisen, muss die Differenz der Extinktionskoeffizienten $\epsilon_E(\lambda) - \epsilon_Z(\lambda)$ bei der Detektionswellenlänge λ verwendet werden. N_A ist die Avogadro-Konstante, d die optische Weglänge, h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, P die Laserleistung und λ_{exc} die zur Umbelichtung verwendete Lichtquelle. Die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Reaktionsquantenausbeute ergibt sich aus der Messtoleranz des Absorptionsspektrometers, bei der Messung des Belichtungsintervalls, des Probenvolumens, der Leistung der Anregungslichtquelle und des Extinktionskoeffizienten. Gemäß [Lip07] ist für die Quantenausbeute der $Z \rightarrow E$ Isomerisierung der untersuchten HTI-Proben ein relativer Fehler von 15% und für

⁵Eine Herleitung und Fehlerbetrachtung zu den Gleichungen 3.1 und 3.2 sind in [Lip07] zu finden.

3.5 Probenvorbereitung und Charakterisierung

die Rückrichtung E→Z ein Fehler von 30% anzunehmen.

Zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren wurde ein Fluoreszenz-Spektrometer (Spex, Fluorolog 1680, 0.22 m bzw. Horiba Scientific Fluorolog 3, FL3-22) eingesetzt, wobei dessen spektrale Empfindlichkeit mittels einer Korrektur-Funktion berücksichtigt wurde. Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute wird ein Emissionsspektrum der Probe und unmittelbar danach, unter gleichen Bedingungen das einer Farbstofflösung mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ_{Farb}) gemessen [Jon85, Fis96]. Die optische Dichte von Farbstoff und Probe müssen dazu bei der Anregungswellenlänge exakt gleich sein. Die Transmission der Lösungen sollte dabei nicht geringer als 80 % sein, damit eine Reabsorption des emittierten Lichtes vernachlässigt werden kann. Durch eine Integration der Emissionsspektren werden die Fluoreszenz-Intensitäten I_{Probe} und I_{Farb} der beiden Lösungen verglichen. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Photomultiplier des Fluoreszenzspektrometers die Intensität einer Punktlichtquelle in Medium mit unterschiedlichem Brechungsindex detektiert. Daher gehen für die verwendete Geometrie des Spektrometers die Brechungsindizes der Lösungsmittel von Farbstoff und der untersuchten Probe jeweils quadratisch ein. Nach folgender Gleichung kann nun die Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ_{Fl}) der Probe über das Verhältnis der gemessenen Intensitäten bestimmt werden:

$$\phi_{Fl} = \frac{I_{Probe} \cdot n_{Probe}^2}{I_{Farb} \cdot n_{Farb}^2} \cdot \phi_{Farb} \quad (3.2)$$

Der bei den einzelnen Proben angegebene Messfehler in der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute wird durch Unterschiede in der Absorption beider Proben und den Messfehler des Spektrometers bestimmt.

4 Die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen

Die Substanzklasse der Chromene wird seit ihrer Entdeckung durch Becker und seine Mitarbeiter in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts intensiv untersucht [Bec66, Kol67, Bec69, Tye70a, Tye70b, Kol70, Len86]. Da bei den Chromenen eine lichtinduzierte perizyklische Ringöffnungsreaktion vorliegt [Dür04], die auch in vielen anderen Substanzklassen zu finden ist, lassen sich aus den Messungen an Chromen allgemeine Informationen gewinnen.

Chromene besitzen eine Reihe von Eigenschaften, die sie für Anwendungen qualifizieren. Chromene und Spirooxazine besitzen eine hohe Resistenz gegenüber Photozersetzung. Es wurde bereits 1989 ein dreidimensionaler optischer Speicher vorgestellt, der auf photochromem Spirobenzopyran beruht, welches in einer Polymer-Matrix eingebettet ist [Par89]. Bevor Chromene und verwandte Stoffe Einzug in konkrete Anwendungsbereiche finden können, ist eine ausführliche Charakterisierung der photochemischen und spektroskopischen Eigenschaften nötig.

In einer großen Zahl von Studien wurden 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen (DPBC) bzw. 2,2-Dimethyl-5,6-Benzo(2H)Chromen oder eng verwandte Stoffe bereits mit Methoden der stationären Spektroskopie (Absorption, Emission und NMR) untersucht [Ott98, Del98, Reb00, Gör02b, Joc02, AC03, Ort04]. Dabei wurde neben den Absorptionsmaxima der unbelichteten und der UV-belichteten Formen auch die molare Extinktion $\epsilon_{(\lambda)}$ [Ott98, Fav03, Gen05] und die photochemische Reaktionsquantenausbeute $\Phi^{(PC)}$ bestimmt [Ott98, Gör02b, Bec05]. Eine Fluoreszenz konnte bei der geschlossenen Form von DPBC nicht beobachtet werden [Gör02b, Joc02, Bec05].

Dieser großen Zahl an Untersuchungen der geschlossenen und offenen Formen und der Umwandlung ineinander durch Methoden mit geringer Zeitauflösung stehen nur wenige Studien gegenüber, welche die Photoreaktion mit Femtosekunden Zeitauflösung verfolgen. Zur Entwicklung eines kinetischen Modells der Isomerisierung ist es aber notwendig Kenntnis zu haben über die involvierten Zwischenzustände und deren spektroskopische Eigenschaften. Mittels transientser Absorptionsspektroskopie im UV und sichtbaren Spektralbereich lässt sich die zeitliche Entwicklung der induzierten Absorption im elektronisch angeregten Zustand (ESA) und der Aufbau der Absorption der Produktbande der offenen Formen verfolgen. Obwohl es zeitlich hochaufgelöste Absorptionsmessungen zur lichtinduzierten Ringöffnung von Chromen gibt, werden in der Literatur mehrere Reaktionsmodelle kontrovers diskutiert [Aub00, Kod00, Gör02b, Gen04, Moi07, Moi08, Boe09]. Die

4 Die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen

vorgeschlagenen Modelle wurden in Kap. 2.3 vorgestellt, zusammen mit den vorhandenen quantenchemischen Rechnungen zum Verlauf der Potentialflächen von angeregtem und Grundzustand entlang der Reaktionskoordinate.

Durch das Einbeziehen zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie können klare Aussagen über den elektronisch angeregten Zustand getroffen werden, die erlauben bestehende Modelle zu verifizieren, oder zu widerlegen. Basierend auf einer gemeinsamen Betrachtung von transienter Absorption und Emission mit Femtosekunden Zeitauflösung wird in diesem Kapitel ein neues kinetisches Modell erstellt. Es beschreibt die lichtinduzierte Ringöffnung von Chromen am Beispiel von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen (DPBC) im Rahmen der bekannten photochemischen Eigenschaften.

Bevor auf die transienten Absorptionsmessungen an DPBC eingegangen wird, soll zunächst noch einmal an die Absorptionseigenschaften der geschlossenen bzw. offenen Form aus Kap. 2.3 erinnert werden. Durch den Spiro-Kohlenstoff wird eine

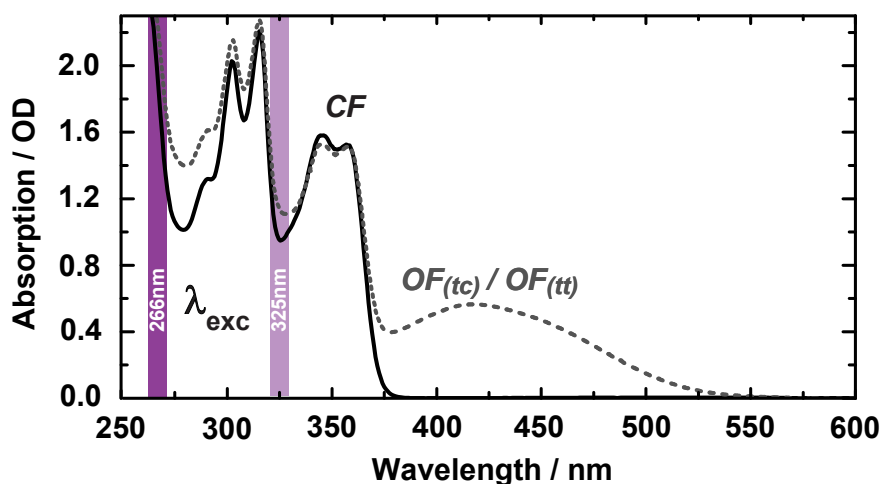


Abbildung 4.1: Stationäres UV/vis Absorptionsspektrum des CF-Isomers (schwarz) von DPBC und der durch UV-Belichtung erzeugten *trans-cis* (tc) und *trans-trans* (tt) OF-Isomere (grau) im Lösungsmittel Acetonitril (ACN).

durchgehende Konjugation des π -Elektronen Systems verhindert, weshalb die C-Form von DPBC keine signifikante Absorption bei Wellenlängen > 375 nm aufweist (Abb. 4.1, schwarz). Bei den offenen Formen $OF_{(tc)}$ und $OF_{(tt)}$ (Abb. 4.1, grau gestrichelt) hingegen erstreckt sich die Konjugation über das gesamte Molekül, das nun eine stärker planare Geometrie besitzt. Dies ist im Absorptionsspektrum anhand der deutlichen Absorptionsänderung bei 425 nm (Abb. 4.1) zu erkennen. Weiterhin kann ein Ausbleichen bei 345 nm beobachtet werden, während im Bereich < 330 nm nurmehr positive Absorptionsänderungen festzustellen sind. In Abb. 4.1 sind die Bereiche der Anregungswellenlängen λ_{exc} für die TA-Messung

durch violette Balken gekennzeichnet. Es sollen nun die Absorptionsänderungen im zeitaufgelösten Experiment untersucht werden.

4.1 TA-Messung an DPBC

Zunächst wurde das CF-Isomer von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen (DPBC) im polaren Lösungsmittel Acetonitril (ACN) von einem ultrakurzen Lichtimpuls (~ 250 fs) bei 325 nm angeregt und die davon initiierte Photoreaktion im Pump-Probe Spektrometer verfolgt. Bei dieser Pump-Wellenlänge werden die Chromen Moleküle in höher angeregte Schwingungszustände des S_1 versetzt. Die vom Pump induzierten Absorptionsänderungen sind in Abb. 4.2a für frühe (sub-ps) und in Abb. 4.2b für späte Verzögerungszeiten dargestellt. Unmittelbar nach dem UV-

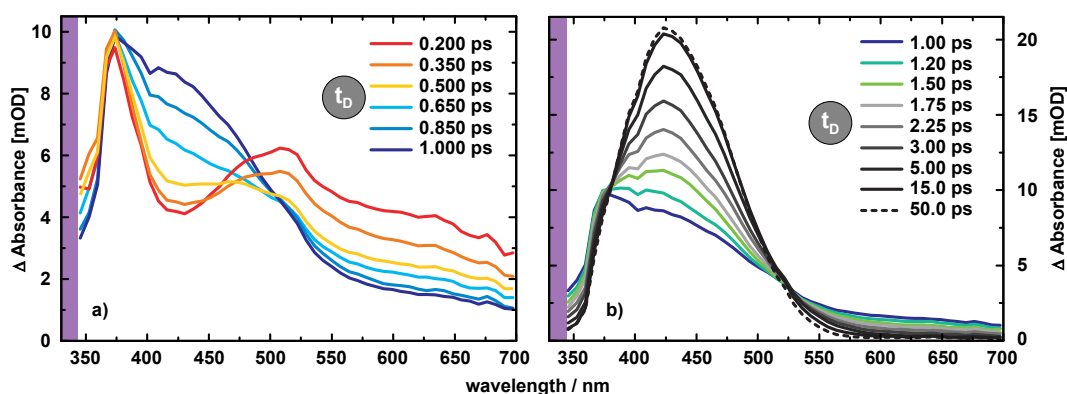


Abbildung 4.2: Induzierte Absorptionsänderungen von DPBC nach Anregung bei 325 nm im Lösungsmittel ACN im a) sub-ps Zeitbereich und b) späteren Zeitverlauf bis 50 ps. Die violetten Balken markieren den Messbereich in dem gestreutes Anregungslicht das Signal verfälscht.

Anregungsimpuls zeigt sich über den gesamten Messbereich eine induzierte Absorption, deren Amplitude von 700 nm hin zu kürzeren Wellenlängen zunimmt. Diesem Absorptionssignal des angeregten elektronischen Zustandes, der ESA mit einem Maximum bei 375 nm, ist ein negativer Beitrag bei 425 nm überlagert (vgl. Abb. 4.2a, $t_D = 0.2$ ps). Bei Wellenlängen < 375 nm beginnt die Grundzustandsabsorption von DPBC, sowohl die des Edukts als auch die der Produkt-Isomere (Abb. 4.1). Innerhalb weniger 100 fs zerfällt daraufhin im Bereich zwischen 475 nm und 700 nm die breite induzierte Absorption, während bei 425 nm eine Zunahme der Absorption zu beobachten ist (Abb. 4.2a, $t_D = 0.2$ ps, 0.35 ps, 0.5 ps). Im weiteren Zeitverlauf setzt sich dieser Trend fort: Zwischen 375 nm und 525 nm baut sich ein neues Absorptionssignal auf mit einem Zentrum bei 425 nm, während im übrigen Messbereich die induzierte Absorption zerfällt (Abb. 4.2b). Die Dynamik der Photoreaktion erstreckt sich dabei über mehrere Zeitbereiche. Ein erster Schritt findet auf der Femtosekunden Zeitskala statt (Abb. 4.2a), gefolgt von

4 Die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen

einer ausgeprägten Entwicklung der Absorptionsänderung im Pikosekundenbereich (Abb. 4.2b). Im Bereich zwischen 50 ps und 3500 ps nach der Anregung sind keine merklichen Änderungen im Absorptionssignal mehr zu beobachten. Daher sind keine weiteren Spektren zu Verzögerungszeiten >50 ps abgebildet. Die Änderungen zwischen 15 ps und 50 ps sind sehr gering (Abb. 4.2b). Das zuletzt erreichte Spektrum bei 50 ps (Abb. 4.2b, schwarz gestrichelt) zeigt eine große Übereinstimmung mit dem Produktspektrum (Abb. 4.1, grau) nach kontinuierlicher UV-Belichtung. Die beobachtete Zerfallskinetik wird mit einem multiexponentiellen Fit mit drei Zeitkonstanten angepasst. Die zugehörigen Amplitudenspektren sind in Abb. 4.3 dargestellt. Die Amplitude der ersten Zerfallszeit $\tau_1 = 0.2 \pm 0.1$ ps besitzt über den gesamten Messbereich einen gleichmäßigen positiven Verlauf, außer im Bereich zwischen 360 nm und 390 nm wo sich eine schwach negative Signatur abzeichnet (Abb. 4.3, rot). Die Amplitude der dominanten zweiten Zerfallszeit $\tau_2 = 1.3 \pm 0.25$ ps

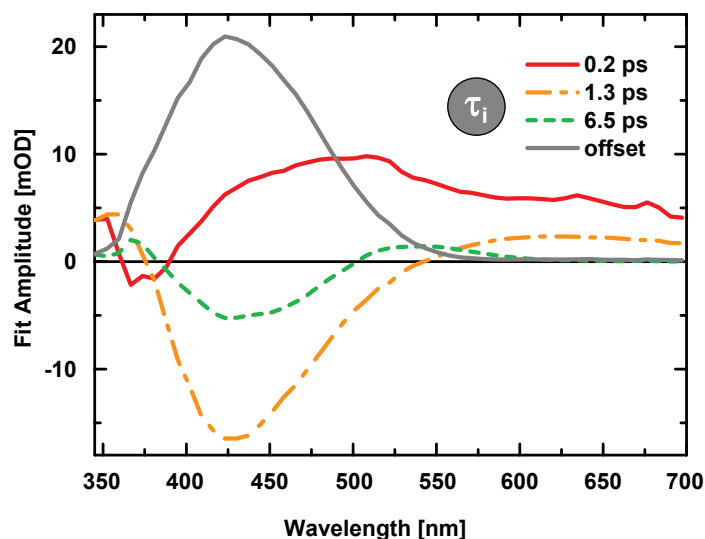


Abbildung 4.3: Amplitudenspektren einer multiexponentiellen Anpassung der TA-Messung von DPBC nach Anregung bei 325 nm im Lösungsmittel ACN mit drei Zeitkonstanten τ_i und einem Offset-Spektrum.

zeichnet sich durch einen negativen Verlauf zwischen 375 nm und 550 nm mit einem Maximum bei 425 nm aus (Abb. 4.3, orange Strich-Punkt), dessen Profil weitgehend dem des Produktspektrums entspricht¹ (Abb. 4.1, grau gestrichelt). Im übrigen Messbereich wird mit dieser Zerfallszeit eine schwache positive Amplitude assoziiert. Die dritte Zeitkonstante $\tau_3 = 6.5 \pm 1.95$ ps besitzt ein Spektrum mit sigmoidalem Charakter; schwach positiv von 600 nm bis 500 nm, danach stärker negativ bis 400 nm mit eng angrenzenden Minima bei 450 nm und 425 nm

¹Bei Spiegelung an der Abszisse. Eine negative Amplitude eines exponentiellen Zerfallsprozesses beschreibt u.A. den Aufbau einer positiven Absorptionsänderung.

(Abb. 4.3, grün gestrichelt). Das Verhältnis von positiver zu negativer Amplitude ist etwa 1:4. Das Offsetspektrum entspricht der Absorptionsänderung bei der höchsten einstellbaren Verzögerungszeit und einer unendlich langen Zerfallszeit. Das rein positive Offsetspektrum besitzt ein Maximum bei 425 nm und stimmt gut mit dem Spektrum der Photoprodukte $OF(tc)$ bzw. $OF(tt)$ überein (Abb. 4.1, grau gestrichelt).

4.2 Transiente Emission von DPBC

Die Ergebnisse der transienten Absorptionsmessung ergeben Kinetiken und Spektren die noch keine Zuordnung der Zwischenzustände des Ringöffnungsprozesses von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen erlauben. Mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie erhält man Zusatzinformationen über die Dynamik in angeregten elektronischen Zuständen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der transienten Emission von DPBC im polaren Lösungsmittel Acetonitril nach Anregung bei 320 nm vorgestellt.

Unmittelbar nach dem Anregungsimpuls wird eine Emission mit einem Maximum bei etwa 400 nm und einer Halbwertsbreite von 75 nm beobachtet (Abb. 4.4a, rot). In Abb. 4.4a ist zu erkennen wie das Emissionsspektrum im Femto- und frühen Pikosekundenbereich zerfällt, ohne dass sich die spektrale Position der Fluoreszenz verändert. Die Wellenlängenchse in Abb. 4.4 wurde so gewählt, dass die Ergebnisse der Emissionsmessung direkt mit denen der transienten Absorption in Kap. 4.1 aus einem breiteren Spektralbereich verglichen werden können. Eine biexponentielle Anpassung der transienten Emission von DPBC resultiert in den Zerfallszeiten $\tau_1 = 0.2 \pm 0.15$ ps und $\tau_2 = 1.5 \pm 0.38$ ps. Die Amplitude der ersten Zerfallszeit geht im ganzen Messbereich nicht auf Null zurück und weist im Bereich des Maximums

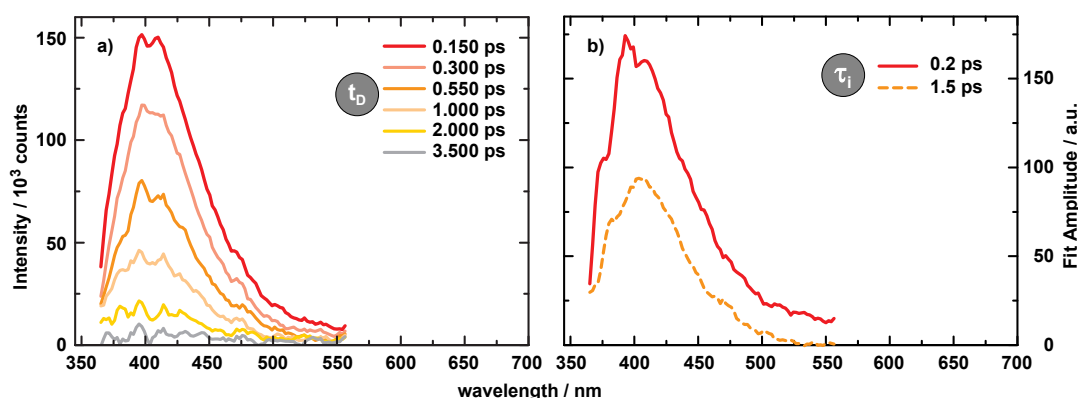


Abbildung 4.4: a) Transiente Emissionsspektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten t_d und b) Amplitudenspektren einer multiexponentiellen Anpassung der transienten Emission von DPBC nach Anregung bei 320 nm im Lösungsmittel ACN mit zwei Zeitkonstanten τ_i .

4 Die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen

eine leichte sub-Struktur auf (Abb. 4.4b, rot). Das Maximum der Fluoreszenz wird bei 395 nm erreicht, mit einer Schulter bei 375 nm und bei 408 nm. Die Amplitude der zweiten Zeitkonstante (1.5 ps) geht zum Langwelligen bei 550 nm gegen Null und ist im Vergleich zur ersten etwa 50 % schwächer (Abb. 4.4b, orange gestrichelt). Das Maximum befindet sich bei 405 nm und es ist eine leichte Schulter im Spektrum bei 382 nm zu erkennen. Da die Emission im Bereich weniger Pikosekunden vollständig abgeklungen ist, gibt es in Abb. 4.4b kein Offset-Spektrum.

4.3 Modell für die Ringöffnung von DPBC

Aus der gemeinsamen Interpretation der zeitaufgelösten Absorptions und Fluoreszenz-Messungen soll im Folgenden ein schlüssiges Reaktionsmodell für die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen erstellt werden. Dabei werden die Erkenntnisse aus den bekannten Studien und die in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionsmodelle (siehe Kap. 2.3) berücksichtigt indem für jede Hypothese die Folgen auf das Signal im transienten Absorptions- bzw. Emissionsexperiment mit den Messdaten verglichen werden.

4.3.1 Sequenzielles Modell mit schnellem Zerfall des angeregten Zustandes

In dem in Abb. 4.5a gezeigten Modell wird ein kurzlebiger, zwitterionischer angeregter Zustand postuliert bei dem der Bindungsbruch zwischen Sauerstoff und C(2)-Atom unmittelbar nach Photoanregung stattfindet [Aub00, Gen04, Moi08]. Das angeregte DPBC zerfällt aus dem S_1 barriereelos in einen offenen Precursor $S_0(\text{OF}_{\text{cis}})$ von dem aus mit der Zeitkonstante τ_2 das Photoprodukt OF gebildet wird. Trifft das Modell in Abb. 4.5a zu, so muss man davon ausgehen, dass der angeregte Zustand dessen Population in der transienten Fluoreszenzmessung verfolgt wurde, monoexponentiell mit einer sub-ps Zeitkonstanten τ_1 zerfällt (Abb. 4.5b). Aufgrund dieser Voraussetzung und dem beobachteten biexponentiellen Zerfall der Emission (Abb. 4.4) muss dieses Modell verworfen werden. Selbst wenn man eine Verzweigung mit τ_1 in $S_0(\text{OF}_{\text{cis}})$ und eine verbleibende S_1 Population in Betracht zieht sind die Messergebnisse nicht mit der übrigen Literatur in Einklang zu bringen. Die photochemische Reaktionsquantenausbeute für die Ringöffnung von DPBC beträgt 80 %, was bedeutet, dass lediglich ein Anteil von 20 % der Population im S_1 verbleiben könnte [Gör02b]. Dieser geringe Anteil müsste das orange unterbrochene Zerfallsspektrum für τ_2 in Abb. 4.4b verursachen, welches im Vergleich zur Amplitude des τ_1 -Zerfalls nur um 50 % reduziert ist. Diese Beobachtung wäre nur möglich bei einer deutlichen Zunahme der Oszillatorstärke der Emission bei der Verzweigung aus dem Franck-Condon Bereich. Innerhalb dieses Modells ist davon auszugehen, dass sich das Spektrum des Photoprodukts bei

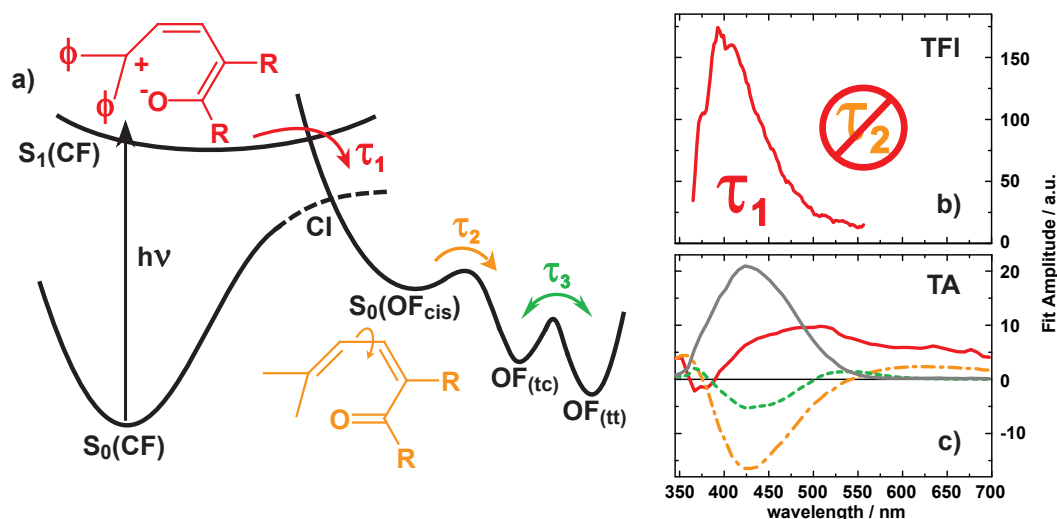


Abbildung 4.5: a) Reaktionsmodell der Ringöffnung von DPBC mit einem kurzlebigen, zwitterionischen angeregten Zustand bei dem der Bindungsbruch zwischen Sauerstoff und C(2)-Atom unmittelbar nach Photoanregung stattfindet (rot). In orange ist ein offener Precursor $S_0(\text{OF}_{\text{cis}})$ auf dem Reaktionsweg zu den OF trans-cis und trans-trans Formen eingezeichnet [Aub00, Gen04, Moi08]. b) Erwartetes monoexponentielles Zerfallsspektrum der transienten Fluoreszenzmessung (TFI) für dieses Reaktionsmodell. c) Zerfallsspektrum der transienten Absorption (TA) von DPBC.

425 nm in der transienten Absorptionsmessung (TA) mit der Pikosekundenzeit τ_2 aufbaut (Abb. 4.5c). Die Ergebnisse der TA-Messung in Kap. 4.1 sind mit diesen Voraussetzungen konsistent. Es besteht allerdings eine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der transienten Fluoreszenz und den Konsequenzen aus dem in Abb. 4.5a gezeigten Modell, weshalb dieses als äußerst unrealistisch betrachtet werden muss.

4.3.2 Sequenzielles Modell mit Minimum im angeregten Zustand

Gemäß dem Reaktionsmodell von Abb. 4.6a ist davon auszugehen, dass die Emission biexponentiell zerfällt auf einer Pikosekunden Zeitskala und dabei gleichzeitig mit τ_2 ein cisoider Precursor $S_0(\text{OF}_{\text{cis}})$ im elektronischen Grundzustand gebildet wird. Das eigentliche Photoprodukt $\text{OF}_{(\text{tc})}$ bzw. $\text{OF}_{(\text{tt})}$ wird erst danach mit einer weiteren Zeitkonstante τ_3 gebildet. Die Aussage, dass die Fluoreszenz biexponentiell zerfällt trifft zu, wie in Abb. 4.4 gezeigt wurde. Allerdings bestehen Widersprüche zwischen dem in Abb. 4.6a dargestellten Reaktionsmodell und den Beobachtungen im TA-Experiment. Abb. 4.6b zeigt die Ergebnisse der multiexponentiellen Datenanpassung aus dem transienten Absorptionsexperiment mit einer Zuordnung der Zerfallsamplituden die dem nebenstehenden Modell entspricht. In den Messungen

4 Die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen

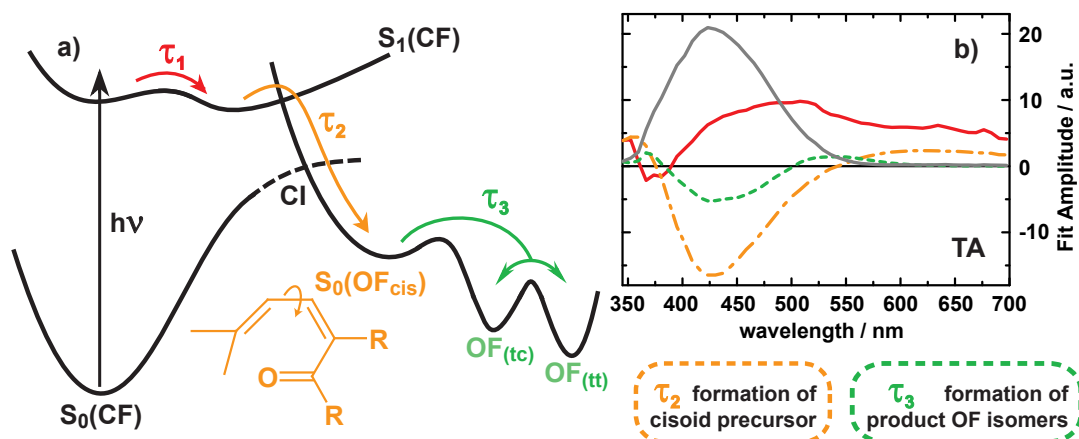


Abbildung 4.6: a) Schematischer Reaktionsweg unter Annahme einer flachen Barriere im elektronisch angeregten Zustand gemäß Moine [Moi08]. b) Erwartetes monoexponentielles Zerfallsspektrum der transienten Fluoreszenzmessung (TFI) für dieses Reaktionsmodell. c) Zerfallsspektrum der transienten Absorption (TA) von DPBC.

hingegen wird beobachtet wie im Rahmen der Messgenauigkeit mit derselben Zeitkonstante τ_2 sowohl der angeregte Zustand zerfällt (Abb. 4.4b, orange gestrichelt), als auch das Photoprodukt gebildet wird (Abb. 4.3, orange Strich-Punkt). Nur unter der Voraussetzung, dass die Absorption des cisoiden Übergangszustandes sich von der der Produktformen $\text{OF}_{(\text{tc})}$ und $\text{OF}_{(\text{tt})}$ kaum unterscheidet wären die experimentellen Ergebnisse mit diesem Modell in Einklang zu bringen. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Übergangsdipolmoment eines sehr kurzlebigen, intermediären Zustandes sich kaum von dem der relaxierten Produktformen unterscheidet ist als eher gering einzuschätzen. Nach Rotation um Einzel- und Doppelbindungen und in die sterisch günstigste Konformation ist bei den Produktformen eine gegenüber $S_0(\text{OF}_{\text{cis}})$ veränderte Absorption zu vermuten.

4.3.3 Rein verzweigtes Modell

In dem von Görner vorgeschlagenen Modell verzweigt sich die Dynamik im angeregten Zustand schneller als mit der experimentellen Zeitauflösung (~ 250 fs) messbar [Gör02a]. Dieser Prozess resultiert in zwei angeregten Precursor Zuständen der offenen Form $\text{OF}^*(\text{tc})$ und $\text{OF}^*(\text{tt})$ (Abb. 4.7a). Entsprechend diesem Modell sind zwei verschiedene Zerfallskomponenten im Emissionssignal zu erwarten (Abb. 4.7b) und eine simultane Produktbildung mit diesen Zerfallszeiten welche im TA-Experiment zu beobachten wäre (Abb. 4.7c). Eine der Zeitkonstanten der transienten Absorption ist mit einer thermischen Wiederbevölkerung des Grundzustandes der geschlossenen CF-Form zu assoziieren (Abb. 4.7a und c, τ_3). Auch die Anforderungen dieses Modells sind nicht mit den experimentellen Resultaten in Übereinstimmung zu bringen. Die zerfallsassoziierten Spektren der TA-Messung

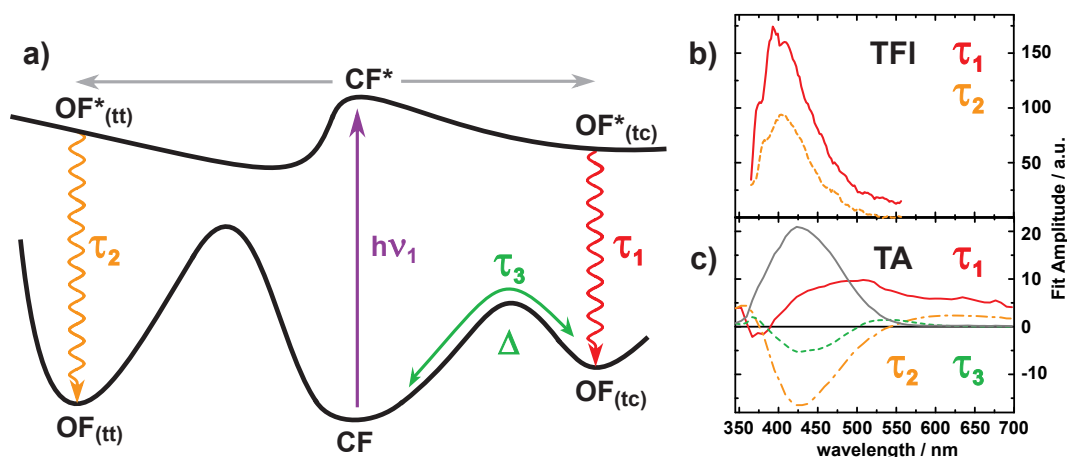


Abbildung 4.7: a) Schematische Darstellung des Reaktionsweges der Photoisomerisierung $CF \rightarrow OF_{tc}, OF_{tt}$ nach Görner, dessen Modell eine Ringöffnung im angeregten elektronischen Zustand, sowie eine anschließende Relaxation in die unterschiedlichen Photoprodukte beschreibt [Gör02a]. Zuordnung der zerfallsassoziierten Spektren der b) transienten Fluoreszenzmessung (TFI) bzw. c) der transienten Absorption (TA) von DPBC für dieses Reaktionsmodell.

zeigen deutlich, dass die Signatur für die Bildung der ringoffenen Form nicht mit beiden im Emissionsexperiment beobachteten Zeiten, sondern nur mit τ_2 in Verbindung zu bringen ist (Abb. 4.3). Die Zerfallsamplitude des τ_1 -Prozesses in Abb. 4.7c zeigt kein Anzeichen für Produktbildung mit dem charakteristischen Maximum bei 425 nm in dem dafür relevanten Wellenlängenbereich zwischen 380 nm und 550 nm. Somit ist auch dieses Modell nicht in der Lage alle Messbefunde widerspruchsfrei zu erklären.

4.3.4 Ein neues Reaktionsmodell für DPBC

Da keines der bisher vorgestellten in der Literatur diskutierten Reaktionsmodelle die experimentellen Ergebnisse widerspruchsfrei erklären kann, wird nun der Versuch unternommen ein neues Modell für die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen (DPBC) vorzuschlagen. Nach dem Anregungsimpuls bei 320 nm wird entweder der erste oder zweite angeregte Singlett-Zustand S_1 oder S_2 im Franck-Condon Bereich (FC^*) angeregt. Unmittelbar danach führt ultraschnelle interne Konversion und Schwingungsrelaxation mit der Zerfallszeit τ_1 in den vibronischen Grundzustand des S_1 (Abb. 4.8a, M^*). In der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung ist dieser Prozess als Zerfall der Oszillatorstärke zu beobachten (Abb. 4.8b, rot). Dieser Prozess kann in der transienten Absorption als Rückgang in der induzierten Absorption über den gesamten Spektralbereich beobachtet werden (Abb. 4.8c, rot). Die Literatur stimmt darin überein, dass die Potenti- allandschaft des angeregten Zustandes sehr flach verläuft [Zer84, Day95, Mig05].

4 Die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen

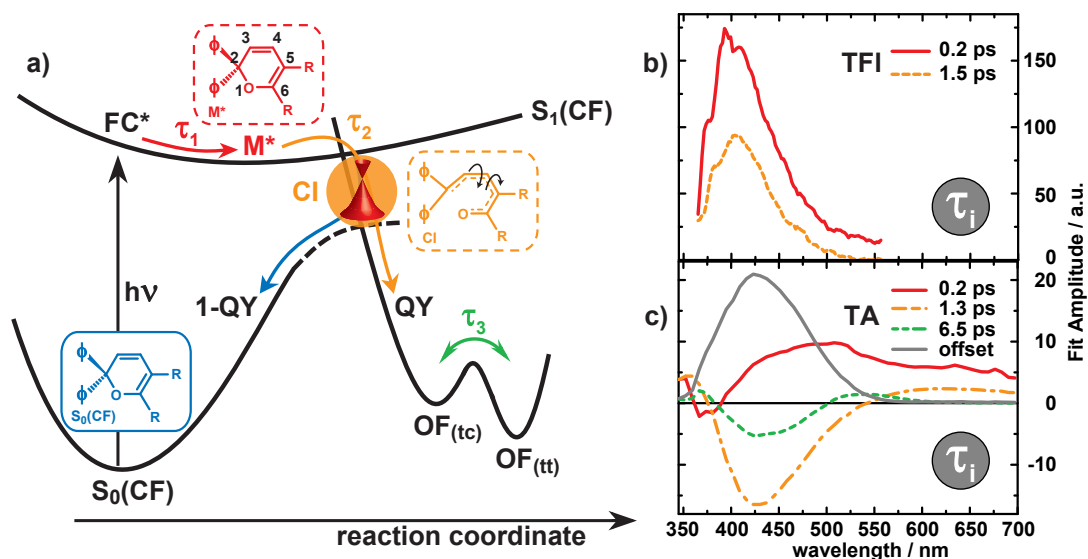


Abbildung 4.8: a) Neues Modell für die UV-induzierte Ringöffnung von DPBC. Der erste Schritt besteht in einer Relaxation aus dem Franck-Condon Bereich (FC*) in ein Minimum des ersten angeregten Zustandes (M^*) mit der Zerfallszeit τ_1 . In der Folge verzweigt sich der Zerfall mit τ_2 in einer konischen Durchschneidung (engl. *conical intersection* - CI) in einen Pfad, der zurück in den Grundzustand der geschlossenen Form (CF) führt und einen der in die OF Produktisomere führt. Darauf folgt in einer thermischen Equilibrierung eine Rotation um die C(3)-C(4) Doppelbindung in die trans-trans Geometrie von OF. Amplitudenspektren einer multiexponentiellen Datenanpassung der b) transienten Fluoreszenz bzw. c) transienten Absorption.

Es gibt weder in der Emission, noch in der Absorption Hinweise darauf, dass der Bindungsbruch zwischen O(1) und C(2)-Atom (Abb. 4.8a) bereits mit dieser ersten Zeitkonstanten zu assoziieren ist. Zum einen ist davon auszugehen, dass ein cisoider offener Precursor in der Emission eine vernachlässigbar kleine Oszillatorstärke besitzt. Abb. 4.8b zeigt aber, dass die Zerfallsamplitude von τ_2 gegenüber τ_1 ohne eine spektrale Verschiebung um etwa 50 % reduziert ist, und damit nicht von einer verdrehten, nicht-relaxierten Geometrie einer frühen ringoffenen Form von DPBC verursacht werden kann. In der transienten Absorption zeigt das zerfallsassoziierte Spektrum des τ_1 Prozesses in Abb. 4.8c kein blauverschobenes Produktspektrum, was ein Anzeichen wäre für eine frühe offene Form im angeregten Zustand. Der negative Signalbeitrag der τ_1 -Amplitude bei 375 nm kann auf ein Ausbleichen des Grundzustandes zurückgeführt werden (Abb. 4.1, schwarz). In dem in Abb. 4.8a vorgeschlagenen Modell wird davon ausgegangen, dass DPBC im Minimum des angeregten Zustandes M^* eine sehr ähnliche Struktur wie im Grundzustand der geschlossenen Form CF hat. Diese Behauptung wird von einigen theoretischen Studien gestützt, wonach DPBC im angeregten Zustand M^* lediglich leicht veränderte Bindungslängen aufweist, verursacht von verschiedenen Schwingungsmoden, die im Pyran-Ring angeregt werden [Zer84, Day95, Mig05].

4.3 Modell für die Ringöffnung von DPBC

Der Übergang in den elektronischen Grundzustand führt über eine flache Barriere und erfolgt im Pikosekundenzeitbereich mit τ_2 [Zer84, Day95, Mig05]. Dieser Prozess zeichnet sich aus durch einen Zerfall der Fluoreszenz und simultane Bildung des Produktspektrums in der transienten Absorption (Abb. 4.8b, c, orange). In Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen wird davon ausgegangen, dass der eigentliche Schritt der Ringöffnung mit dieser ps-Zeitkonstante τ_2 geschieht [Zer84, Day95, Mig05]. Im Punkt der Entartung zwischen der angeregten Zustandsfläche und der Potentialfläche des Grundzustandes (Abb. 4.8a, CI) verzweigt sich der weitere Verlauf. Bei einem Anteil, der der photochemischen Reaktionsquantenausbeute entspricht², wird an diesem Punkt die Bindung zwischen O(1) und C(2) gebrochen. Der Rest (1-QY) zerfällt zurück in die Ausgangsform CF. In einem nächsten Schritt geht es um die Verteilung der Population zwischen der trans-cis und der trans-trans Geometrie der offenen Form von DPBC.

Auf der Zeitskala einiger Pikosekunden sind in den Ergebnissen der transienten Absorption (TA) anhand der Zerfallsamplitude von τ_3 zwei Phänomene zu beobachten (Abb. 4.8c, grün). (i) Ein nicht-exponentieller Kühl-Prozess im Zuge dessen sich die Produkt-Absorption von längeren (hoch schwingungsangeregt) hin zu kürzeren Wellenlängen (relaxiert) verschiebt. Dies zeigt sich in der positiven Zerfallsamplitude von τ_3 bei 525 nm und der negativen bei 425 nm. (ii) Zusätzlich dazu ist bei 425 nm ein starker negativer Signalbeitrag zu beobachten, der nicht mit Kühlen in Verbindung steht. Dieser wird als Populationstransfer zwischen den beiden offenen Geometrien der Produktisomere interpretiert. Beide Isomere besitzen ein nahezu identisches Absorptionsspektrum unterscheiden sich aber in der Oszillatorstärke etwa um einen Faktor zwei ($\epsilon(\text{OF}_{(tc)}) \approx 2 \cdot \epsilon(\text{OF}_{(tt)})$) [Ott98]. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass mit der Zeitkonstante τ_3 die Population von $\text{OF}_{(tc)}$ zunimmt. Leider kann nicht beantwortet werden, ob mit der Zerfallszeit τ_2 zunächst nur eines oder schon beide Produktformen gebildet werden.

²Im Falle von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen in Acetonitril beträgt die Quantenausbeute 80 % [Gör02b].

4.4 Variation der Reaktionsparameter von DPBC

Im vorangegangenen Abschnitt wurde ein neues Modell für die lichtinduzierte Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen (DPBC) vorgestellt. Nun soll gezeigt werden, dass die Variation von Parametern wie der Polarität des Lösungsmittels, unterschiedliche Anregungswellenlängen und veränderte Viskosität sich konsistent innerhalb des neuen Modells beschreiben lässt. Die Ergebnisse aus transienten Absorptions- und Emissionsmessungen werden anhand des neuen Modells diskutiert. Zunächst wird ein Vergleich der Ringöffnungskinetik in dem polaren Lösungsmittel Acetonitril (ACN) mit dem unpolaren Lösungsmittel Hexan angestellt. Danach folgt eine Beschreibung für die Anregung von DPBC einerseits mit $\lambda_{exc} = 266$ nm in niedrige vibronische Niveaus des dritten elektronisch angeregten Zustandes (S_3), andererseits mit $\lambda_{exc} = 325$ nm in höhere vibronische Zustände des S_1 . Hier kann auch ein Vergleich der Wellenlängenabhängigkeit in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln (ACN und Hexan) gezogen werden. Abschließend wird die Viskositätsabhängigkeit der lichtinduzierten Ringöffnungsreaktion von DPBC bei $\lambda_{exc} = 266$ nm in den Lösungsmitteln Hexan und Dodecan untersucht. Die Variation der Lösungsmittelparameter wird in Tab. 4.1 zusammengefasst. Dabei

	ϵ	η [mPa s]	
Acetonitrile	36.64	0.369	polar-aprotic
Hexane	1.8865	0.300	non-polar
Dodecane	2.0120	1.383	non-polar

Tabelle 4.1: Übersicht der Lösungsmittelparameter für Acetonitril, Hexan und Dodecan [Lid95].

bezeichnet ϵ die relative Permittivität und η die Viskosität bei Raumtemperatur³. Acetonitril verfügt nicht über eine funktionelle Gruppe, welche Wasserstoffatome als Protonen abspalten kann und ist damit ein aprotisches (polares) Lösungsmittel. Alkane sind ebenso aprotisch und zudem wegen des geringen Unterschieds zwischen der Elektronegativität von Kohlenstoff und Wasserstoff unpolar. Dodecan zeichnet sich durch eine mit Hexan verglichen etwa 4.5 mal höhere Viskosität aus.

4.4.1 Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Photoreaktion von DPBC

In diesem Abschnitt wird die Reaktionsdynamik von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)-Chromen (DPBC) im polaren Lösungsmittel Acetonitril (vgl. Kap. 4.1 (TA) und Kap. 4.2 (TFl)) mit dem transienten Absorptions- (TA) und Fluoreszenz- (TFL)

³ ϵ bei 293.2 K und η bei 298.2 K.[Lid95]

4.4 Variation der Reaktionsparameter von DPBC

Signal im unpolaren Lösungsmittel Hexan verglichen. In Abb. 4.9a ist der Zeitverlauf der induzierten Absorptionsänderung nach Anregung der geschlossenen Form von DPBC bei 325 nm in Hexan dargestellt. Dabei ist eine große Ähnlichkeit in der Zeitentwicklung der Spektren mit den Ergebnissen im Lösungsmittel ACN zu beobachten (vgl. Abb. 4.2). Im sub-ps Zeitbereich erstreckt sich eine breite und unspezifische induzierte Absorption über den gesamten Spektralbereich, die vom roten Ende des Messbereiches hin zu kürzeren Wellenlängen leicht zunimmt (Abb. 4.9a, rot $t_D=0.3$ ps). Bei 425 nm ist ein schwacher negativer Signalbeitrag zu erkennen und unterhalb von 375 nm nimmt die induzierte Absorption wieder ab. Ganz analog zu dem beobachteten Verlauf der Absorptionsänderung in ACN in Kap. 4.1 ist auch in Hexan in der Folge im Zeitbereich weniger Pikosekunden ein Zerfall der ESA bei Wellenlängen >500 nm zu erkennen zusammen mit dem Aufbau der Produktbande bei 425 nm. Die zerfallsassoziierten Spektren (DAS) aus einer multiexponentiellen Anpassung der Messdaten mit drei Zeitkonstanten sind in Abb. 4.9b dargestellt. Der Verlauf der Spektren in Hexan ist kaum von dem in ACN (Abb. 4.3) zu unterscheiden. Selbst die ersten beiden Zeitkonstanten, von denen $\tau_2=1.3\pm 0.25$ ps den Übergang in die offene Form bzw. zurück in den Grundzustand der Ausgangsform beschreibt, sind innerhalb der Fehlertoleranz gleich. Einzig bei $\tau_3=10.3\pm 3.0$ ps sind geringe Unterschiede bemerkbar. Mit dieser Zeitkonstante wird nichtexponentielles Kühlen in den Schwingungsgrundzustand und ein Populationsausgleich zwischen der trans-cis und der trans-trans Geometrie der offenen Form von DPBC assoziiert. Neben der Zerfallszeit unterscheiden sich auch die Verhältnisse zwischen der negativen Zerfallsamplitude bei 425 nm zu der schwachen positiven Amplitude bei 525 nm. In Hexan beträgt das Verhältnis 20:4, in ACN 15:4. Es ist nicht verwunderlich, dass auch der Zeitverlauf der Fluoreszenz in Hexan in Abb. 4.9c eine große Übereinstimmung mit den Ergebnissen in ACN aufweist (Abb. 4.4). Auch in Hexan zerfällt das Emissionssignal mit einem Maximum bei 405 nm biexponentiell, wobei die Fluoreszenz bei Wellenlängen >500 nm im sub-ps Bereich zerfällt. Die Zerfallszeitkonstanten $\tau_1=0.2\pm 0.15$ ps und $\tau_2=1.15\pm 0.17$ ps aus einer biexponentiellen Anpassung der Messdaten sind im Rahmen der Fehlertoleranz mit denen der TA vergleichbar. Im Lösungsmittel Hexan befindet sich das Maximum der Amplitude von τ_2 der TFI-Messung im Vergleich zu τ_1 bei 54 % (Abb. 4.9d). Damit ist der Unterschied zu ACN wo das Maximum der Zerfallsamplitude von τ_2 bei 58 % liegt nur sehr gering (Abb. 4.4). Aus dem Vergleich der TA und TFI Messungen im polaren Lösungsmittel Acetonitril und dem unpolaren Hexan lässt sich der Schluss ziehen, dass die UV-induzierte Ringöffnungsreaktion von DPBC nicht von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst wird. Einerseits stimmen die gefundenen Zerfallszeitkonstanten für Absorptions- und Emissionsmessungen in beiden Lösungsmitteln überein, soweit es die Genauigkeit zulässt, andererseits zeigt sich in der Form der Zerfallsspektren eine sehr große Ähnlichkeit zwischen ACN und Hexan. In einem Reaktionsmodell das bereits unmittelbar nach UV-Anregung ein oder gar zwei nicht-relaxierte

4 Die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen

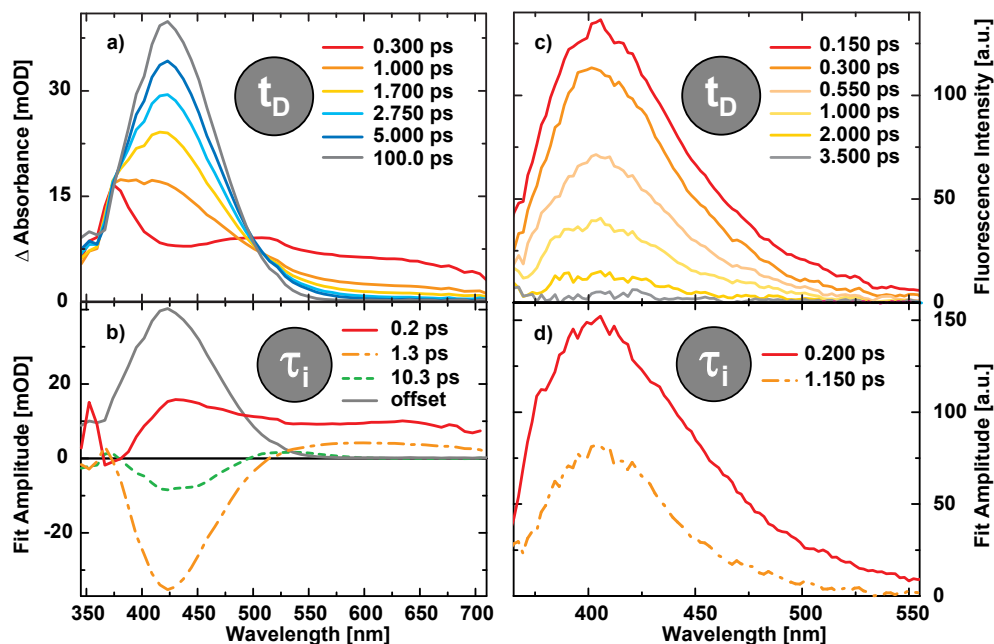


Abbildung 4.9: a) Zeitentwicklung der induzierten Absorption nach Anregung von DPBC bei 325 nm in Hexan. b) Amplitudenspektren (DAS) einer multiexponentiellen Anpassung der TA-Messung mit drei Zeitkonstanten τ_i und einem Offset-Spektrum. c) Zeitentwicklung der induzierten Emission nach Anregung von DPBC bei 320 nm in Hexan. d) DAS einer biexponentiellen Anpassung der TFI Messung mit den zugehörigen Zerfallszeiten τ_i .

Intermediate mit zwitterionischem oder biradikal-Charakter postuliert, wären bei einem Übergang von einem polaren zu einem unpolaren Lösungsmittel mit deutlichen Änderungen im transienten Absorptions- und Emissionssignal zu rechnen. Die Beobachtungen in diesem Abschnitt unterstützen hingegen das in Kap. 4.3.4 vorgestellte neue Reaktionsmodell ohne offene Precursor, bei dem der Pyran Ring des DPBC geschlossen bleibt, bis mit τ_2 der Übergang in den Grundzustand durch eine Verzweigung in einer konischen Durchschneidung stattfindet (Abb. 4.8, CI).

4.4.2 Variation der Anregungswellenlänge

In der Literatur wurde bereits von einem starken Effekt der Ringöffnungsreaktion von DPBC und verwandten Stoffen bei Anregung in unterschiedliche Schwingungsniveaus berichtet, wobei sich die meisten Untersuchungen auf spektroskopische Methoden mit geringer Zeitaufösung beschränken [Bec69, Bec99, Gen05, Bec05]. Gentili et al. haben bei transienten Absorptionsmessungen an DPBC in n-Heptan mit einer Anregungswellenlänge von 267 nm eine Abnahme der Quantenausbeute um 30-40 % im Vergleich zur Anregung bei 340 nm festgestellt [Gen04]. Aus diesem Anlass sollen im Folgenden Abschnitt die Ergebnisse von TA-Messungen

4.4 Variation der Reaktionsparameter von DPBC

an DPBC bei den Anregungswellenlängen 325 nm und 266 nm sowohl in ACN als auch in Hexan verglichen werden.

In Abb. 4.1 wurde gezeigt, dass CF keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich bei Wellenlängen >375 nm besitzt. Abb. 4.10 zeigt das Absorptionsspektrum der geschlossenen Form (CF) von DPBC im Lösungsmittel ACN im UV-Bereich. Darin ist eine ausgeprägte vibronische Struktur im ersten und zweiten elektronisch

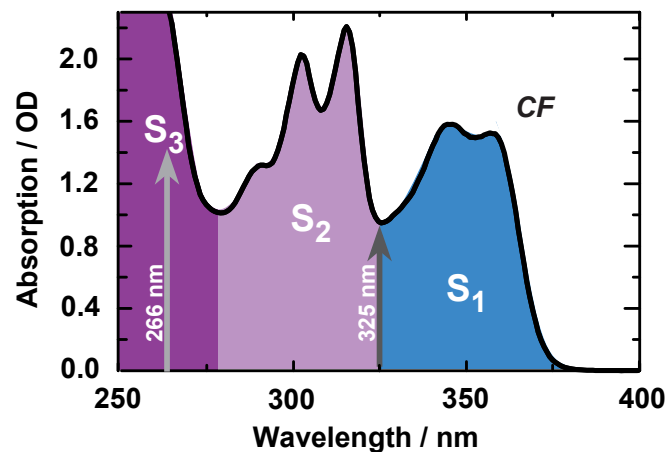


Abbildung 4.10: UV Absorptionsspektrum der geschlossenen Form (CF) von DPBC im Lösungsmittel ACN. Die Absorptionsbanden die dem Übergang in einen bestimmten elektronisch angeregten Zustand entsprechen sind farblich hervorgehoben. Die grauen Pfeile kennzeichnen die jeweilige Anregungswellenlänge.

angeregten Zustand zu erkennen. Eine Anregung bei 325 nm versetzt DPBC in einen hoch schwingungsangeregten Zustand im S_1 , während bei 266 nm ein niedriger Schwingungszustand im S_3 besetzt wird.

In Abb. 4.11a ist die Entwicklung der induzierten Absorption nach Anregung von DPBC bei 266 nm in ACN bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten dargestellt. Zu Beginn bei $t_D=0.2$ ps und 0.5 ps ist die für DPBC typische breite ESA Signatur zu erkennen, die auf der Sub-ps Zeitskala zerfällt. Beim Vergleich mit der ESA bei 325 nm Anregung in ACN fällt auf, dass die Anregung in den S_1 zu einem deutlicheren negativen Signalbeitrag zur ESA bei 425 nm und bei 350 nm führt Abb. 4.2. Im ps-Zeitbereich baut sich die charakteristische Produktbande bei 425 nm auf (Abb. 4.11a, $t_D=2, 5, 20$ ps). In einem Zeitbereich von einigen 10 ps ist ein geringfügiger Rückgang in der induzierten Absorption im Bereich <460 nm und zwischen 500-600 nm zu erkennen (Abb. 4.11a, $t_D=20, 1000$ ps). Betrachtet man die zugehörigen Zerfallsspektren in Abb. 4.11b ist festzustellen, dass die Amplituden für τ_1 bei Anregung in S_3 oder S_1 sehr ähnlich sind (vgl. Abb. 4.3). Ein Unterschied ergibt sich lediglich beim Nulldurchgang der Zerfallsamplitude, der bei 325 nm Anregung knapp unterhalb von 400 nm liegt und bei 266 nm Anregung etwa bei 405 nm. Die Amplitude des τ_2 -Prozesses hingegen, der

4 Die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen

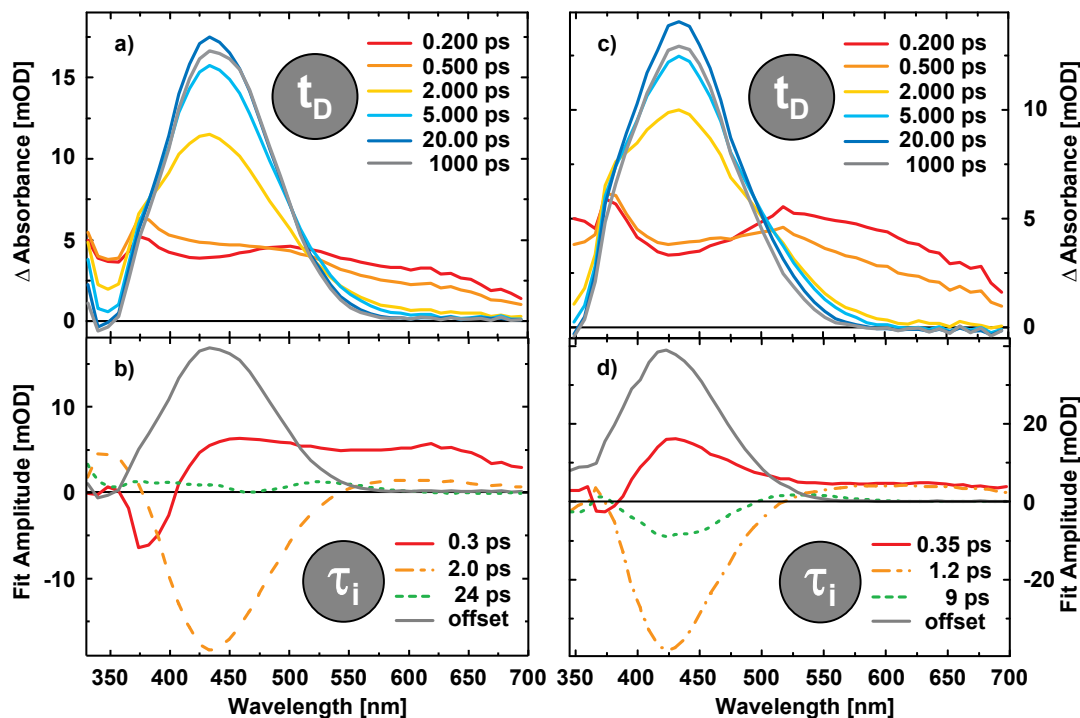


Abbildung 4.11: a) Zeitentwicklung der induzierten Absorption nach Anregung von DPBC bei 266 nm in ACN. b) Amplitudenspektren (DAS) einer multiexponentiellen Anpassung der TA-Messung (a) mit drei Zeitkonstanten τ_i und einem Offset-Spektrum. c) Zeitentwicklung der induzierten Absorption nach Anregung von DPBC bei 266 nm in Hexan. d) Amplitudenspektren (DAS) einer multiexponentiellen Anpassung der TA-Messung (c) mit drei Zeitkonstanten τ_i und einem Offset-Spektrum.

mit der Produktbildung assoziiert ist, ist bei beiden Anregungsbedingungen sehr ähnlich (Abb. 4.11b und Abb. 4.3 orange). Mit τ_3 ist im gesamten Bereich der Produktbande mit Ausnahme von 460 nm eine geringe Reduktion der induzierten Absorption verbunden. Die Zeitkonstanten $\tau_1=0.3\pm 0.15$ ps und $\tau_2=2.0\pm 0.2$ ps sind tendenziell bei 266 nm Anregung etwas größer als für den Fall der 325 nm Anregung.

Im Fall von Hexan ist in der Zeitentwicklung der induzierten Absorption bei $t_D < 1$ ps in Abb. 4.11c im Bereich > 500 nm eine stärkere ESA als bei 325 nm Anregung zu beobachten (Abb. 4.9a rot, orange). Der Aufbau der Produktbande verläuft im Wesentlichen analog bei beiden Anregungsbedingungen. Abb. 4.11d zeigt die zugehörigen Zerfallsspektren, welche fast identisch sind mit denen der 325 nm Anregung. Der einzige Unterschied ist im Verlauf der Amplitude von τ_2 bei Wellenlängen > 550 nm zu erkennen. Bei 266 nm Anregung ist in diesem Bereich die Amplitude für τ_1 und τ_2 gleich stark. Die Zeitkonstanten $\tau_1=0.35\pm 0.12$ ps, $\tau_2=1.2\pm 0.35$ ps und $\tau_3=9.0\pm 3.6$ ps stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit

4.4 Variation der Reaktionsparameter von DPBC

den Zerfallszeiten von DPBC in Hexan bei 325 nm Anregung überein. Somit lässt sich am Beispiel des unpolaren Lösungsmittels Hexan kein Effekt auf die Reaktionszeiten feststellen der auf die Anregung in unterschiedliche elektronische und vibronische Zustände zurückzuführen wäre.

Es soll nun der Versuch unternommen werden durch einen Vergleich der Verhältnisse in den Zerfallsamplituden der Zeitkonstante τ_2 eine Abschätzung über die relative Änderung der Produktquantenausbeute mit der Anregungswellenlänge anzustellen. Dies wird möglich, da sich die Amplitudenbeiträge von Produktbildung (Abb. 4.11c,d 375-550 nm) und ESA nicht im kompletten Spektralbereich überlagern. Induzierte Absorption, die im Zeitbereich weniger Pikosekunden zwischen 550-700 nm zerfällt wird dem angeregten Zustand zugeordnet (Abb. 4.8a, M^*). Der Verlauf der Zerfallsamplitude τ_2 ist in diesem Bereich bei DPBC sehr flach. Indem die Zerfallsamplitude von τ_1 in einem Bereich mit exklusiver ESA ΔOD^{ESA} (z.B. bei 600 nm) verglichen wird mit der Amplitudenstärke im Maximum der Produktbande bei etwa 425 nm im Offsetsignal der DAS (ΔOD^{OF}), lässt sich ein Verhältnis bilden, das mit der Ausbeute der Produktbildung zusammenhängt:

$$\frac{\left[\frac{\Delta OD^{ESA}}{\Delta OD^{OF}} \right]_{266nm}}{\left[\frac{\Delta OD^{ESA}}{\Delta OD^{OF}} \right]_{325nm}} = \frac{\left[\frac{\epsilon^{ESA} \cdot \Delta c^{ESA} \cdot d}{\epsilon^{OF} \cdot \Delta c^{OF} \cdot d} \right]_{266nm}}{\left[\frac{\epsilon^{ESA} \cdot \Delta c^{ESA} \cdot d}{\epsilon^{OF} \cdot \Delta c^{OF} \cdot d} \right]_{325nm}}$$

Dazu benötigt man einige Annahmen über die Extinktionskoeffizienten:

(i) es wird davon ausgegangen, dass die Oszillatorstärke des angeregten Zustandes von dem aus das Produkt gebildet wird für beide Anregungswellenlängen näherungsweise gleich ist

$$\left[\epsilon_{(600nm)}^{ESA} \right]_{266nm} \approx \left[\epsilon_{(600nm)}^{ESA} \right]_{325nm}$$

(ii) ϵ^{OF} ist unabhängig von der Anregungswellenlänge und (iii) das Photoprodukt OF wird aus demselben Ausgangszustand im S_1 gebildet. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich der obere Term vereinfachen zu einem Verhältnis der Konzentrationsänderung im angeregten Zustand zu einer Änderung der Produktpopulation:

$$\frac{\left[\frac{\epsilon^{ESA} \cdot \Delta c^{ESA} \cdot d}{\epsilon^{OF} \cdot \Delta c^{OF} \cdot d} \right]_{266nm}}{\left[\frac{\epsilon^{ESA} \cdot \Delta c^{ESA} \cdot d}{\epsilon^{OF} \cdot \Delta c^{OF} \cdot d} \right]_{325nm}} = \frac{\left[\frac{\Delta c^{ESA}}{\Delta c^{OF}} \right]_{266nm}}{\left[\frac{\Delta c^{ESA}}{\Delta c^{OF}} \right]_{325nm}} \approx \frac{\Phi_{266nm}}{\Phi_{325nm}}$$

Aus diesem Verhältnis lässt sich basierend auf dem Reaktionsmodell aus Abb. 4.8a eine grobe Abschätzung treffen über die relative Änderung der Produktquantenausbeute Φ mit der Anregungswellenlänge. In Tabelle 4.2 sind die Zwischenergebnisse dieser Abschätzung angegeben. Werden auf diese Art die Amplitudenverhältnisse der DAS wie oben beschrieben unter den genannten Annahmen für beide Anregungswellenlängen und in einem polaren und einem unpolaren Lösungsmittel verglichen, so ist nur im unpolaren Lösungsmittel Hexan ein Unterschied

4 Die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen

solvent	acetonitrile	hexane
$\frac{\Delta c^{ESA}}{\Delta c^{OF}}$ 266nm	5.2 ± 0.2 16.9 ± 0.2	4.8 ± 0.2 39.1 ± 0.2
$\frac{\Delta c^{ESA}}{\Delta c^{OF}}$ 325nm	5.9 ± 0.2 21.0 ± 0.2	9.5 ± 0.2 40.3 ± 0.2
Φ_{266nm} Φ_{325nm}	1.1 ± 0.1	0.5 ± 0.1

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der Zwischenergebnisse zur Abschätzung des Einflusses der Anregungswellenlänge auf die Produktausbeute in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln.

festzustellen. In Hexan nimmt die abgeschätzte Produktquantenausbeute bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm um ca. 50 % ab im Vergleich zur Anregung bei 325 nm. Im polaren ACN kann mit Rücksicht auf die Fehlergrenzen keine Änderung festgestellt werden. Insbesondere sei darauf hingewiesen, dass nur Aussagen zu dem geänderten Verzweungsverhältnis (Abb. 4.8a, orange und blau) im Übergangsbereich zum Grundzustand gemacht werden können. Über eine mögliche Verzweigung die unmittelbar nach der UV-Anregung aus einem höher angeregten Zustand als dem S_1 stattfindet kann aufgrund der begrenzten Zeitauflösung (~ 250 fs) leider keine Aussage gemacht werden.

4.4.3 Die Rolle der Viskosität bei der Ringöffnung von DPBC

Nachdem bisher der Einfluss der Polarität des Lösungsmittels und der Anregungswellenlänge auf die Reaktionsdynamik von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen (DPBC) untersucht wurde, soll abschließend die Rolle der Viskosität bei der Photoreaktion geklärt werden. Dazu wird DPBC in den unpolaren Lösungsmitteln Hexan und Dodecan bei 266 nm angeregt und die Zeitentwicklung der induzierten Absorptionsänderungen im UV und sichtbaren Spektralbereich verfolgt.

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass die transienten Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten, sowie die zerfallsassoziierten Spektren in unpolaren Lösungsmitteln auch bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen sehr große Ähnlichkeit aufweisen. Aus diesem Grund wird in Abb. 4.12 der Zeitverlauf der induzierten Absorptionsänderung bei der Abtastwellenlänge 430 nm gezeigt. In diesem Spektralbereich ist sowohl die Dynamik im angeregten Zustand als auch die Produktbildung zu beobachten (vgl. Abb. 4.11d). Die Absorptionsänderung bei 430 nm in Hexan wurde nach 200 ps und abgeschlossener Produktbildung auf einen Wert von 1 normiert. Unter der Annahme, dass identische Anregungsbedingungen in beiden Lösungsmitteln zur gleichen ESA führen, wurde in Abb. 4.12 das Signal von Dodecan auf das von Hexan bei einer Verzögerungszeit von 200 fs skaliert. Der Vergleich von Chromen in unterschiedlich viskosen Lösungsmitteln ergibt in der multiexponentiellen Datenanpassung im Rahmen der Fehlergrenzen die gleichen Zerfallszeitkonstanten. In Abb. 4.12

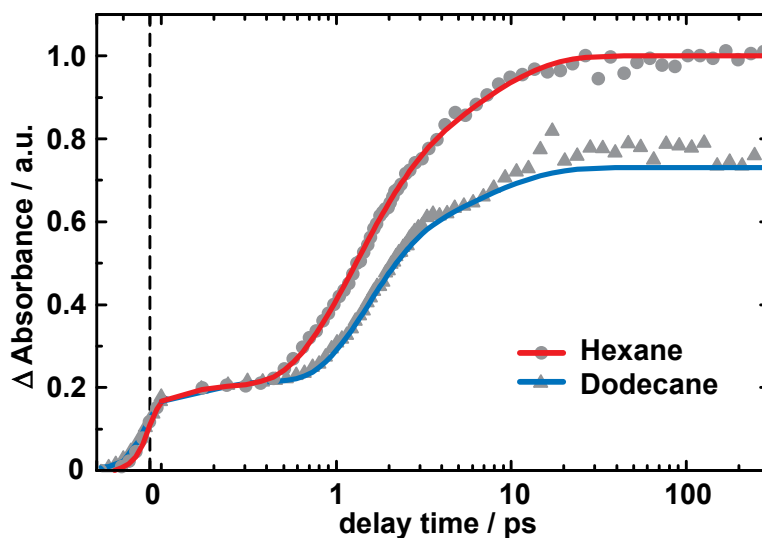


Abbildung 4.12: Transientes Absorptionssignal von DPBC nach 266 nm Anregung bei einer Abtastwellenlänge von 430 nm in Hexan und Dodecan. Die Transiente von Hexan wurde bei einer Verzögerungszeit von 200 ps auf einen Wert von 1 normiert. Die Transiente von Dodecan ist bei einer Verzögerungszeit von 200 fs auf das Signal von Hexan zu diesem Zeitpunkt skaliert. Die Zeitachse ist bei $t_D < 0.1$ ps linear und darüber logarithmisch.

ist zu erkennen, dass bei gleicher ESA die Produktausbeute in Hexan und Dodecan unterschiedlich groß ist, auch wenn der Anstieg der Produktabsorption mit derselben Zeitkonstante stattfindet. Anhand der normierten Darstellung lässt sich für Dodecan eine im Vergleich zu Hexan etwa 30 % geringere Produktausbeute ablesen. Mit der in Kap. 4.4.2 beschriebenen Methode zur Abschätzung der Änderung der Produktausbeute erhält man im Falle von Dodecan das Zwischenergebnis $\left[\frac{\Delta_c^{ESA}}{\Delta_c^{OF}} \right]_{266nm} = \frac{5.3 \pm 0.2}{13.6 \pm 0.2}$. Vergleicht man dies mit dem Wert in Tabelle 4.2 für 266 nm Anregung in Hexan so kommt man auch auf diese Weise zu einer um 30 % reduzierten Produktausbeute. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass sich das Verzweungsverhältnis im Übergangsbereich aufgrund der erhöhten Viskosität von Dodecan derart ändert, dass ein geringerer Anteil der elektronisch angeregten Moleküle in das Photoprodukt verzweigt (Abb. 4.8).

Entsprechend quantenchemischer Berechnungen ist eine Schwingung des Pyransystems aus der Ringebene hinaus präparativ für den Bindungsbruch zwischen dem O(1) und dem C(2)-Atom [Mig05]. Somit führt eine Besetzung dieser Schwingungsmode bevorzugt in das Photoprodukt. Bei Unterschieden in der Viskosität des Lösungsmittels ist davon auszugehen, dass dies einen Einfluss auf die präparative Schwingungsmode aus der Ringebene hinaus hat und somit zu einem veränderten Verzweungsverhältnis im Übergangsbereich zwischen S_1 und S_0 führt. Im deutlich viskoserem Lösungsmittel Dodecan besitzt ein geringerer Anteil eine

4 Die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen

ausreichend große Schwingungsanregung in der, die Ringöffnung einleitenden Mode, was eine kleinere Produktquantenausbeute zur Folge hat. Durch die Viskosität lässt sich somit direkt Einfluß nehmen auf das Verzweigungsverhältnis zwischen interner Konversion und Produktbildung.

Zusammenfassung

- Die Fluoreszenz von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen wurde zum ersten Mal bei Zimmertemperatur und in Lösung zeitaufgelöst gemessen.
- Es wurde gezeigt, dass keines der in der Literatur diskutierten Reaktionsmodelle für die UV-induzierte Reaktionsdynamik der Ringöffnung von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen (DPBC) mit den Ergebnissen zeitaufgelöster Absorptions- (TA) und Fluoreszenz-Messungen (TFI) im polaren Lösungsmittel ACN, oder im unpolaren Hexan in Übereinstimmung zu bringen ist.
- Ein neues Reaktionsmodell wurde vorgestellt (Abb. 4.8a), das sich an Erkenntnisse aus quantenchemischen Berechnungen anlehnt [Zer84, Mig05] und die experimentellen Ergebnisse konsistent beschreibt.
- Das neue Modell wurde durch eine Variation der Reaktionsparameter geprüft. Es wurde gezeigt, dass sich auch veränderte Anregungs- und Lösungsmittelbedingungen damit beschreiben lassen ohne eine Ausnahme zu bilden.
- Zur Übersicht sind die Ergebnisse der Variation der Reaktionsbedingungen in der Tabelle 4.3 zusammengefasst. Darin zeigt sich, dass die Zerfallszeitkonstanten aller Messungen unabhängig von Anregungswellenlänge, Polarität oder Viskosität innerhalb der erreichten Genauigkeit übereinstimmen.

Method	λ_{exc}	Solvent	τ_1	τ_2	τ_3
TA	325 nm	ACN	0.2±0.1 ps	1.3±0.25 ps	6.5±1.95 ps
TFI	320 nm	ACN	0.2±0.15 ps	1.5±0.38 ps	–
TA	325 nm	Hexane	0.2±0.1 ps	1.3±0.25 ps	10.3±3.0 ps
TFI	320 nm	Hexane	0.2±0.15 ps	1.15±0.17 ps	–
TA	266 nm	ACN	0.3±0.15 ps	2.0±0.20 ps	24±9 ps
TA	266 nm	Hexane	0.35±0.12 ps	1.2±0.35 ps	9.0±3.6 ps
TA	266 nm	Dodecane	0.35±0.12 ps	1.00±0.30 ps	7.0±2.1 ps

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der Zeitkonstanten aus den transienten Absorptions (TA) bzw. Emissions (TFI) Experimenten der Ringöffnungsreaktion von DPBC für die unterschiedlichen Anregungswellenlängen und Lösungsmittel.

4.4 Variation der Reaktionsparameter von DPBC

- Die Variation der Anregungswellenlänge hat im polaren Lösungsmittel ACN keinen signifikanten Einfluss. Im unpolaren Lösungsmittel Hexan hingegen wurde eine Abnahme der Produktausbeute von etwa 50 % beobachtet.
- Bei den selben Anregungsbedingungen konnte in dem, verglichen mit Hexan etwa 4.5 mal viskoserem Lösungsmittel Dodekan, eine Abnahme der Produktquantenausbeute von ca. 30 % festgestellt werden. Die Zeitkonstanten bleiben dabei im Rahmen der Messgenauigkeit jedoch unverändert.

5 Die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung - Das Beispiel HTI

Während es möglich ist den zeitlichen Verlauf chemischer Umwandlungsprozesse mit hoher Zeitauflösung zu verfolgen, stellt deren molekulare und funktionale Interpretation eine große Herausforderung dar. Die Identifizierung von intermediären Zuständen und deren Rolle bei der Produktbildung ist meist mit großen Unsicherheiten verbunden. Der Fortschritt auf dem Gebiet computergestützter quantenchemischer Methoden ermöglicht es anspruchsvolle theoretische Berechnungen immer komplexerer Moleküle durchzuführen. Dadurch bietet sich die Gelegenheit durch eine Verbindung von zeitaufgelösten Absorptions Experimenten mit modernen quantenchemischen Berechnungen eine detaillierte Beschreibung der zu Grunde liegenden chemischen Umwandlungsprozesse anzustreben.

Das photochrome Molekül Hemithioindigo (HTI) gehört einer neuen Klasse lichtschaltbarer Stoffe an [Cor08a, Cor07, Cor08b, Cor08c, Cor06]. Die chemische Struktur von HTI setzt sich zur einen Hälfte aus dem Farbstoff Thioindigo und zur anderen Hälfte aus Stilben zusammen. Der Einfluss dieser Bestandteile auf das photochrome Verhalten von HTI wurde bereits beschrieben [Cor08a]. HTI wurde aus den folgenden Gründen als Modell-Molekül für eine Isomerisierungsreaktion gewählt:

- HTI ist ein photochromer Stoff. Diese Eigenschaft ist für eine große Zahl an Anwendungen von praktischem Interesse, sei es in der Entwicklung neuer optischer Speichermedien, als lichtsensitive Filter in Sonnenbrillen oder als mechanische Trigger in Peptidstrukturen [Iri00, Fer03, Tam00, Dür90, Dug03, Cor07, Cor09].
- Die Isomerisierungsreaktion kann für beide Richtungen mit fs-Lichtimpulsen ausgelöst und mit hoher Zeitauflösung verfolgt werden. Die Absorptionsspektren der Z- bzw. E-Form erlauben eine selektive Anregung des jeweiligen Isomers.
- HTI ist ein neues Molekül, das sich aus den zwei wohlbekanntesten Schaltfarbstoffen Stilben und Thioindigo zusammensetzt [Orl75, Mei92, Ros71, Cor87].
- Die verhältnismäßig geringe Größe des HTI Moleküls ermöglicht moderne quantenchemische Berechnungen mit moderatem Aufwand an Rechenzeit.

5 Die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung - Das Beispiel HTI

In einer Reihe experimenteller Studien wurden unterschiedlich substituierte HTI Moleküle in polaren Lösungsmitteln mit zeitaufgelöster Spektroskopie untersucht und ein Modell für die Photoreaktionen $Z \rightarrow E$ und $E \rightarrow Z$ entwickelt [Cor08a, Cor07, Cor08b, Cor08c]. Dabei hat sich gezeigt, dass es signifikante Unterschiede in der Reaktionsdynamik zwischen der Hin- und Rückreaktion von HTI gibt und eine starke Abhängigkeit in der Substitution von Elektronen-Donor bzw. Akzeptor Gruppen im Thioindigo- und Stilbenteil des HTI Moleküls auftritt.

Im folgenden Kapitel soll durch Kombination von Experiment und Theorie anhand des Modellsystems HTI ein allgemeines Reaktionsschema für die Z/E-Isomerisierung in Molekülen entwickelt werden, bei denen Heteroatome den Elektronenfluss durch ihre unterschiedliche Elektronegativität beeinflussen. Die Komplexität der quantenchemischen Berechnungen und der Ergebnisse der zeitaufgelösten Absorptionsmessungen wird reduziert, indem das einfachste HTI Molekül, ohne Substitution in einer unpolaren Lösungsumgebung (Cyclohexan) untersucht wird. Die quantenchemischen Rechnungen wurden von Nenov et al. durchgeführt - eine detaillierte Beschreibung der eingesetzten Methoden findet sich bei [Nen10].

Im einführenden Abschnitt wird auf die Absorptionseigenschaften der beiden HTI Isomere in Cyclohexan eingegangen und anhand zeitaufgelöster Messungen gezeigt, dass sich die Isomerisierungsreaktion von HTI für die beiden Reaktionsrichtungen deutlich unterscheidet. Anschließend wird detailliert auf die $Z \rightarrow E$ Isomerisierung von HTI in Cyclohexan eingegangen. Danach wird in analoger Weise die Rückreaktion $E \rightarrow Z$ betrachtet. Es folgt ein Teil, in dem die experimentellen Ergebnisse zusammen mit den Reaktionskoordinaten aus den theoretischen Betrachtungen diskutiert werden. Daraus ergibt sich ein tiefgehendes Verständnis über die molekularen Umwandlungsprozesse im Verlauf der Photoreaktion.

5.1 Grundlagen der HTI Photochemie

Ergänzend zu den Informationen aus Kap. 2.4 sollen zunächst die grundlegenden spektroskopischen Eigenschaften des untersuchten Systems vorgestellt werden. Das Absorptionsspektrum von unsubstituiertem Hemithioindigo in Cyclohexan ist in Abb. 5.1 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die Absorption des Z-Isomers bei 450 nm stark ansteigt bis zu einem Maximum bei 425 nm gefolgt von einem Minimum in der UV-Absorption bei etwa 340 nm (Abb. 5.1, blau). Die Emission des Z-Isomers erstreckt sich von 420-700 nm mit einem Maximum bei 480 nm (Abb. 5.1, rot). Durch UV-Belichtung wird die Z-Form in die E-Form überführt. Bei kontinuierlicher Belichtung im Bereich von 410 nm (vgl. Kap. 3.5) stellt sich ein photostationäres Gleichgewicht (engl. *photostationary state* - pss) ein, mit einem E-Anteil von mehr als 70 % (Abb. 5.1, grün).

In Abb. 5.2 sieht man den Vergleich der transienten Absorption der a) Z-E und b) E-Z Isomerisierung von HTI. Betrachtet man rein qualitativ den Verlauf der

5.1 Grundlagen der HTI Photochemie

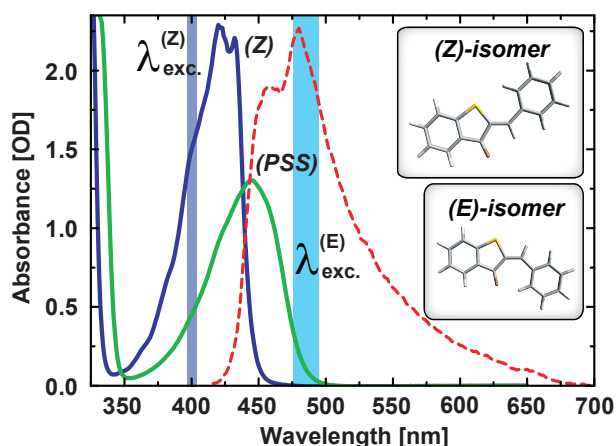


Abbildung 5.1: Absorptionsspektrum von Z-HTI (blau) bzw. des photostationären Gleichgewichts (PSS) nach UV-Belichtung (grün). Das Fluoreszenzspektrum des Z-Isomers ist in rot dargestellt. Blaue Balken markieren den Bereich der Anregungswellenlänge im transienten Absorptionsexperiment. In den Kästen ist schematisch die chemische Struktur des Z- und E-Isomers abgebildet (Sauerstoffatom in rot, Schwefelatom in gelb).

transienten Absorption der Z→E Isomerisierung von HTI in Abb. 5.2a so ist im Vergleich mit der Rückrichtung (Abb. 5.2b) zu erkennen, dass sich die beiden Prozesse deutlich in ihrer Reaktionszeit unterscheiden. Während bei der Z→E Reaktion große Absorptionsänderungen in einem Zeitbereich um 10 ps zu beobachten sind, weist die E→Z Reaktion eine etwa zehnmals schnellere Kinetik auf. In den folgenden Abschnitten sollen nun die beiden Isomerisierungsreaktionen im Detail an dem Modellsystem untersucht werden.

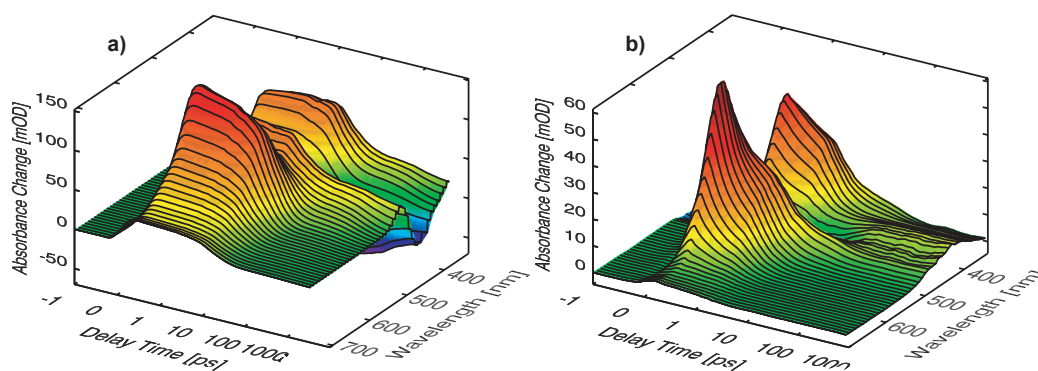


Abbildung 5.2: 3-dimensionale Darstellung des Verlaufs der induzierten Absorptionsänderung der a) Z→E bzw. b) E→Z Isomerisierung von HTI in Cyclohexan. Die Zeitachse hat zwischen -1 und 1 ps einen linearen und danach einen logarithmischen Verlauf.

5.2 HTI Z-E Isomerisierung

In Abb. 5.3a sind die transienten Spektren für verschiedene Verzögerungszeiten dargestellt. Die Anregung der Z-Form von HTI mit Lichtimpulsen von 400 nm führt unmittelbar zu starken Absorptionsänderungen. Bei kurzen Verzögerungszeiten (0.2 ps) ist über den gesamten untersuchten Spektralbereich eine breite strukturierte Absorptionsänderung zu beobachten. Die Absorptionsänderung zeichnet sich durch Maxima bei 450 nm und 550 nm und ein Minimum bei 425 nm aus. Die Zunahme der induzierten Absorption in diesem frühen Zeitbereich kann der Absorption des angeregten Zustandes zugeordnet werden (ESA). Der negative Signalbeitrag ist einerseits vom Ausbleichen der Grundzustandsabsorption bei 425 nm (GSB), andererseits von stimulierter Emission (SE) bei 480 nm überlagert. Die spektrale Lage des GSB und SE Signalbeitrags sind in guter Übereinstimmung mit den stationären Spektren des Z-Isomers von HTI (Abb. 5.1). Im Zeitbereich weniger Pikosekunden (0.2 - 2 ps) sind geringe Veränderungen in der Lage der Maxima der induzierten Absorptionsänderung und in der Oszillatorstärke von ESA und SE zu erkennen. Der maßgebliche Zerfall des induzierten Absorptionssignals wird auf der Zeitskala von 10 ps beobachtet (Abb. 5.3a, 2.0 ps, 6.0 ps, 12 ps). Nach diesem Zerfall ist ein breites Absorptionssignal mit einem Maximum bei 460 nm und einem Minimum bei 425 nm zu erkennen (Abb. 5.3a, 25 ps). Nach einigen hundert Pikosekunden zerfällt ein Großteil der induzierten Absorption im Bereich >450 nm und hinterlässt eine Absorptionsänderung die dem Z-E cw-Differenzspektrum entspricht (Abb. 5.3a, 3500 ps). Das Ausbleichen bei 425 nm zusammen mit der Zunahme der Absorption bei 450 nm wird von der Umwandlung einiger Z-Isomere in E-Isomere verursacht. Der Zeitbereich von 10 ps im Verlauf der Photoreaktion

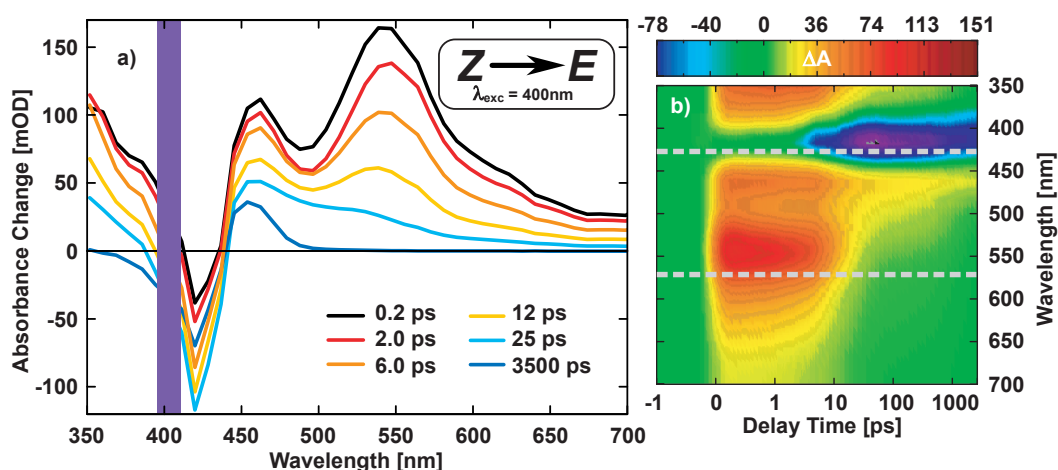


Abbildung 5.3: a) Transiente Spektren der Z→E Isomerisierung von HTI in Cyclohexan für verschiedene Verzögerungszeiten. b) 2D-Plot der induzierten Absorptionsänderungen mit einer linearen Auftragung der Zeit zwischen -1 und 1 ps und logarithmisch für $t_D > 1$ ps.

ist in Abb. 5.3b anhand der zweidimensionalen Darstellung der induzierten Absorptionsänderungen deutlich zu erkennen. Zur genaueren Analyse der Kinetik des Isomerisierungs Prozesses wird die zeitliche Entwicklung der Absorptionsänderung bei zwei ausgewählten Abtastwellenlängen (Abb. 5.3b grau gestrichelt, $\lambda_{Pr} = 437$ und 573 nm) betrachtet. Am Zeitnullpunkt bei $\lambda_{Pr} = 573$ nm wird eine starke positive Absorptionsänderung beobachtet, gefolgt von einer wesentlich schwächeren Abnahme im Bereich von 2 ps (Abb. 5.4, violett). Im Bereich von 10 ps findet ein Zerfall der induzierten Absorptionsänderung statt. Nur eine sehr geringe Amplitude zerfällt weiter auf einer Zeitskala einiger 100 ps. Bei 437 nm hingegen ist im sub-ps Zeitbereich kaum eine Zunahme der Absorption zu beobachten. In Abb. 5.4

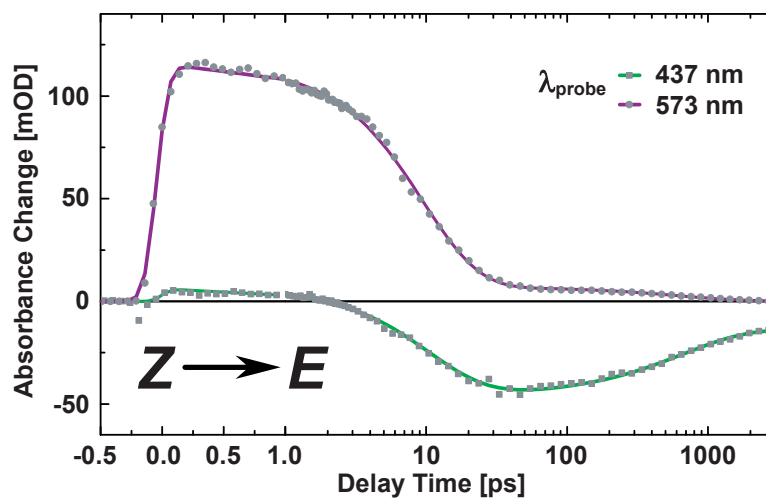


Abbildung 5.4: Zeitliche Entwicklung der Absorptionsänderung bei zwei ausgewählten Abtastwellenlängen $\lambda_{Pr} = 437$ nm (grün) und 573 nm (violett). Dabei ist die lineare Auftragung der Zeit zwischen -1 und 1 ps und logarithmisch für $t_D > 1$ ps zu beachten.

ist zu erkennen wie im Bereich von 10 ps bei 437 nm die induzierte Absorption ausbleicht. Dieses Ausbleichen erholt sich im weiteren Zeitverlauf einiger 100 ps bis zu einem negativen Offset bei der längsten gemessenen Verzögerungszeit von 3500 ps.

In Abb. 5.5 sind die Amplitudenspektren eines globalen Fits mit drei Exponentialfunktionen und einem Offset dargestellt, die den beobachteten Zeitverlauf der Absorptionsänderungen gut beschreiben (vgl. farbige Fitkurven in Abb. 5.4). Die erste Zeitkonstante $\tau_0 = 2.0 \pm 0.8$ ps ist nur mit geringen Absorptionsänderungen assoziiert. Diese kleinen Veränderungen im Absorptionsverhalten legen nahe, dass in diesem Schritt Relaxationsprozesse im angeregten elektronischen Zustand stattfinden. Dabei ist zu bemerken, dass Änderungen im SE Signal innerhalb dieses ersten Schrittes wesentlich geringer ausfallen, als bei HTI in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Methanol [Cor07, Cor08c, Cor06]. Der Rückgang

5 Die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung - Das Beispiel HTI

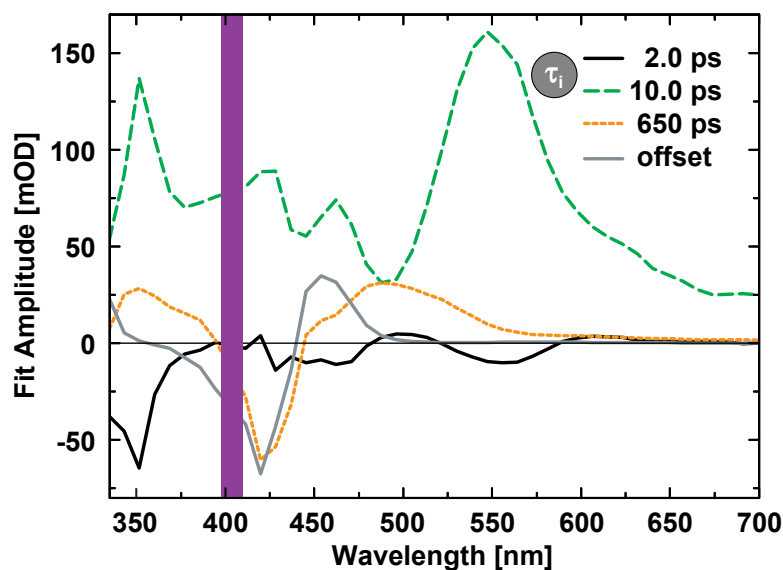


Abbildung 5.5: Zerfallsassoziierte Spektren der HTI Z→E Reaktion mit den aus dem Fit gewonnenen Zeitkonstanten τ_i und einem Offset für unendlich lange Zerfallszeiten. Der Bereich in dem gestreutes Anregungslicht die Daten verfälscht ist mit einem Balken ausgeblendet.

in der ESA und die Zunahme der Grundzustandsabsorption wird mit einer starken Amplitude von der dominanten Zerfallskinetik mit $\tau_1 = 10 \pm 1$ ps beschrieben (Abb. 5.5, grün). Damit ist der Übergang aus dem angeregten elektronischen Zustand in entweder die Ausgangs-Form, oder das E-Isomer verknüpft. Diese Interpretation gründet sich auf den Zerfall der ESA zusammen mit dem SE Signal (~ 480 nm) und dem Dip in der Zerfallsamplitude bei 450 nm, einem Wellenlängenbereich der dem Maximum der Produktabsorption entspricht (Abb. 5.1, grün). Dabei ist zu beachten, dass ein negativer Beitrag einer Zerfallsamplitude einerseits von dem Zerfall eines negativen Absorptionssignals (z.B. SE) verursacht werden kann, andererseits auch von dem Aufbau einer neuen Absorption (z.B. Produktbildung). Auf einer späteren Zeitskala beschreibt die Zeitkonstante $\tau_2 = 650 \pm 200$ ps den schwachen Rückgang der Absorption zwischen 335 nm und 560 nm zusammen mit einer Erholung der Grundzustandsabsorption bei 425 nm (Abb. 5.5, orange). Aufgrund der großen Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Zeitkonstante τ_2 ist nur eine vorläufige Deutung des zu Grunde liegenden Prozesses möglich. Es besteht die Möglichkeit, dass mit τ_2 der Zerfall eines Triplett Zustandes verknüpft ist. Allerdings könnte diese Dynamik auch auf eine Planarisierung des E-Isomers zurückgeführt werden. In stationären Belichtungsexperimenten wurde die photochemische Reaktionsquantenausbeute $\Phi_{pc}^{(Z)} = 0.230 \pm 0.035$ für die Z→E Reaktion im schwach polaren Lösungsmittel Dichlormethan bestimmt. Demnach zerfallen etwa drei Viertel der S_1 -Population nicht in das Photoprodukt, sondern auf anderen Wegen zurück in den Grundzustand des Z-Isomers. Die Fluoreszenzquantenaus-

beute von HTI in Cyclohexan ist mit $\Phi_{fl}^{(Z)} < 0.0005$ sehr gering (berechnet mit einer strahlenden Rate von $\tau_{rad} \approx 15 \text{ ns}$ ¹). Folglich sollte der emittierende angeregte Zustand eine ungefähre Lebensdauer τ_{S1} von etwa $\tau_{S1} \approx \tau_{rad} \cdot \Phi_{fl}^{(Z)} = 4.5 \text{ ps}$ haben. Zeitaufgelöste Emissionsexperimente zeigen einen biexponentiellen Zerfall der Fluoreszenz mit einer Zeitkonstante im Bereich von 5 ps bei 505 nm und einer zweiten im Bereich von 50 ps bei 485 nm. Die Amplitude des späteren Zerfalls ist dabei gegenüber dem schnellen Prozess um einen Faktor 4 größer. Aufgrund dieser Beobachtung ist anzunehmen, dass die Zeitkonstante τ_2 im transienten Absorptionsexperiment mit dem Zerfall einer verbleibenden S_1 -Population in Verbindung steht. Diese Beobachtung passt zu der Interpretation von Dreuw et al. [Plö09].

5.3 HTI E-Z Isomerisierung

Der Verlauf der induzierten Absorptionsänderungen nach Anregung der E-Form von HTI in Cyclohexan bei 480 nm ist in Abb. 5.6 dargestellt. Kurz nach dem Anregungslichtimpuls sind bei einer Verzögerungszeit von 100 fs im Bereich $< 650 \text{ nm}$ starke Signalbeiträge von der Absorption des angeregten Zustandes (ESA) und dem Ausbleichen des Grundzustandes (GSB) zu erkennen. Letzteres ist nur schwer zu beobachten, da in einem hellblau markierten Bereich gestreutes Anregungslicht das Messsignal verfälscht. Das induzierte Absorptionssignal zerfällt bereits auf der sub-ps Zeitskala mit einer starken Amplitude bei 540 nm (Abb. 5.6, a $t_D = 0.1, 0.25,$

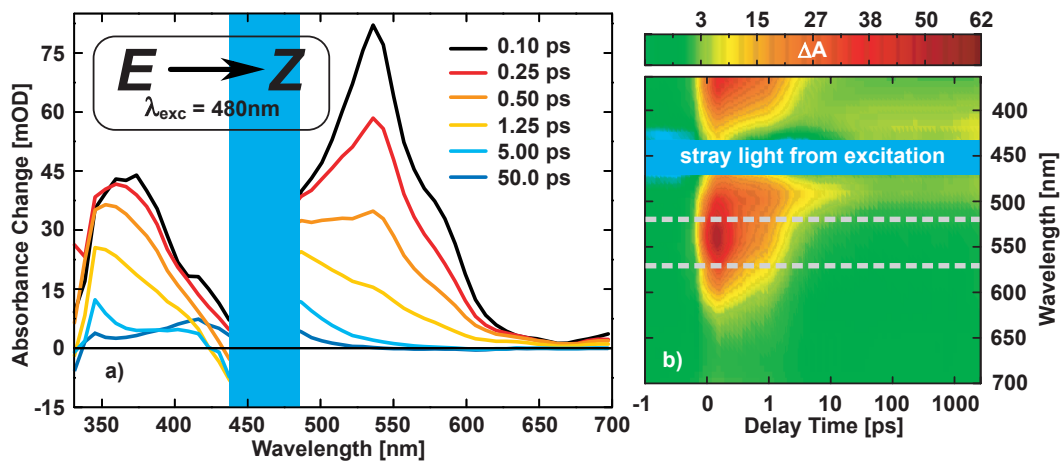


Abbildung 5.6: a) Transiente Spektren der E→Z Isomerisierung von HTI in Cyclohexan für verschiedene Verzögerungszeiten. b) 2D-Plot der induzierten Absorptionsänderungen mit einer linearen Auftragung der Zeit zwischen -1 und 1 ps und logarithmisch für $t_D > 1 \text{ ps}$. Die blauen Balken markieren einen Wellenlängenbereich in dem aufgrund von gestreutem Anregungslicht das Signal überlagert wurde.

¹Der Wert wurde anhand der Strickler-Berg Relation abgeschätzt (vgl. Kap. 2.1, Gl. 2.2)

5 Die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung - Das Beispiel HTI

0.5 ps). Anschließend folgt ein weiterer Zerfallsprozess im Pikosekundenzeitbereich mit dem die Absorption bei Wellenlängen <650 nm deutlich abnimmt (Abb. 5.6,a $t_D = 0.5, 1.25, 5.0$ ps). Daraufhin ändert sich die Absorption nur noch geringfügig bis nach 50 ps das finale Spektrum erreicht ist, mit einem positiven Offset im Bereich von 400 nm. Dies deutet auf eine Umwandlung in das Z-Isomer hin, wobei der Streulichteinfluss verhindert das gleichzeitige Ausbleichen der Absorption der E-Isomere zu beobachten. In Abb. 5.6,b ist deutlich zu erkennen, dass die größten Absorptionsänderungen im Bereich von 1 ps auftreten und nur noch geringe Änderungen bei 10 ps folgen. Anhand der Absorptionsänderungen bei zwei ausgewählten Abtastwellenlängen (Abb. 5.6b grau gestrichelt) kann die Kinetik des E \rightarrow Z Isomerisierungs Prozesses im Detail betrachtet werden. Das transiente Absorptionssignal ist in Abb. 5.7 für die Abtastwellenlängen $\lambda_{Pr} = 518$ nm und 568 nm dargestellt. Gegenüber der Z \rightarrow E-Reaktion zeigt sich die wesentlich schnell-

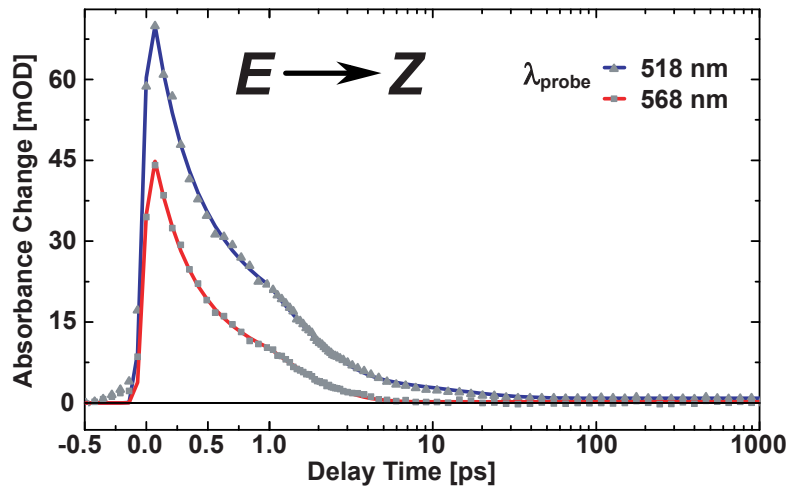


Abbildung 5.7: Zeitlichen Entwicklung der Absorptionsänderung bei zwei ausgewählten Abtastwellenlängen $\lambda_{Pr} = 518$ nm (blau) und 568 nm (rot). Dabei ist die lineare Auftragung der Zeit zwischen -1 und 1 ps und logarithmisch für $t_D > 1$ ps zu beachten.

lere Dynamik der Photoreaktion in der E \rightarrow Z Richtung. Die induzierte Absorption zerfällt in beiden Abtastwellenlängen, die in einem Bereich der ESA liegen, bis 30 ps komplett. Starke Absorptionsänderungen sind im Femtosekundenzeitbereich und um 1 ps zu beobachten.

Ein globaler Fit mit drei Exponentialfunktionen und einem Offset erlaubt eine gute Anpassung der Messdaten. Der Verlauf der Fitfunktion ist bei den zwei ausgewählten Abtastwellenlängen in Abb. 5.7 in Farbe hinter den Datenpunkten in grau dargestellt; Abb. 5.8 zeigt die zerfallsassoziierten Amplitudenspektren dieser Datenanpassung. Die erste Zeitkonstante ergibt $\tau_0 = 260 \pm 80$ fs, was nach dem in Kap. 2.4 vorgestellten Modell einer Relaxation aus dem Franck-Condon Punkt

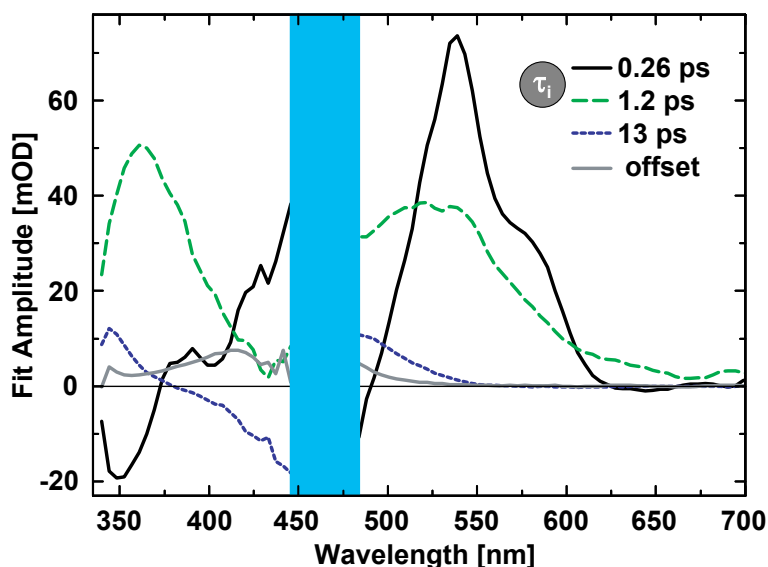


Abbildung 5.8: Zerfallsassoziierte Spektren der HTI E→Z Reaktion mit den aus dem Fit gewonnenen Zeitkonstanten τ_i und einem Offset für unendlich lange Zerfallszeiten. Der Bereich in dem gestreutes Anregungslicht die Daten verfälscht ist mit einem Balken ausgeblendet.

entspricht. Allerdings ist die Zerfallsamplitude von τ_0 im Vergleich zu der der Z→E-Reaktion wesentlich größer. Außerdem gibt es Hinweise für einen Zerfall des angeregten Zustandes mit dieser Zeitkonstante: Die große Amplitude bei 540 nm markiert einen Zerfall der ESA. Eine Erholung des Grundzustandes zwischen 450 und 500 nm ist wegen des starken Einflusses von gestreutem Anregungslicht (Abb. 5.6 und Abb. 5.8, blauer Balken) nicht zu erkennen. Es folgt der Prozess der der Produktbildung zugeordnet wird mit $\tau_1 = 1.2 \pm 0.4$ ps der ebenso den Übergang in den Grundzustand beschreibt. Danach wird mit einer geringen sigmoidalen Amplitude und einer Zeitkonstante $\tau_2 = 13 \pm 6$ ps das Kühlen von vibronisch heißen HTI-Molekülen im elektronischen Grundzustand beschrieben. Da bei diesem Prozess nicht-exponentielle Zeitverläufe zu erwarten sind, gibt τ_2 nur eine Abschätzung für die Kühlzeit an. Bei der Z→E-Reaktion findet der Schritt der Produktbildung im selben Zeitbereich statt wie das Schwingungskühlen, weshalb in diesem Fall der Kühlprozess nicht getrennt beobachtet werden konnte.

Im nächsten Teilabschnitt sollen die bisher präsentierten experimentellen Befunde zusammen mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen diskutiert werden. Aus dieser Kombination werden neue Erkenntnisse über die molekularen Umwandlungsschritte für die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung erwartet.

5.4 Kombination von Theorie und Experiment

Die theoretische Betrachtung der Z/E-Isomerisierung von HTI, welche von Nenov et al. [Nen10] beschrieben wird, offenbart mehrere Zerfallskanäle über einen Saum an energetisch tief liegenden, und vom Franck-Condon Punkt aus erreichbaren, konischen Durchschneidungen. Aufgrund der starken Unterschiede zwischen der Z→E-Reaktion und der Rück-Isomerisierung werden im Folgenden die jeweiligen Reaktionsrichtungen getrennt diskutiert.

5.4.1 Die Z-E Isomerisierung

Unmittelbar nach Photoanregung bei 400 nm relaxiert das HTI Molekül im S_1 , indem sich die Bindungslängen anpassen (hauptsächlich im Bereich der zentralen C=C Doppelbindung). Die Lösungsumgebung stellt sich auf die veränderte Elektronendichteverteilung ein. Das Molekül folgt einem flachen Verlauf der potentiellen Energie im angeregten Zustand in ein lokales Minimum, wobei sukzessive die Energie aus der Anregung zu einer Bewegung entlang der Torsions- und Pyramidalisierungs-Koordinate führt (Kap. 2.4.1). Dieser Prozess ist mit der ersten beobachteten Zeitkonstante $\tau_0 = 2.0 \pm 0.8$ ps assoziiert, die nur mit geringen Änderungen in der Absorption verknüpft ist. Ein Hinweis für die Existenz eines solchen lokalen Minimums auf der Potentialfläche des ersten angeregten elektronischen Zustandes gibt die beobachtete schwache Fluoreszenz. Die Rechnungen zeigen, dass die $\pi\pi^*$ und die dunklen $n\pi^*$ Zustände im Franck-Condon Bereich nahezu die gleiche Energie besitzen. Es ist daher davon auszugehen, dass neben dem Singlettkanal auch eine Relaxation über den Triplett-Zustand stattfindet und beide zu der Rate $k_0 = 1/\tau_0$ beitragen. Aus den Absorptionsänderungen im Bereich der Grundzustandsabsorption des Z-Isomers bei 425 nm kann die Triplett Ausbeute Φ_{isc} relativ zur Produktausbeute $\Phi_{pc}^{(Z)}$ abgeschätzt werden: $\Phi_{isc} \approx \Phi_{pc}^{(Z)} = 23\%$. Die Amplitude des finalen Offset Spektrums bei 455 nm, einem Bereich in dem die Umwandlung vom Z- in das E-Isomer beobachtet werden kann, und die Erholung des Ausbleichens der Grundzustandsabsorption bei 420 nm sind vergleichbar groß. Folglich ist davon auszugehen, dass etwa 77% der Moleküle über den Singlett-Reaktionsweg relaxieren.

Die nächste Zeitkonstante $\tau_1 = 10 \pm 1$ ps wird dem Überwinden einer flachen Barriere aus dem Minimum im S_1 zugeordnet und dem darauf folgenden Zerfall in den elektronischen Grundzustand über einen Saum aus konischen Durchschneidungen. Berechnungen entlang dieses Saums deuten auf zwei Reaktionskanäle hin, die zur gemeinsamen Rate $k_1 = 1/\tau_1$ beitragen und über unterschiedliche konische Durchschneidungen verlaufen. Der reaktive Kanal mit einem erwarteten Produkt/Edukt Verhältnis von 1/1 (23%/23%) und einen "Rest"-Kanal mit einem Beitrag von $77\% - 23\% - 23\% = 31\%$. Davon ausgehend kann eine effektive reaktive Rate $k_{eff,Z-E}$ für die Z/E-Isomerisierung abgeschätzt werden, mit

der HTI aus dem lokalen Minimum in das Photoprodukt, die E-Form relaxiert: $k_{eff,Z-E} \approx 1/(16.8 \pm 1.6) \text{ ps}^{-1}$. Es gibt keine Hinweise auf einen erreichbaren Punkt auf dem Saum aus konischen Durchschneidungen an dem ein reiner Zerfall ausschließlich in die E-Form möglich ist.

5.4.2 Die E-Z Isomerisierung

Der allererste Prozess $\tau_0 = 260 \pm 80 \text{ fs}$, mit dem das Molekül nach der Photoanregung aus dem Franck-Condon Bereich relaxiert, ist mit dem der Z→E-Reaktion vergleichbar und führt ebenso in ein lokales Minimum. Allerdings gibt es bei der E-Form keine experimentellen Hinweise für die Bildung einer Triplet Population und es ist davon auszugehen, dass 100% der angeregten HTI-Moleküle über den Singlett-Pfad zerfallen. Im Vergleich zur Z→E-Reaktion ist im Zeitbereich von hundert ps kein Zerfall von Absorption mehr zu erkennen. Aus dem lokalen Minimum auf der Potentiallandschaft des ersten elektronisch angeregten Zustandes gibt es zwei Möglichkeiten für E-HTI weiter zu zerfallen. Zum Einen entlang der Torsionskoordinate, was zu einer konischen Durchschneidung in das Photoprodukt Z-HTI führt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass das Molekül in einer Bewegung des Hemistilben Teils zum Sauerstoff hin eine Geometrie einnimmt, die durch eine andere konische Durchschneidung zu einer ultraschnellen Deaktivierung zurück in den Grundzustand der Ausgangsform führt. Der erste Reaktionsweg ist der produktbildende Schritt. Dieser ist mechanistisch vergleichbar mit dem Verlauf, der für die Z→E-Reaktion diskutiert wurde. Mit einer analogen Abschätzung wie im obigen Abschnitt und dem erwarteten Edukt/Produkt Verhältnis von 1/1 an der konischen Durchschneidung des produktbildenden Schritts, zusammen mit der niedrigeren Produktquantenausbeute $\Phi_{pc}^{(E)} = 5.3 \%$ kommt man zu dem Ergebnis, dass nur etwa 10.6 % aller Moleküle diesem Pfad folgen. Die verbleibenden 89.4 % entfallen auf den zweiten, nichtreaktiven Reaktionsweg, der zu einer ultraschnellen Entvölkerung des angeregten Zustandes führt. Zusammen mit den experimentellen Ergebnissen kann erneut die effektive Rate $k_{eff,E-Z}$ für die Bildung des Z-Isomers aus dem lokalen Minimum abgeschätzt werden. Mit den Werten für $\tau_1 = 1.2 \pm 0.4 \text{ ps}$ und der photochemischen Reaktionsquantenausbeute $\Phi_{pc}^{(E)}$ ergibt sich $k_{eff,Z-E} \approx 1/(11.3 \pm 3.7) \text{ ps}^{-1}$. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem, der für den reaktiven Reaktionsweg bei der Z→E-Isomerisierung bestimmt wurde, allerdings wesentlich langsamer als der konkurrierende nichtreaktive Zerfall direkt zurück in die Ausgangsform $k_{NR} \approx 1/(1.3 \pm 0.4) \text{ ps}^{-1}$.

Zusammenfassung

Nachfolgend sind die wesentlichen Punkte dieses Kapitels in kurzer Form zusammengefasst:

- Die Ergebnisse der zeitaufgelösten Absorptionmessungen im UV/vis an dem Modellsystem Hemithioindigo bilden die Grundlage für quantenchemische

5 Die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung - Das Beispiel HTI

Methoden zur Modellierung eines Reaktionsmodells für die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung.

- Die Z→E-Isomerisierung kann mit drei Zerfallszeitkonstanten beschrieben werden: Relaxation im S_1 mit $\tau_0 = 2$ ps in den Zustand CTC, der Isomerisierungsschritt über eine Barriere in eine konische Durchschneidung mit $\tau_1 = 10$ ps und einen langsamen Zerfall von Absorption bei 500 nm mit τ_2 im Bereich von 500 ps.
- Die E→Z-Isomerisierung wird ebenfalls mit drei Zerfallszeitkonstanten angepasst: Relaxation im S_1 mit $\tau_0 = 0.26$ ps, der Isomerisierungsschritt durch eine weitere konische Durchschneidung mit $\tau_1 = 1.2$ ps und einer Reaktion mit $\tau_2 = 13$ ps der das vibronische Kühlen von HTI im elektronischen Grundzustand beschreibt.
- Es gibt deutliche Unterschiede zwischen Z→E und E→Z-Isomerisierung in der Reaktionsgeschwindigkeit (Z→E: 10 ps, E→Z: 1.2 ps) und in den Reaktionsquantenausbeuten ($\Phi_{pc}^{(Z)} = 23$ %, $\Phi_{pc}^{(E)} = 5.3$ %).
- Die Unterschiede lassen sich damit erklären, dass quantenchemische Rechnungen die Existenz eines nicht-reaktiven Zerfallskanals ergeben. Dieser ist nur vom E-Isomer aus zugänglich und ein Großteil der Population des angeregten Zustandes gelangt darüber ultraschnell in den Grundzustand.

6 Ultrakurzzeitspektroskopie im UV/vis an HTI Chromopeptiden

Das folgende Kapitel behandelt die Untersuchung zweier Chromopeptidsysteme, welche mit einer HTI ω -Aminosäure im Peptidrückgrat hergestellt wurden, wie in Abb. 6.1 schematisch dargestellt. Auf diese Weise kann auf der Zeitskala der Isomerisierung, durch die lichtinduzierte Z/E-Reaktion von HTI, eine Kraft auf den Peptidteil übertragen werden und daraufhin die Dynamik der Anpassung an die neue Konformation untersucht werden. Mit der Methode der transienten UV/vis-Spektroskopie erhält man Information über den Schaltfarbstoff HTI und über die veränderte Isomerisierungsdynamik. Die Untersuchung der dynamischen Prozesse

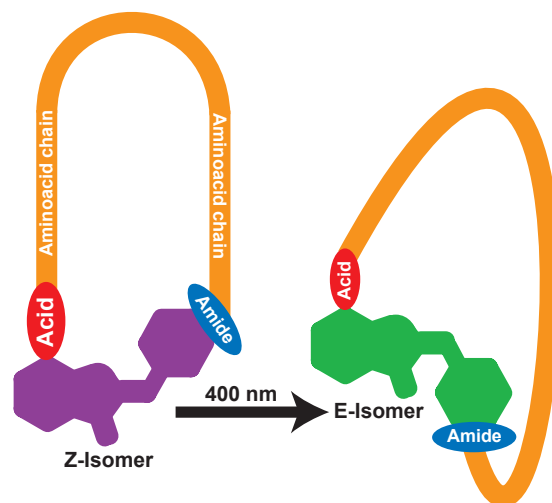


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung einer HTI ω -Aminosäure im Peptidrückgrat. Die Anregung bei 400 nm bewirkt im Bereich einiger 10 ps die Isomerisierung in die E-Form, wodurch das mit dem HTI verbundene Peptid eine neue Gleichgewichtsgeometrie einnehmen muss. Mit dieser Umwandlung sind strukturelle Änderungen im Peptid verbunden.

im Peptidteil erfolgt durch zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie im mittleren Infrarot. Die Ergebnisse dieser IR-Untersuchungen sind Bestandteil einer anderen Dissertation [Reg11]. Im Infraroten erhält man Informationen über Strukturveränderungen, diese sind jedoch nicht immer eindeutig zuordenbar, weil sich in den relevanten Spektralbereichen mehrere Signalbeiträge, z.B. vom Lösungsmittel, vom HTI-Schalter und von den bis zu 19 Aminosäuren überlagern. Die im folgenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse helfen bei der Zuordnung und Interpretation der

6 Ultrakurzzeitspektroskopie im UV/vis an HTI Chromopeptiden

im Infraroten gefundenen Prozesse. Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung des Einflusses der beiden Peptide auf die Isomerisierungsreaktion von HTI.

Alle Messungen wurden im deuterierten Lösungsmittel Methanol-d₄ durchgeführt, welches für die Untersuchungen im infraroten Spektralbereich eine ausreichend geringe Untergrundabsorption aufweist, um im Bereich der Amid-I Bande nicht den von der Detektion erreichbaren Dynamikumfang zu verlassen.

6.1 Grundlegende Eigenschaften der HTI Modellpeptide

Der Schalterfarbstoff Hemithioindigo ist direkt in die Aminosäuresequenz eingebaut. Abb. 6.2 zeigt zunächst die beiden Hemithioindigo Schalterfarbstoffe mit einer Carbonsäuregruppe im Thioindigo-Teil und einer unterschiedlichen Substitution an der CH₂-Gruppe im Hemistilben-Teil, die sich entweder in para- oder meta-Position befindet. Bei pHTI folgt auf die CH₂-Gruppe eine NH-Boc Schutzgruppe, bei mHTI NH₂ x HCl. In Lösung ergibt sich daraus in beiden Fällen die für die Peptidbindung notwendige Gruppe CH₂-NH₃⁺. Die Schaltermoleküle pHTI und mHTI, sind als Bestandteil des Backbones in zwei Modellpeptide integriert worden (Abb. 6.2, Peptid I und II). Das lineare Peptid I besteht insgesamt aus 6 Aminosäuren, welche in

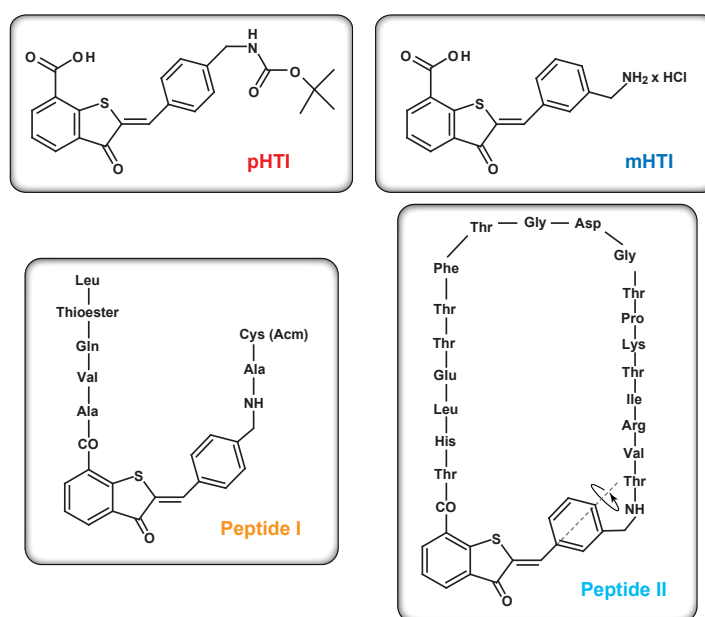


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der chemischen Struktur und Aminosäureketten der untersuchten para- und meta-HTI Schalter und Chromopeptide. Peptid I stellt ein kurzes offenes und Peptid II ein verhältnismäßig großes Modellpeptid mit einer geschlossenen Aminosäurekette und β -Faltblatt Struktur dar.

6.1 Grundlegende Eigenschaften der HTI Modellpeptide

zwei kurzen Ketten mit dem pHTI Schalter verbunden sind. Die $\text{CH}_2\text{-NH}$ Gruppe ist mit dem Dipeptid Cys-Ala verbunden und der N-Terminus von Ala-Val-Gln-Thioester-Leu bindet an die Carbonyl-Gruppe im Thioindigo Teil. Diese Sequenz wurde ausgewählt, weil sie Bestandteil einer aktiven Region des Sensor Rhodopsin II Übertragungs Komplexes ist, der am transmembranen Signal Transfer beteiligt ist [Kla11]. Ein Schalter in dieser Position könnte als Trigger für trans-Membranen Signaltransfer eingesetzt werden. Aufgrund der meta-Substitution besitzt Peptid II einen zusätzlichen Freiheitsgrad der in Abb. 6.2 durch eine grau gestrichelte Achse und einen Pfeil angedeutet ist. Dies ist bei ähnlichen Azobenzol-Peptidschaltern schon beobachtet worden [Wac04, RB09]. Peptid II besteht aus 19 Aminosäuren und ist abgeleitet von der β -Finger Struktur des nNOS Komplexes, welcher bei der Bindung von Syntrophin beteiligt ist und dadurch die Verbindung von Membran zu Muskelfasern vermittelt [Hop09, Hop11]. Die beiden Termini der Peptidkette sind so mit dem mHTI Schalter verbunden, dass ein zyklisches Molekül gebildet wird. Wenn der eingebaute mHTI Schalter isomerisiert wird, ist davon auszugehen, dass dies die Konformation der Peptidschleife verändert und dadurch die Bindungseigenschaften des Peptid-Liganden an Syntrophin beeinflusst, wie es schon bei Azobenzol-Peptiden beobachtet wurde [Hop09, Hop11].

Die stationären UV/vis-Absorptionsspektren der vier HTI Proben im Z-Isomer bzw. im photostationären Gleichgewicht bei Belichtung mit 400 nm (pss400) sind in Abb. 6.3 dargestellt. Dabei wurde die Absorption des Z-Isomers im Maximum jeweils auf einen Wert von 1 normiert und die pss400-Spektren entsprechend skaliert. Wie zu erwarten unterscheidet sich das Absorptionsspektrum des reinen Schalters pHTI nicht von dem des offenen Schaltpeptids Peptid I (Abb. 6.3a rot, orange). Die

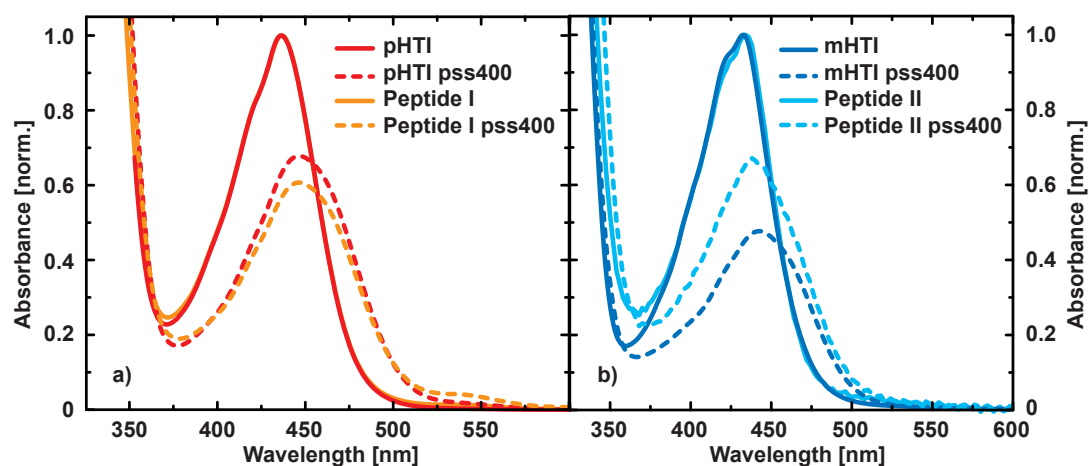


Abbildung 6.3: Normiertes Absorptionsspektrum von a) pHTI Schalter (rot) und dem offenen Peptid I (orange) bzw. b) mHTI (blau) und dem zyklischen Peptid II (hellblau) in Methanol zusammen mit dem jeweiligen photostationären Gleichgewicht nach UV-Belichtung bei 400 nm in die E-Form (gestrichelt).

6 Ultrakurzzeitspektroskopie im UV/vis an HTI Chromopeptiden

Absorption nimmt bei Wellenlängen < 500 nm bis zu einem Maximum bei 435 nm zu und fällt danach zu einem Minimum bei 370 nm hin ab, auf das eine starke Zunahme der Absorption folgt. Die spektrale Lage des photostationären Gleichgewichts ist bei pHTI und Peptid I identisch, wobei sich die Absorptionsstärke der E-Form bei Schalter und Peptid geringfügig unterscheidet (Abb. 6.3a rot, orange gestrichelt). Dies äußert sich in einer schwachen Abnahme der Absorption zwischen 400-500 nm und einer sehr geringen Zunahme im übrigen Spektralbereich.

Größere Änderungen offenbart der Vergleich von mHTI mit Peptid II in Abb. 6.3b. Zwar bleibt die Absorption der Bande des Z-Isomers von mHTI in Peptid II unverändert, dafür verursacht das angehängte zyklische Peptid eine Zunahme in der UV-Absorption bei Wellenlängen < 380 nm. Interessant ist auch die Tatsache, dass das Spektrum des photostationären Zustandes von Peptid II blauverschoben und um etwa 20% stärker als das von mHTI ist. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass die Isomerisierung von HTI durch das zyklische Peptid derart behindert wird, dass es dem Schaltermolekül nicht möglich ist die fertige entspannte E-Form einzunehmen, welche bei 440 nm gegenüber dem Z-Isomer eine deutlich reduzierte Oszillatorstärke aufweist. Somit weist das Spektrum des photostationären Zustandes von Peptid II immer noch den Anteil einer Absorptionscharakteristik auf, welche dem Z-Isomer ähnelt.

Abb. 6.4 zeigt die Differenzspektren der normierten stationären Absorption des Z-Isomers und des photostationären Gleichgewichts (pss400) nach Belichtung bei 400 nm und die mit der Isomerisierung verbundenen Absorptionsänderungen. Die Belichtung in das E-Isomer führt zu einer Zunahme der Absorption bei 470 nm und einem Rückgang der Oszillatorstärke im Bereich des Absorptionsmaximums

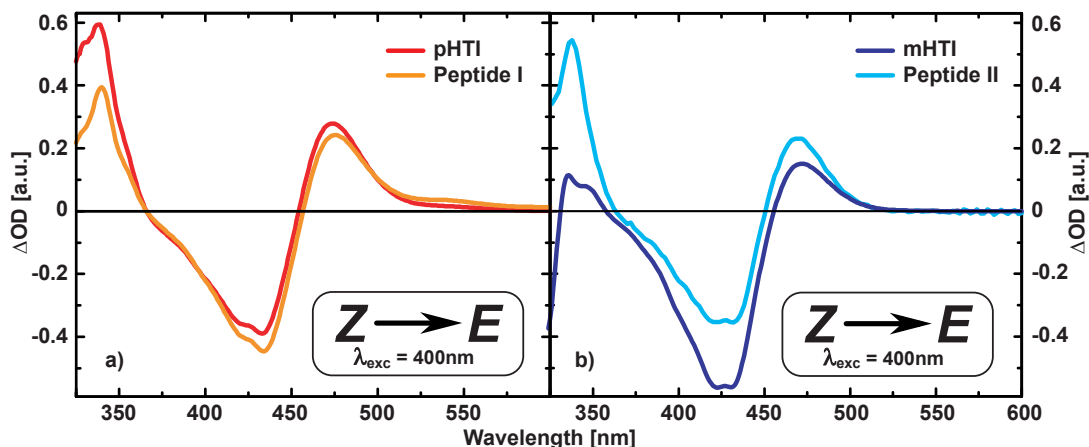


Abbildung 6.4: Differenzspektren der normierten stationären Absorption des Z-Isomers und des photostationären Gleichgewichts (pss400) nach Belichtung bei 400 nm, von a) pHTI Schalter (rot) und dem offenen Peptid I (orange) bzw. b) mHTI (blau) und dem zyklischen Peptid II (hellblau) in Methanol.

6.2 Transiente UV-vis Spektroskopie HTI basierter Chromopeptide

des Z-Isomers bei 425 nm. Bei Wellenlängen <370 nm nimmt die Absorption bei Belichtung in die E-Form zu. Während die Differenzspektren von pHTI und dem kurzen, offenen Peptid I sich nur geringfügig unterscheiden, sind die Unterschiede zwischen mHTI und Peptid II deutlicher. Das Differenzspektrum von Peptid II zeigt bei Wellenlängen >450 nm eine stärkere Zunahme der Absorption, zugleich ist das Ausbleichen bei 425 nm gegenüber dem Schalter mHTI reduziert. Im Bereich <370 nm nimmt die Absorption bei Peptid II, wie bei Peptid I zu, beim Schalter mHTI dagegen ist das Ausbleichen bei 425 nm stärker und die Zunahme im UV wesentlich geringer. Bei 520 nm ist einzig bei Peptid I eine äußerst geringe Zunahme der Absorption von wenigen Prozent zu beobachten, bei allen übrigen Proben gibt es in diesem Bereich keine Absorptionsänderung.

6.2 Transiente UV-vis Spektroskopie HTI basierter Chromopeptide

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die transiente Absorption von Peptid I im UV/vis Spektralbereich vorgestellt und mit der Dynamik des reinen pHTI Schaltermoleküls verglichen. Dazu werden die transienten Spektren der beiden para-HTI Systeme diskutiert und im Anschluss daran die zerfallsassoziierten Spektren (engl. *decay associated spectra* - DAS) aus einem globalen Fit mit drei Zerfallszeitkonstanten und einem Offset. Dabei wird das etablierte Reaktionsmodell von HTI zugrunde gelegt (Abb. 2.10), nach dem in einem ersten Schritt mit τ_1 eine Relaxation im S_1 stattfindet. Darauf folgt mit τ_2 ein Übergang in den Grundzustand, der über eine Barriere in eine konische Durchschneidung führt, über welche der Grundzustand von Edukt und Produkt erreicht wird (Kap. 2.4 und Kap. 5.2). Im späteren Zeitverlauf existiert ein weiterer Zerfallsprozess τ_3 im Bereich zwischen 500-1000 ps. Allerdings ist die Amplitude dieses Zerfalls bei Wellenlängen >500 nm im Allgemeinen $<10\%$ der maximalen Amplitude des τ_2 -Prozesses, der die Produktbildung beschreibt. Zudem muss bei der Fitgenauigkeit in diesem späten Zeitbereich eine Abweichung von bis zu 70 % berücksichtigt werden. Aufgrund dieser großen Unsicherheit bei einem derart kleinen Effekt wird davon abgesehen den τ_3 -Prozess, auf den in Kap. 5.2 bereits eingegangen wurde in Zusammenhang mit den HTI-Peptidschaltern zu diskutieren.

An den ersten Abschnitt schließt in analoger Weise die Diskussion der Ergebnisse für Peptid II und den zugehörigen meta-HTI Photoschaltfarbstoff an.

6.2.1 Para-HTI System

Die durch den Anregungslichtimpuls bei 400 nm induzierten Absorptionsänderungen im UV/vis sind für das offene Peptid I und den reinen Schaltfarbstoff

6 Ultrakurzzeitspektroskopie im UV/vis an HTI Chromopeptiden

pHTI qualitativ sehr ähnlich. In Abb. 6.5 sind die transienten Spektren zu ausgewählten Verzögerungszeiten dargestellt. Unmittelbar nach der Anregung ist über den gesamten Messbereich eine starke induzierte Absorption des angeregten Zustandes (ESA) zu erkennen, die vom Ausbleichen der Grundzustandsabsorption (GSB) bei 435 nm unterbrochen wird. Im weiteren Zeitverlauf weniger ps zerfällt die ESA, wobei im Bereich des GSB kaum Absorptionsänderungen zu beobachten sind (Abb. 6.5 schwarz, rot, orange). Obgleich die transienten Spektren vom reinen Schalter pHTI und Peptid I eine große Ähnlichkeit besitzen, verläuft der Zerfall der induzierten Absorption bei Peptid I langsamer. Aus diesem Grund wurden in Abb. 6.5a und b) verschiedene Verzögerungszeiten gewählt. Auf einen ersten schnellen Zerfall folgt ein weiterer im Zeitbereich einiger 10 ps in dessen Verlauf die Absorption bei Wellenlängen >500 nm stark abnimmt. Bei pHTI geht die Absorptionsänderung in diesem Bereich bis zum Ende des Messintervalls bei 3 ns auf Null zurück, während bei Peptid I ein geringer Anteil als flacher Offset übrig bleibt (Abb. 6.5 dunkelblau). Bei Wellenlängen <500 nm zerfällt die ESA in das

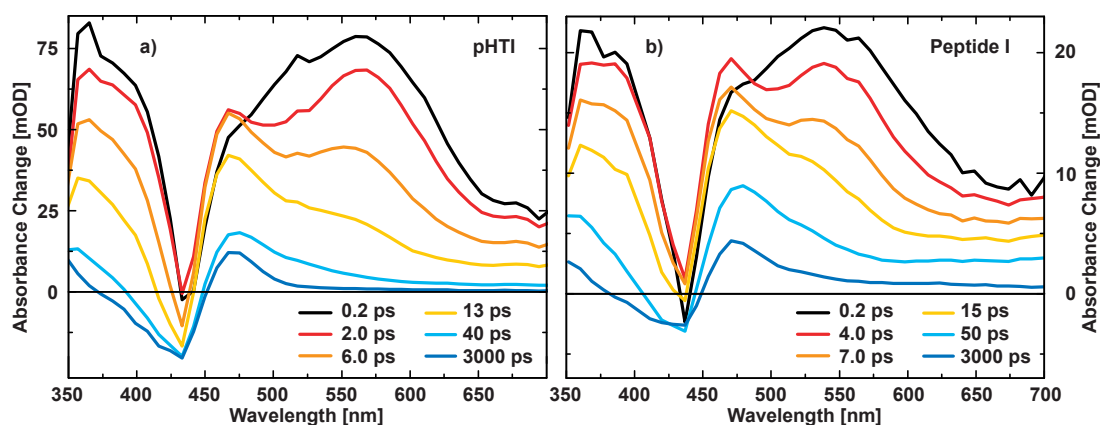


Abbildung 6.5: Transiente UV/vis Spektren zu ausgewählten Verzögerungszeiten nach Anregung bei 400 nm in per-deutერიertem Methanol von a) dem reinen Schaltermolekül pHTI und b) dem offenen Peptid I.

Z \rightarrow E Differenzspektrum mit einem Maximum bei 470 nm und einem Minimum bei 435 nm. Die Erholung der Grundzustandsabsorption ist in diesem Bereich überlagert mit dem Verlust an Oszillatorstärke des E- im Vergleich zum Z-Isomer. In diesem Zusammenhang ist ein weiterer Unterschied in der Absorptionsänderung von pHTI und Peptid I zu erkennen: Im Zeitbereich einiger 10 ps ist bei pHTI eine deutlichere Zunahme des Ausbleichens bei 435 nm zu beobachten als bei Peptid I (Abb. 6.5 orange, gelb, hellblau). Am Ende der Beobachtungszeit bei 3000 ps hat die induzierte Absorption in einem Wellenlängenbereich >500 nm beim reinen Schaltermolekül pHTI nahezu auf 0 abgenommen, während bei Peptid I noch ein geringer Anteil bestehen bleibt. Die Absorptionsänderungen nach 3 ns zeigen eine gute Übereinstimmung mit den stationären Differenzspektren in Abb. 6.4a.

6.2 Transiente UV-vis Spektroskopie HTI basierter Chromopeptide

Als nächstes werden in Abb. 6.6 die zerfallsassoziierten Spektren einer globalen Datenanpassung mit drei Zerfallszeitkonstanten betrachtet¹. Die Zerfallsspektren des τ_1 -Prozesses sind für das reine Schaltermolekül pHTI und das offene Peptid I sehr ähnlich. Mit dieser Zerfallszeit wird die Veränderung in der ESA und SE beschrieben, welche mit der Bewegung des Moleküls auf der Potentialhyperfläche des ersten angeregten Zustandes einher geht. Die große Ähnlichkeit der Zerfallsspektren zu denen anderer substituierter HTI-Schalter legt nahe, dass die selben molekularen Reaktionen zugrunde liegen [Cor06, Cor07, Cor08a, Cor09]. Somit lässt sich mit τ_1 die Bewegung in einen Zustand mit Ladungstrennungseigencharakter (engl. *charge transfer character* - CTC) verknüpfen (Kap. 2.4). Für pHTI erfolgt dieser Schritt mit $\tau_1 = (5.5 \pm 1.1)$ ps und bei Peptid I mit $\tau_1 = (8.0 \pm 3.2)$ ps, was innerhalb der Genauigkeit der Datenanpassung gut vergleichbaren Reaktionszeiten entspricht. Im Zeitbereich einiger 10 ps treten weitere starke Absorptionsänderungen auf, die durch den Zerfall des breiten ESA Signals und eine partielle Erholung der Grundzustandsabsorption des Z-Isomers verursacht werden. Die Zerfallsamplitude mit der Zeitkonstante τ_2 beschreibt die Überwindung einer Barriere in die Übergangsregion zum Grundzustand des E- und Z-Isomers. Bei diesem Prozess ist ein deutlicher Unterschied in der Reaktionszeit zwischen dem Schalter pHTI mit $\tau_2 = (13.0 \pm 2.5)$ ps und Peptid I mit $\tau_2 = (24 \pm 7)$ ps festzustellen. Die Absorptionsänderungen am Ende des Messintervalls nach 3 ns entsprechen mit einer Zunahme der Absorption zwischen 450-500 nm und einer Abnahme von 380-450 nm der Umwandlung von Z-Isomeren in die E-Form (vgl. Abb. 6.4a).

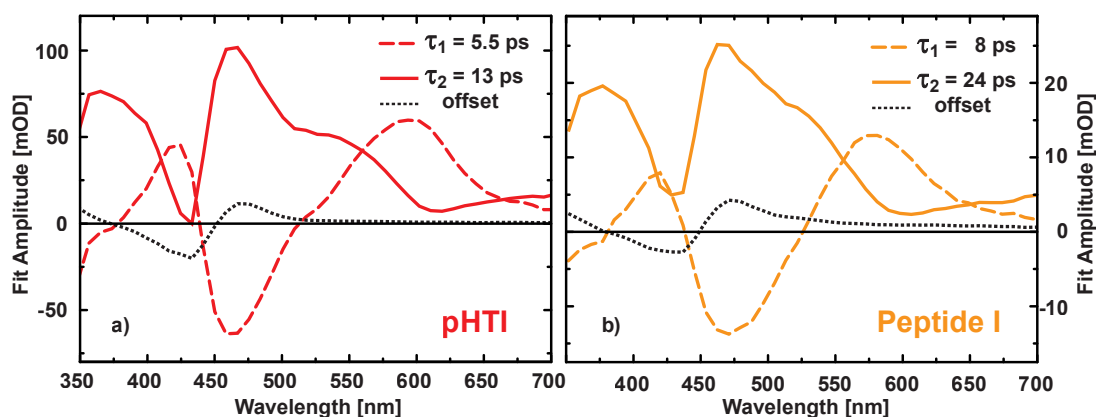


Abbildung 6.6: Zerfallsassoziierte Spektren einer globalen Datenanpassung mit zwei Zerfallszeitkonstanten und einem Offset für a) das reine Schaltermolekül pHTI und b) das offene Peptid I.

¹Die Messdaten wurden mit drei Zeitkonstanten angepasst. Aus den oben erwähnten Gründen wird auf eine Darstellung der DAS von τ_3 an dieser Stelle verzichtet.

6.2.2 Meta-HTI System

Auch bei der meta-substituierten HTI ω -Aminosäure sind die Absorptionsänderungen, die auf den Anregungslichtimpuls bei 400 nm folgen qualitativ sehr ähnlich. In Abb. 6.7 sind die transienten Spektren von mHTI und dem zyklischen Peptid II zu ausgewählten Verzögerungszeiten dargestellt. Unmittelbar nach der Anregung ist über den gesamten Messbereich eine starke induzierte Absorption des angeregten Zustandes (ESA) zu erkennen, die vom Ausbleichen der Grundzustandsabsorption (GSB) bei 435 nm unterbrochen wird. Im weiteren Zeitverlauf weniger ps zerfällt die ESA, wobei im Bereich des GSB nur geringe Absorptionsänderungen zu beobachten sind (Abb. 6.7 schwarz, rot, orange). Der Zerfall der ESA setzt sich bei mHTI und Peptid II im Bereich einiger 10 ps fort (Abb. 6.7 orange, gelb, hellblau). Auf der Zeitskala mehrerer 100 ps ist beim Schaltermolekül mHTI ein geringer Rückgang der Absorption bei Wellenlängen <400 nm und >450 nm zu beobachten. Die Absorptionsänderungen von Peptid II in diesem Zeitbereich sind im Vergleich dazu deutlich stärker ausgeprägt (Abb. 6.7b hellblau, blau). Zudem

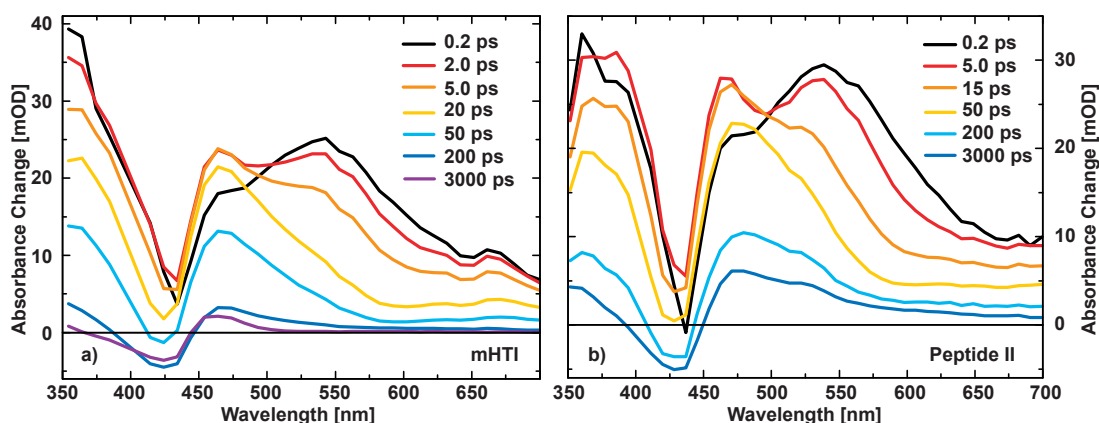


Abbildung 6.7: Transiente UV/vis Spektren zu ausgewählten Verzögerungszeiten nach Anregung bei 400 nm in per-deuteriertem Methanol von a) dem reinen Schaltermolekül mHTI und b) dem zyklischen Peptid II.

zeigt das transiente Spektrum von Peptid II nach Ablauf des Messintervalls bei 3000 ps noch deutliche Absorption im langwelligen Spektralbereich >500 nm, die nicht dem E-Isomer zugeordnet werden kann. In Abb. 6.4b gibt es keine Anzeichen für eine Zunahme der Absorption in diesem Wellenlängenbereich.

Als nächstes werden in Abb. 6.8 die zerfallsassoziierten Spektren einer globalen Datenanpassung mit drei Zerfallszeitkonstanten betrachtet. Die Zerfallsspektren des τ_1 -Prozesses sind für das reine Schaltermolekül mHTI und das zyklische Peptid II sehr ähnlich. Geringe Unterschiede zeigen sich bei 375 nm wo der negative Signalbeitrag zur Zerfallsamplitude bei Peptid II etwas größer ist als bei mHTI, was auf die Unterschiede in der cw-Absorption des Z-Isomers der jeweiligen Probe

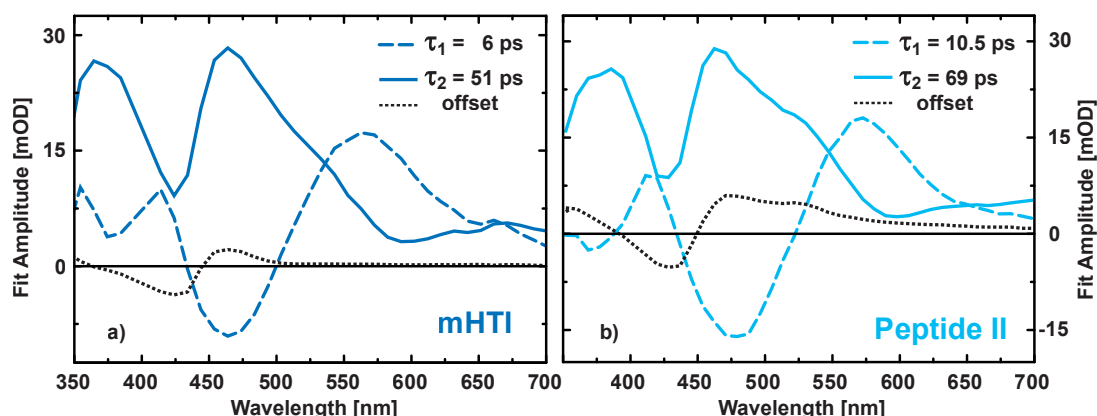


Abbildung 6.8: Zerfallsassozierte Spektren einer globalen Datenanpassung mit zwei Zerfallszeitkonstanten und einem Offset für a) das reine Schaltermolekül mHTI und b) das zyklische Peptid II.

zurückzuführen ist (Abb. 6.3b). Bei 465 nm erreicht die τ_1 -Amplitude von mHTI ein Minimum, bei Peptid II ist dieses Minimum auf 480 nm rotverschoben. Die Zeitkonstante $\tau_1 = (6 \pm 1)$ ps ist für mHTI, unter Berücksichtigung der Fitgenauigkeit, schneller als für Peptid II mit einem Wert $\tau_1 = (10.5 \pm 3.5)$ ps. Nach dieser initialen Relaxation auf der angeregten Zustandsfläche folgt der produktbildende Schritt aus dem CTC Zustand über eine Barriere in die Übergangsregion. Die mit diesem τ_2 -Prozess assoziierten Spektren von mHTI und Peptid II sind fast identisch. Lediglich bei 530 nm ist bei Peptid II eine etwas ausgeprägtere Schulter in der Zerfallsamplitude zu erkennen. Auch der Zerfall mit $\tau_2 = (51 \pm 5)$ ps ist bei mHTI schneller als beim zyklischen Peptid II mit $\tau_2 = (69 \pm 24)$ ps. An dem Vergleich des Offset Spektrums mit dem cw-Differenzspektrum in Abb. 6.4b ist zu erkennen, dass sich Peptid II auch bei der größten einstellbaren Verzögerungszeit von 3 ns noch immer nicht im Gleichgewichtszustand befindet. Demnach konnte der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderungen mit der verwendeten Messmethode nicht vollständig erfasst werden.

6.3 Diskussion

Die transienten Spektren und die aus einem multiexponentiellen Fit resultierenden DAS der reinen Schaltermoleküle pHTI und mHTI, als auch der Peptide I und II besitzen große Ähnlichkeiten. Dies läßt den Schluß zu, dasselbe Reaktionsmodell, welches schon zuvor bei anderen HTI-Derivaten angewandt wurde auch in diesem Fall herangezogen werden kann. Bei allen in diesem Kapitel untersuchten HTI-Proben wurde eine Dynamik im Bereich einiger 100 fs beobachtet. Dieser τ_0 -Prozess entspricht der Bewegung von HTI aus der Franck-Condon Regi-

6 Ultrakurzzeitspektroskopie im UV/vis an HTI Chromopeptiden

on (Kap. 2.4). Dieser kinetische Schritt ist mit keinerlei strukturellen Änderungen verbunden, welche einen Einfluss auf den Peptidteil haben könnten, weshalb auf eine Beschreibung dieser ersten Dynamik auf der Femtosekunden Zeitskala verzichtet wird. Betrachtet man die Zerfallszeitkonstanten, welche zur Übersicht in der Tabelle 6.1 zusammengefasst sind, so zeigt sich, dass tendenziell die Reaktionszeiten bei para-Substitution von Gruppen mit Elektron-Donor Charakter (EDG) am Hemistilbenteil kürzer sind als bei meta-Substitution. Dieser Substituenteneinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit von HTI entspricht dem in der Literatur beschriebenen Verhalten (Kap. 2.4) [Cor08a, Cor08b].

In der ersten Zerfallszeit τ_1 sind nur geringe Unterschiede festzustellen. Während die Zeitkonstanten für den reinen para- bzw. meta-HTI Schalter nahezu identisch sind, zeigt sich eine leichte Verlangsamung beim Vergleich des Peptids mit dem jeweiligen Schalter. Das zyklische Peptid II besitzt für diesen Zerfallsprozess die größte Zeitkonstante. Das kürzere offene Peptid I reagiert etwas langsamer in den CTC-Zustand als die Schalter pHTI und mHTI.

Mit der Zeitkonstante τ_2 ist der Übergang in die E-Form und in den elektronischen Grundzustand verbunden; somit ist dies der Prozess mit dem die größten Strukturänderungen im Photoschalter HTI einhergehen. Da das Amplitudenverhältnis für diesen Schritt bei Schalter und Peptid sehr ähnlich ist, ist davon auszugehen, dass die Produktausbeute nicht wesentlich beeinflusst wird. Wie schon zuvor erwähnt führt die para-Substitution der Amino-Gruppe im Hemistilbenteil bei pHTI zu einer kürzeren Zerfallszeit als bei mHTI. Dementsprechend ist τ_2 auch bei Peptid I kürzer als bei Peptid II. Beim Vergleich der Zerfallszeit des produktbildenden

compound	pHTI	Peptide I	mHTI	Peptide II
τ_1 / ps	5.5 ± 1.1	8.0 ± 3.2	6.0 ± 1.0	10.5 ± 3.5
τ_2 / ps	13.0 ± 2.5	24 ± 7	51 ± 5	69 ± 24
τ_3 / ps	~ 450	~ 1000	~ 700	~ 750

Tabelle 6.1: Übersicht der Zeitkonstanten aus einer multiexponentiellen Datenanpassung der transienten Absorptionsmessungen.

Schrittes zwischen dem reinen Schalter und dem Peptid fällt auf, dass das Peptid die Isomerisierung merklich beeinflusst. Schon beim kurzen und offenen Peptid I, welches aus 6 Aminosäuren besteht, ist eine deutliche Zunahme der Zerfallszeit von 13 ps auf 24 ps zu erkennen. Dieser Trend kann auch beim Vergleich von mHTI und dem zyklischen Peptid II beobachtet werden, wo die Isomerisierungszeitkonstante von 51 ps auf 69 ps zunimmt. Allerdings bildet das geschlossene Peptid II eine Ausnahme unter den untersuchten HTI-Proben, da auch bei den größten einstellbaren Verzögerungszeiten am Ende des Messintervalls bei 3 ns das Absorptionsspektrum von dem stationären Spektrum abweicht. Es ist also davon auszugehen, dass Peptid II innerhalb des beobachteten Zeitintervalls nicht in

eine entspannte E-Form relaxiert, sondern im Zeitbereich einiger Nanosekunden bis Mikrosekunden weiter Strukturänderungen durchführt. Das bedeutet, der HTI-Schalter wird im Zeitbereich weniger Nanosekunden durch das Peptid daran gehindert eine vollständig relaxierte E-Form einzunehmen. Dies äußert sich in einer Rotverschiebung der Produktbande bzw. in einem Anstieg der Absorption im Bereich >500 nm. Erst mit der endgültigen Strukturrelaxation des Peptids erreicht auch der HTI-Schalter seine energetisch günstigste Form und die Absorptionsänderungen im roten verschwinden. In Abb. 6.9 ist schematisch dargestellt wie die Isomerisierung einer HTI ω -Aminosäure im Peptidrückgrat des zyklischen Peptid II abläuft. Nach der Photoanregung bei 400 nm relaxiert das Schaltermolekül HTI zunächst elektronisch auf einer Femtosekundenzeitskala mit τ_0 aus dem Franck-Condon Bereich und danach weiter mit τ_1 in einen Zustand mit Ladungstrennungs Charakter (CTC). Diese Schritte sind in dem Übergang von Abb. 6.9a nach b) zusammengefasst. Es folgt der Schritt in dem HTI mit τ_2 in die E-Form isomerisiert und in der Folge den angehängten Peptidteil mitführt und dabei deformiert (Abb. 6.9c). Der letzte Schritt in Abb. 6.9d entspricht der endgültigen Ausrichtung des Peptids auf die E-Form des HTI Schalters. In diesem Schritt entspricht das Differenzspektrum dem in Abb. 6.4b gezeigten Verlauf.

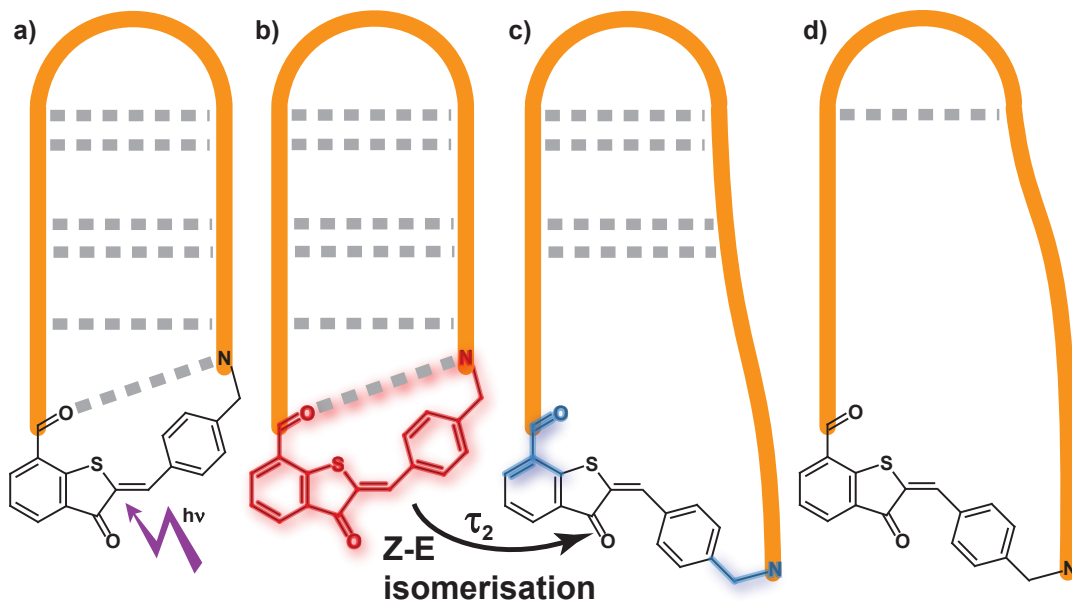


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung des Isomerisierungsvorgangs einer HTI ω -Aminosäure im Peptidrückgrat (orange). b) Entspricht dem Zustand nach dem τ_1 -Zerfall, c) nach Isomerisierung in die E-Form und d) nach vollständiger Ausrichtung des angehängten Peptidteils auf die E-Form des eingebauten Schaltermoleküls. In grau sind Wasserstoffbrücken eingezeichnet, die im Laufe der Z/E-Isomerisierung des Schaltermoleküls aufgebrochen werden.

Zusammenfassung

Die Beobachtungen und Schlüsse dieses Kapitels lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Die Z→E Isomerisierung einer HTI ω -Aminosäure im Peptidrückgrat sowohl eines offenen, als auch eines zyklischen Peptids folgt dem Reaktionsmodell von HTI.
- Die beobachtete Zunahme der Reaktionszeiten bei meta-Substitution von Gruppen mit Elektron-Donor Charakter (EDG) am Hemistilbenteil im Vergleich zur para-Substitution entspricht dem in der Literatur beschriebenen Verhalten [Cor08a, Cor08b].
- Die Zeitkonstante τ_1 (6-10 ps), welche die Relaxation im S_1 in den CTC-Zustand beschreibt, ist im Wesentlichen unabhängig davon ob der Schalterfarbstoff HTI mit einem Peptid verbunden ist oder nicht.
- Die Isomerisierung von HTI erfolgt mit der Zeitkonstante τ_2 . Diese ist bei den Peptid-Proben im Vergleich zu den Schaltermolekülen deutlich verzögert:
pHTI \longleftrightarrow Peptid I: 13 ps \longleftrightarrow 24 ps
mHTI \longleftrightarrow Peptid II: 51 ps \longleftrightarrow 69 ps
- Bei Peptid II wurde nach 3 ns nicht das cw-Differenzspektrum des Chromophors erreicht. Somit ist von einer weiteren Relaxation des HTI-Schalters und des verbundenen Peptids auf einer längeren Zeitskala auszugehen.
- In den Absorptionsänderungen im Wellenlängenbereich >500 nm bei Verzögerungszeiten im Nanosekundenbereich ist ein direkter Einfluss des zyklischen Peptids auf das Spektrum des HTI-Schaltermoleküls zu erkennen.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden organische photochrome Substanzen vorgestellt, die sich in zwei Kategorien einteilen lassen. Die chemische Basis der Photoreaktion war einerseits die perizyklische Ringöffnungsreaktion der Chromene andererseits die Z/E-Isomerisierung im Falle der Hemithioindigo-Derivate. Diese lichtinduzierten Isomerisierungsreaktionen wurden mit Methoden der zeitaufgelösten UV/vis-Spektroskopie untersucht und damit die elektronischen Änderungen während der Photoreaktion aufgeklärt.

Neues Modell für die Ringöffnungsreaktion von 2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen

Im ersten Teil der Arbeit wurde eine gemeinsame Betrachtung der ersten (transienten) Fluoreszenzmessungen an 5,6-DPBC bei Raumtemperatur und in Lösung zusammen mit den Ergebnissen zeitaufgelöster Absorptionsmessungen im UV/vis präsentiert. Die Kombination dieser Experimente zeigte, dass es bisher kein Modell für die perizyklische Ringöffnung von Chromen gibt, welches mit allen experimentellen Befunden in Einklang zu bringen ist. Es wurde daher ein neues Reaktionsmodell vorgestellt, welches in Anlehnung an theoretische Studien zur Ringöffnung von Chromen, die dynamischen Prozesse in der Absorption und der Emission beschreibt. Dieses Modell wurde durch eine Variation von Lösungsmittelbedingungen wie Polarität und Viskosität, sowie durch Anregung in unterschiedliche elektronische Zustände getestet. Die beobachteten Variationen konnten im Rahmen des neuen Modells erklärt werden, das eine konsistente Beschreibung der perizyklischen Ringöffnung von Chromenen erlaubt.

Die Isomerisierungsreaktionen von Hemithioindigo

Die transiente Absorptionsspektroskopie im UV/vis des unsubstituierten Photoschalters Hemithioindigo sowohl von Z→E, als auch der Rückrichtung bilden die Grundlage für quantenchemische Rechnungen. Das angestrebte Ziel ist ein allgemeines Reaktionsmodell für die von Heteroatomen beeinflusste Z/E-Isomerisierung. Dafür wird ein Modellsystem benötigt, welches die Anforderungen der Rechenmethoden erfüllt und dessen Reaktionsdynamik mit Absorptionsspektroskopie hoher Zeitauflösung vermessen wird. Aus der Kombination von Experiment und Theorie konnte eine Antwort auf die Frage gegeben werden, weshalb so deutliche Unterschiede zwischen Z→E und E→Z-Isomerisierung in der Reaktionsgeschwindigkeit und in den Reaktionsquantenausbeuten auftreten. Die Z/E-Isomerisierung erfolgt für beide Richtungen mechanistisch gleich. Die Unterschiede lassen sich damit er-

klären, dass ein zusätzlicher nicht-reaktiver Zerfallskanal nur vom E-Isomer aus zugänglich ist. Darüber gelangt im Fall der E→Z-Isomerisierung ein Großteil der Population des angeregten Zustandes ultraschnell in den Grundzustand.

Hemithioindigo ω -Aminosäure als licht-triggerbarer Schalter im Peptidrückgrat

Die Untersuchung der transienten UV/vis Absorption von zwei Chromopeptiden und der Vergleich mit den zu Grunde liegenden Schaltermolekülen hat gezeigt, dass HTI in der Lage ist als Teil des Peptid-Backbones zu isomerisieren. Die verwendeten Peptide besitzen eine Sequenz von hoher biologischer Relevanz bei Signal-Transduktionsprozessen. Damit können die vorgestellten Chromopeptide I und II eingesetzt werden um lichtinduziert Signalleitungsprozesse zu steuern. Neben der Schaltbarkeit der Peptide wurde weiterhin ein Einfluss der Aminosäuren auf die Reaktionsgeschwindigkeit von HTI demonstriert, der sich bei para und meta-Substitution unterschiedlich auswirkt und in Übereinstimmung mit der Literatur durch den Einfluss von Elektron-Donor Gruppen erklärt werden kann. Das zyklische Peptid II welches aus 19 Aminosäuren besteht und eine β -Faltblatt Struktur aufweist unterscheidet sich von dem offenen Peptid aus nur 6 Aminosäuren durch eine wesentlich verzögerte Relaxation in die Grundzustandsstruktur. Auch am Ende des zugänglichen Zeitbereiches von 3 ns konnten am Chromophor noch immer Anzeichen von mechanischem Stress bzw. einer nicht-entspannten Geometrie beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass im weiteren Zeitverlauf einiger Nano- oder Mikrosekunden weitere strukturelle Änderungen im Peptidteil folgen wie in [Reg11] durch transiente IR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Die transiente UV/vis Absorption der Chromopeptide und der HTI-Schalter bildet die Grundlage für eine Untersuchung der vorgestellten HTI-Derivate im infraroten Spektralbereich. Die bekannte Dynamik des Chromophors erlaubt eine differenziertere Interpretation in der Analyse der Ergebnisse aus der struktursensitiven Schwingungsspektroskopie.

Ausblick

Die transiente UV/vis Spektroskopie von photochromen Substanzen stellt ein ideales Werkzeug dar, mit dem in Ergänzung mit anderen spektroskopischen Techniken detaillierte Einblicke in Reaktionsdynamiken fundamentaler chemischer Umwandlungsprozesse gewonnen werden können. Der Einsatz nur einer zeitaufgelösten Technik allein ergibt in den meisten Fällen nicht die Möglichkeit eindeutiger Aussagen. Dies konnte besonders am Beispiel der Reaktionsmodelle von Chromen aufgezeigt werden, die in der Vergangenheit auf der Basis von transienten und stationären Absorptionmessungen im UV/vis gemacht wurden. Das vorgestellte neue Reaktionsmodell für die Ringöffnungsreaktion von Chromenen wird in naher Zukunft durch eine Studie ergänzt, welche sich mit der Auswirkung von Substitution in direkter Nachbarschaft des Spirokohlenstoffatoms beschäftigen wird. Darin

werden die Auswirkungen auf die Geschwindigkeit und die Ausbeute der Photo-reaktion beschrieben. Mit einem Verständnis der grundlegenden Prozesse der Iso-merisierung und Möglichkeiten die Photoreaktion gezielt zu beeinflussen, soll eine Anwendung photochromer Naphtopyran-Verbindungen vorangetrieben werden. Die transiente UV/vis Spektroskopie ist außerdem ein geeignetes Mittel für die Untersuchung von Modellsystemen für quantenchemische Berechnungen. In der Theorie kann dadurch auf Randbedingungen aus den experimentellen Ergebnissen zurückgegriffen werden sowie Rechenwege verifiziert und optimiert werden. Aus der Vereinigung von zeitaufgelöster Spektroskopie und theoretischer Beschreibung kann ein detailliertes Verständnis molekularer Dynamik erreicht werden.

Literaturverzeichnis

- [AC03] J. C. ARNALL-CULLIFORD, Y. TERAL, P. SGARABOTTO, M. CAMPREDON, G. GIUSTI. *New halogenated diphenyl-2H-benzo[h]chromene derivatives: synthesis and optical properties*. J. Photochem. Photobiol. A 159:7–16, 2003.
- [Alf70] R. ALFANO, S. SHAPIRO. *Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses*. Phys. Rev. Lett. 24:592, 1970.
- [Atk01] P. W. ATKINS. *Physikalische Chemie*. A. Höpfner Hrsg., VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 2001.
- [Aub00] J. AUBARD, F. MAUREL, G. BUNTINX, O. POIZAT, G. LEVI, R. GUGLIELMETTI, A. SAMAT. *Femto/Picosecond Transient Absorption Spectroscopy of Photochromic 3,3-Diphenylnaphtho[2,1-b]pyran*. Molecular Crystals and Liquid Crystals 345(1):215–220, 2000.
- [Bal03] V. BALZANI, A. CREDI, M. VENTURI. Chem. Phys. Chem. 3:49, 2003.
- [Bec66] R. S. BECKER, J. MICHL. *Photochromism of Synthetic and Naturally Occuring 2H-Chromenes and 2H-Pyrans*. J. Am. Chem. Soc. 88:5931, 1966.
- [Bec69] R. S. BECKER, E. DOLAN, D. BALKE. *Vibronic Effects in Photochemistry - Competition between Internal Conversion and Photochemistry*. J. Chem. Phys. 50:239, 1969.
- [Bec99] R. S. BECKER, A. P. PELLICCIOLI, A. ROMANI, G. FAVARO. *Vibronic Quantum Effects in Fluorescence and Photochemistry. Competition between Vibrational Relaxation and Photochemistry and Consequences for Photochemical Control*. J. Am. Chem. Soc. 121:2104–2109, 1999.
- [Bec05] R. S. BECKER, G. FAVARO, A. ROMANI, P. L. GENTILI, F. M. B. DIAS. *Vibronic effects in pathways of photochemistry and vibrational relaxation*. Chem. Phys. 316:108–116, 2005.
- [Bie99] O. BIERI, T. KIEFHABER. *Elementary Steps in Protein Folding*. Biol. Chem. 380:923–929, 1999.

- [Boe09] C. BOETTCHER, G. ZEYAT, S. A. AHMED, E. IRRAN, T. CORDES, C. ELSNER, W. ZINTH, K. RUECK-BRAUN. *Synthesis of novel photochromic pyrans via palladium-mediated reactions*. Beilstein Journal of Organic Chemistry 5(25):1–7, 2009.
- [Bre03a] J. BREDENBECK, J. HELBING, R. BEHRENDT, C. RENNER, L. MORODER, J. WACHTVEITL, P. HAMM. *Transient 2D-IR spectroscopy: Snapshots of the non-equilibrium ensemble during the picosecond conformational transition of a small peptide*. The Journal of Physical Chemistry B 107:8654–8660, 2003.
- [Bre03b] J. BREDENBECK, J. HELBING, A. SIEG, T. SCHRADER, W. ZINTH, C. RENNER, R. BEHRENDT, L. MORODER, J. WACHTVEITL, P. HAMM. *Picosecond conformational transition and equilibration of a cyclic peptide*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 100:6452–6457+10580, 2003.
- [Bru11] F.-K. BRUDER, R. HAGEN, T. RÖLLE, M.-S. WEISER, T. FÄCKE. *From the Surface to Volume: Concepts for the Next Generation of Optical-Holographic Data-Storage Materials*. Angew. Chem. Int. Ed. 50(20):4552–4573, 2011.
- [Cam87] J. A. M. CAMMON, S. C. HARVEY. *Dynamics of proteins and nucleic acids*. Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
- [Cer03] G. CERULLO, S. D. SILVESTRI. Rev. Sci. Instr. 71:1, 2003.
- [Cha06] J. J. CHAMBERS, M. R. BANGHART, D. TRAUNER, R. H. KRAMER. *Light-Induced Depolarization of Neurons Using a Modified Shaker K⁺ Channel and a Molecular Photoswitch*. J. Neurophysiol. 96:2792–2796, 2006.
- [Cor87] A. CORVAL, H. P. TROMMSDORFF. *Electronic-Spectra and the Isomerization Potential of Thioindigo*. J. Phys. Chem. 91:1317–1324, 1987.
- [Cor06] T. CORDES, D. WEINRICH, S. KEMPA, K. RIESELDMANN, S. HERRE, C. HOPPMANN, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH. *Hemithioindigo-based photoswitches as ultrafast light trigger in chromopeptides*. Chem. Phys. Lett. 428:167, 2006.
- [Cor07] T. CORDES, B. HEINZ, N. REGNER, C. HOPPMANN, T. SCHRADER, W. SUMMERER, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH. *Photochemical Z→E Isomerization of Hemithioindigo/Hemistilbene ω -amino-acid*. ChemPhysChem 8:1713, 2007.

- [Cor08a] T. CORDES. *Ultrakurzzeitspektroskopie von Hemithioindigo und biophysikalisch relevanten Derivaten*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2008.
- [Cor08b] T. CORDES, T. SCHADENDORF, B. PRIEWISCH, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH. *The Hammett-Relationship and Reactions in the Excited Electronic State: Hemithioindigo Z/E-Photoisomerization*. J. Phys. Chem. A 112:581, 2008.
- [Cor08c] T. CORDES, T. SCHADENDORF, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH. *Chemical Control of Hemithioindigo-Photoisomerization - Substituent-Effects on Different Molecular Parts*. Chem. Phys. Lett. 455:197–201, 2008.
- [Cor09] T. CORDES, C. ELSNER, T. T. HERZOG, C. HOPPMANN, T. SCHADENDORF, W. SUMMERER, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH. *Ultrafast Hemithioindigo-based Peptide-Switches*. Chem. Phys. 358:103–110, 2009.
- [Day95] P. N. DAY, Z. WANG, R. PACTER. *Ab Initio Study of the Ring-Opening Reactions of Pyran, Nitrochromene, and Spiropyran*. J. Phys. Chem. 99:9730–9738, 1995.
- [Del98] S. DELBAERE, B. LUCCIONI-HOUZE, C. BOCHU, Y. TERAL, M. CAMPREDON, G. VERMEERSCH. *Kinetic and structural studies of the photochromic process of 3H-naphthopyrans by UV and NMR spectroscopy*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 Seiten 1153–1157, 1998.
- [Dug03] C. DUGAVE, L. DEMANGE. *Cis-Trans Isomerisation of Organic Molecules and Biomolecules*. Chemical Reviews 103:2475–2532, 2003.
- [Dür90] H. DÜRR, H. BOUAS-LAURENT. *Photochromism: Molecules and Systems*. Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [Dür04] H. DÜRR. *Organische Photochromie*. Angew. Chemie 116:3404–3418, 2004.
- [Dyk97] G. DYKER, M. BAUER. *Synthesis of 2,3,6,8-Tetrahydroxybenzofuro[3,2-b][1]benzopyrylium Chloride*. Journal für praktische Chemie 340:271–273, 1997.
- [Egg01] K. EGGERS, T. M. FYLES, P. J. MONTOYA-PELAEZ. *Synthesis and Characterization of Photoswitchable Lipids Containing Hemithioindigo Chromophores*. J. Org. Chem. 66:2966–2977, 2001.

Literaturverzeichnis

- [Eic93] H. J. EICHLER, A. FLEISCHER, J. KROSS, M. KRYPEK, H. LANG, H. NIEDRIG, H. RAUCH, G. SCHMAHL, H. SCHOENEBECK, E. SEDLMAYR, H. WEBER, K. WEBER. *Optik - Lehrbuch der Experimentalphysik*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1993.
- [Els08] C. ELSNER. *Ultrakurzzeitspektroskopie zum Schaltverhalten substituierter Diarylethene*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2008.
- [Fav03] G. FAVARO, A. ROMANI, F. ORTICA. *The complex photochromic behaviour of 5,6-benzo(2H)dimethylchromene in 3-methylpentane solution*. Photochem. Photobiol. Sci. 2:1032–1037, 2003.
- [Fer03] B. FERINGA. *Molecular Switches*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [Fie07] B. FIERZ, H. SATZGER, C. ROOT, P. GILCH, W. ZINTH, T. KIEFHABER. *Loop Formation in unfolded polypeptide chains on the picosecond to microsecond time scale*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 104:2163–2168, 2007.
- [Fis96] M. FISCHER, J. GEORGES. *Fluorescence quantum yield of rhodamine 6G in ethanol as a function of concentration using thermal lens spectrometry*. Chem. Phys. Lett. 260:115–118, 1996.
- [Fle76] G. FLEMING, J. MORRIS, G. ROBINSON. J. Chem. Phys. 17:91, 1976.
- [For81] R. FORK, C. SHANK. *Generation of optical pulses shorter than 0.1 ps by colliding pulse mode-locking..* App. Phys. Lett. 38:671, 1981.
- [For83] R. L. FORK, C. V. SHANK, C. HIRLIMANN, R. YEN. *Femtosecond and white-light continuum pulses*. Opt. Lett. 9:1–3, 1983.
- [Fus00] W. FUSS, Y. HAAS, S. ZILBERG. *Twin states and conical intersections in linear polyenes*. Chemical Physics 259:273–295, 2000.
- [Fus04a] W. FUSS, C. KOSMIDIS, W. E. SCHMID, S. A. TRUSHIN. *The lifetime of the perpendicular minimum of cis-stilbene observed by dissociative intense-laser field ionization*. Chemical Physics Letters 385:423–430, 2004.
- [Fus04b] W. FUSS, C. KOSMIDIS, W. E. SCHMID, S. A. TRUSHIN. *The photochemical cis-trans isomerization of free stilbene molecules follows a hula-twist pathway*. Angewandte Chemie-International Edition Engl. 43:4178–4182, 2004.

- [Gen04] P. L. GENTILI, E. DANILOV, F. ORTICA, M. A. J. RODGERS, G. FAVARO. *Dynamics of the excited states of chromenes studied by fast and ultrafast spectroscopies*. Photochem. Photobiol. Sci. 3:886–891, 2004.
- [Gen05] P. L. GENTILI, A. ROMANI, R. S. BECKER, G. FAVARO. *The photoinduced ring opening reaction of benzo(2H)chromenes: a kinetic and thermodynamic approach*. Chem. Phys. 309:167–175, 2005.
- [Gör02a] H. GÖRNER, A. K. CHIBISOV. *Photoprocesses in 2,2-diphenyl-5,6-benzo(2H)chromene*. Journal of Photochemistry and Photobiology A 149:83–89, 2002.
- [Gör02b] H. GÖRNER, A. K. CHIBISOV. *Photoprocesses in 2,2-diphenyl-5,6-benzo(2H)chromene*. J. Photochem. Photobiol. A 149:83–89, 2002.
- [Her05] S. HERRE, W. STEINLE, K. RÜCK-BRAUN. *Synthesis of Photoswitchable Hemithioindigo-Based omega-Amino Acids and Application in Boc-based Peptide Assembly*. Synthesis Seiten 3297–3300, 2005.
- [Her06] S. HERRE, T. SCHADENDORF, I. IVANOV, C. HERRBERGER, W. STEINLE, K. RUECK-BRAUN, R. PREISSNER, H. KUHN. *Photoactivation of an Inhibitor of the 12/15-Lipoxygenase Pathway*. Chem-BioChem 7:1089–1095, 2006.
- [Hop09] C. HOPPMANN, S. SEEDORFF, A. RICHTER, H. FABIAN, P. SCHMIEDER, K. RÜCK-BRAUN, M. BEYERMANN. *Light Directed Protein Binding of a Biologically Relevant β -Sheet*. Angew. Chem. Int. Ed. 48:6636–6639, 2009.
- [Hop11] C. HOPPMANN, P. SCHMIEDER, P. DOMAING, G. VOGELREITER, J. EICHHORST, B. WIESNER, I. MORANO, K. RÜCK-BRAUN, M. BEYERMANN. *Photocontrol of contracting muscle fibers*. Angew. Chem. Int. Ed. 50(33):7699–7702, 2011.
- [Hub01] R. HUBER, H. SATZGER, W. ZINTH. Opt. Commun. 194:443, 2001.
- [Hub02] R. HUBER. *Elektronentransfer an Farbstoff-Halbleiter-Grenzflächen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002.
- [Iri00] M. IRIE. Chem. Rev. 100:1685, 2000.
- [Joc02] S. JOCKUSCH, N. J. TURRO, F. R. BLACKBURN. *Photochromism of 2H-Naphtho[1,2-b]pyrans: A Spectroscopic Investigation*. J. Phys. Chem. A 106(40):9236–9241, 2002.

Literaturverzeichnis

- [Jon85] G. JONES, W. R. JACKSON, C. CHOI, W. R. BERGMARK. *Solvent Effects on Emission Yield and Lifetime for Coumarin Laser Dyes. Requirements for a Rotatory Decay Mechanism.* J. Phys. Chem. 89:294, 1985.
- [Kla11] J. P. KLARE, E. BORDIGNON, M. ENGELHARD, H.-J. STEINHOFF. *Transmembrane signal transduction in archaeal phototaxis: The sensory rhodopsin II-transducer complex studied by electron paramagnetic resonance spectroscopy.* Eur. J. Cell. Biol. 90:731–739, 2011.
- [Kod00] Y. KODAMA, T. NAKABAYASHI, K. SEGAWA, E. HATTORI, M. SAKURAGI, N. NISHI, H. SAKURAGI. *Time-Resolved Absorption Studies on the Photochromic Process of 2H-Benzopyrans in the Picosecond to Sub-millisecond Time Domain.* J. Phys. Chem. A 104:11478–11485, 2000.
- [Kol67] J. KOLC, R. S. BECKER. *k.A.* J. Phys. Chem. 71:4045, 1967.
- [Kol70] J. KOLC, R. S. BECKER. *k.A.* Photochem. Photobiol. 12:383, 1970.
- [Kov99] S. KOVALENKO, A. DOBRYAKOV, J. RUTHMANN, N. ERNSTING. *Femtosecond Spectroscopy of condensed phase with chirped supercontinuum probing.* Phys. Rev. A 59:2369, 1999.
- [Kub04] J. KUBELKA, J. HOFRICHTER, W. A. EATON. *The protein folding speed limit.* Curr. Op. Str. Biol. 1:76–88, 2004.
- [Lai08] S. LAIMGRUBER. *1 kHz Mini Spektrometer - Dokumentation am LS Biomolekulare Optik LMU-München,* 2008.
- [Len86] C. LENOBLE, R. S. BECKER. *Photophysics, Photochemistry and kinetics of Photochromic 2-H-Pyrans and Chromenes.* J. Photochem. 33:187, 1986.
- [Lid95] D. R. LIDE, H. P. R. FREDERIKSE. *CRC Handbook of Chemistry and Physics - 76th Edition 1995-1996.* CRC Press, New York, 1995.
- [Lip07] M. A. LIPP. *Diplomarbeit am LS Biomolekulare Optik LMU-München,* 2007.
- [Lou04] T. LOUGHEED, V. BORISENKO, V. HENNIG, K. RÜCK-BRAUN, G. WOOLEY. *Photomodulation of Ionic Current through Hemithioindigo-modified Gramicidin Channels.* Organic & Biomolecular Chemistry 19:2798–2801, 2004.

- [Lut01] I. LUTZ. *Vielkanal-Femtosekunden-Spektroskopie der Primärreaktion von archaebakteriellen Retinalproteinen im sichtbaren Spektralbereich*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001.
- [Mal07] S. MALKMUS, F. O. KOLLER, S. DRAXLER, T. 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. Func. Mat.* 17:3657–3662, 2007.
- [Mei92] H. MEIER. *The Photochemistry of Stilbenoid Compounds and their Role in Materials Technology*. *Angewandte Chemie International Edition Engl.* 31:1399–1420, 1992.
- [Mig05] A. MIGANI, P. L. GENTILI, F. NEGRI, M. OLIVUCCI, A. ROMANI, G. FAVARO, R. S. BECKER. *The Ring-Opening Reaction of Chromenes: A Photochemical Mode-Dependent Transformation*. *J. Phys. Chem. A* 109:8684–8692, 2005.
- [Moi07] B. MOINE, G. BUNTINX, O. POIZAT, J. REHAULT, C. MOUSTROU, A. SAMAT. *Transient absorption investigation of the photophysical properties of new photochromic 3H-naphtho[2,1-b]pyran*. *J. Phys. Org. Chem.* 20:936–943, 2007.
- [Moi08] B. MOINE, J. REHAULT, S. ALOISE, J. C. MICHEAU, C. MOUSTROU, A. SAMAT, O. POIZAT, G. BUNTINX. *Transient Absorption Studies of the Photochromic Behavior of 3H-Naphtho[2,1-b]pyrans Linked to Thiophene Oligomers via an Acetylenic Junction*. *J. Phys. Chem. A* 112:4719–4726, 2008.
- [Mou11] A. MOUROT, M. A. KIENZLER, M. R. BANGHART, T. FEHRENTZ, F. M. E. HUBER, M. STEIN, R. H. KRAMER, D. TRAUNER. *Tuning Photochromic Ion Channel Blockers*. *Chem. Neurosci.* 2:536–543, 2011.
- [Mur93] H. MUROV, CARMICHAEL. *Handbook of Photochemistry*. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2. Auflage, 1993.
- [Nag02] C. NAGURA, A. SUDA, H. KAWANO, M. OBARA, K. MIDORIKAWA. *Generation and characterization of ultrafast white-light continuum in condensed media..* *App. Opt.* 41:3735, 2002.
- [Nen10] A. NENOV, T. CORDES, T. T. HERZOG, W. ZINTH, R. DE VIVIEREDLE. *Molecular Driving Forces for Z/E Isomerization Mediated by Heteroatoms: The Example Hemithioindigo*. *J. Phys. Chem. A* 114:13016–13030, 2010.

Literaturverzeichnis

- [Orl75] G. ORLANDI, W. SIEBRAND. *Model for Direct Photoisomerization of Stilbene*. Chem. Phys. Lett. 30:352–354, 1975.
- [Ort04] F. ORTICA, P. SMIMMO, G. FAVARO, U. MAZZUCATO, S. DELBAERE, D. VENEC, G. VERMEERSCH, M. FRIGOLI, C. MOUSTROU, A. SAMAT. *Effect of oligothiophene substituents on the photophysical and photochromic properties of a naphthopyran*. Photochem. Photobiol. Sci. 3:878–885, 2004.
- [Ott98] G. OTTAVI, G. FAVARO, V. MALATESTA. *Spectrokinetic study of 2,2-diphenyl-5,6-benzo(2H)chromene: a thermoreversible and photoreversible photochromic system*. J. Photochem. Photobiol. A 115:123–128, 1998.
- [Par89] D. PARTHENOPOULOS, P. M. RENTZEPIS. *Three-Dimensional Optical Storage Memory*. Science 245:843–845, 1989.
- [Plö09] J. PLÖTNER, A. DREUW. *Molecular Mechanism of the Z/E-Photoisomerization of Hemithioindigo Hemistilbene*. J. Phys. Chem. A 113:11882–11887, 2009.
- [Plo07] E. PLOETZ. *Diplomarbeit am LS Biomolekulare Optik LMU-München*, 2007.
- [Ray02] F. RAYMO. Adv. Mater. 14:401, 2002.
- [Ray05] F. RAYMO, M. TOMASULO. Chem. Soc. Rev. 34:327, 2005.
- [RB09] K. RÜCK-BRAUN, S. KEMPA, B. PRIEWISCH, A. RICHTER, S. SEEDORFF, L. WALLACH. *Azobenzene-Based omega-Amino Acids and Related Building Blocks: Synthesis, Properties and Application in Peptide Chemistry*. Synthesis 24:4256–4267, 2009.
- [Reb00] N. REBIERE, C. MOUSTROU, M. MEYER, A. SAMAT, R. GUGLIEMETTI, J. C. MICHEAU, J. AUBARD. *Structure-property relationships in a series of photochromic thiophene-substituted 3H-naphtho[2,1-b]pyrans*. J. Phys. Org. Chem. 13:523–530, 2000.
- [Reg11] N. REGNER. *Femtosekundenspektroskopie im mittleren Infrarot: Isomerisierung von Hemithioindigo und Hemithioindigo-Chromopeptiden*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2011.
- [Ren00] C. RENNER, J. CRAMER, R. BEHRENDT, L. MORODER. *Photomodulation of conformational states. II. Mono- and bicyclic peptides with (4-Aminomethyl)-phenylazobenzoic acid as backbone constituent*. Biopolymers 54:501–514, 2000.

- [Ren06] C. RENNER, L. MORODER. *Azobenzene as conformational switch in model peptides*. ChemBioChem 7:869–878, 2006.
- [Rie00] E. RIEDLE, M. BEUTTER, S. LOCHBRUNNER, J. PIEL, S. SCHENKL, S. SPÖRLEIN, W. ZINTH. Appl. Physics B 71:457, 2000.
- [Ros71] D. L. ROSS. *Photochromic Indigoids III: A Photochromic Element Based on the cis-trans Photoisomerization of a Thioindigo Dye*. Applied Optics 10:571–576, 1971.
- [Sat03] H. SATZGER, W. ZINTH. *Visualization of transient absorption dynamics - towards a qualitative view of complex reaction kinetics*. Chemical Physics 295:287–295, 2003.
- [Sat04a] H. SATZGER. *Untersuchung initialer Schritte der Peptidfaltung mit Ultrakurzzeitspektroskopie*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004.
- [Sat04b] H. SATZGER, C. ROOT, C. RENNER, R. BEHRENDT, L. MORODER, J. WACHTVEITL, W. ZINTH. *Picosecond dynamics in water soluble azobenzene-peptides*. Chemical Physics Letters 396:191–197, 2004.
- [Sch03] B. SCHMIDT, S. LAIMGRUBER, W. ZINTH, P. GILCH. *A broadband Kerr shutter for femtosecond fluorescence spectroscopy*. Appl. Phys. B 76:809–814, 2003.
- [Sch04] B. SCHMIDT. *Femtosekunden-Fluoreszenzspektroskopie photoisomerisierender Moleküle*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004.
- [Sch07a] T. SCHADENDORF, C. HOPPMAN, K. RUECK-BRAUN. *Synthesis of Rigid Photoswitchable Hemithioindigo ω -Amino Acids*. Tetrahedron Letters 48:9044–9047, 2007.
- [Sch07b] T. E. SCHRADER, W. J. SCHREIER, T. CORDES, F. O. KOLLER, G. BABITZKI, R. DENSCHLAG, C. RENNER, M. LOEWENECK, S. L. DONG, L. MORODER, P. TAVAN, W. ZINTH. *Light-triggered β -Hairpin Folding and Unfolding*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 104:15729–15734, 2007.
- [Shi67] F. SHIMIZU. *Frequency Broadening in Liquids by a Short Light Pulse*. Phys. Rev. Lett. 19:1097, 1967.
- [Shi03] V. SHIBAEV, A. BOBROVSKY, N. BOIKO. *Light-responsive chiral photochromic liquid crystalline polymer systems*. J. Photochem. Photobiol. A 155:3–19, 2003.

Literaturverzeichnis

- [SP] SPECTRA-PHYSICS. *Tsunami - Mode-locked Ti:sapphire Laser*, *Rev. D.*
- [Spe91] D. SPENCE, P. KEAN, W. SIBBET. *60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser*. *Opt. Lett.* 16:42, 1991.
- [Spi95] C. SPIELMANN, M. LANZNER, A. STINGL, R. SZIPÖCS, F. KRAUSZ. *Femtosekundenlaser: Sind die Grenzen schon erreicht?*. *Physikalische Blätter* 51:289–291, 1995.
- [Spö01] S. SPÖRLEIN. *Femtosekunden-Spektroskopie schnellster Strukturänderungen in Peptid-Chromophor-Komplexen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001.
- [Spö02] S. SPÖRLEIN, H. CARSTENS, H. SATZGER, C. RENNER, R. BEHRENDT, L. MORODER, P. TAVAN, W. ZINTH, J. WACHTVEITL. *Ultrafast spectroscopy reveals subnanosecond peptide conformational dynamics and validates molecular dynamics simulation*. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 99:7998–8002, 2002.
- [Squ91] J. SQUIER, F. SALIN, G. MOUROU, D. HARTEK. *100 fs pulse generation and amplification in Ti:Al₂O₃*. *Opt. Lett.* 16:324–326, 1991.
- [Ste03] W. STEINLE, K. RÜCK-BRAUN. *Synthesis and Characterization of Novel Hemithioindigo Chromophores*. *Org. Lett.* 5:141–144, 2003.
- [Str62] S. STRICKLER, R. BERG. *Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules*. *J. Chem. Phys.* 37:814, 1962.
- [Tam00] T. TAMAI, H. MIYASAKA. *Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems*. *Chem. Rev.* 100:1875, 2000.
- [Tye70a] N. W. TYER, R. S. BECKER. *Photochromic Spiropyrans I: Absorption spectra and evaluation of the π -electron orthogonality of the constituent halves*. *J. Am. Chem. Soc.* 92:1289–1294, 1970.
- [Tye70b] N. W. TYER, R. S. BECKER. *Photochromic Spiropyrans II: Emission Spectra, intramolecular energy transfer, and photochemistry*. *J. Am. Chem. Soc.* 92:1295–1302, 1970.
- [Wac04] J. WACHTVEITL, S. SPÖRLEIN, H. SATZGER, B. FONROBERT, C. RENNER, R. BEHRENDT, D. OESTERHELT, L. MORODER, W. ZINTH. *Ultrafast conformational dynamics in cyclic azobenzene peptides of increased flexibility*. *Biophysical Journal* 86:2350–2362, 2004.
- [Wil97] T. WILHELM, E. RIEDLE. *Opt. Phot. News* 12:50, 1997.

- [Zer84] F. ZERBETTO, S. MONTI, G. ORLANDI. *Thermal and Photochemical Interconversion of Spiropyrans and Merocyanines*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 80:1513–1527, 1984.

Abkürzungsverzeichnis

β -BBO	β -Bariumborat
BS	beam splitter (engl.: Strahlteiler)
c	Konzentration [$mol \cdot l^{-1}$]
CaF_2	Calciumfluorid
CoI	conical intersection (engl.: konische Durchschneidung)
<i>cw</i> -Belichtung	continuous-wave (engl.: Dauerstrichbelichtung)
DAS	decay associated spectrum (engl.: Zerfallsspektrum)
$\epsilon(\lambda)$	der Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ
$O \rightarrow C$	die Reaktion vom O-Isomer zum C-Isomer
$C \rightarrow O$	die Reaktion vom C-Isomer zum O-Isomer
ESA	excited state absorption (engl.: Absorption des angeregten Zustandes)
FC*	der Franck-Condon-Zustand
Fl	Fluorescence (engl.: Fluoreszenz)
fs	Femtosekunde = 10^{-15} s
GSB	ground state bleaching (engl.: Ausbleichen des Grundzustandes)
GS	der Grundzustand
H	das Wasserstoffatom
HR	high-reflective mirror (engl.: hochreflektierender Spiegel)
I	intensity (engl.: Intensität)
IC	internal conversion (engl.: interne Konversion)
IR	Infrarot
ISC	intersystem crossing (engl.: die Interkombination)
k	Ratenkonstante
k_B	Boltzmannkonstante
Me	die Methylgruppe
nm	Nanometer = 10^{-9} m
NMR	nuclear magnetic resonance (engl.: kernmagnetische Resonanz)
NOPA	non-collinear optical parametric amplifier (engl.: nicht-kollinearer-optisch-parametrischer Verstärker)
ns	Nanosekunde = 10^{-9} s
OD	optical density (engl.: optische Dichte, Absorption)
ϕ_{Fl}	Fluoreszenzquantenausbeute
ϕ_{PC}	Reaktionsquantenausbeute
PC	Photochemistry (engl.: Photochemie)

Abkürzungsverzeichnis

<i>ps</i>	Pikosekunde = 10^{-12} s
<i>PSS</i>	photo-stationary-state (engl.: photostationäres Gleichgewicht)
<i>SE</i>	Stimulated Emission (engl.: stimulierte Emission)
<i>t_D</i>	delay time (engl.: Verzögerungszeit)
τ	Zeitkonstante
<i>Ti:Sa</i>	titandotierter Saphirkristall (Al_2O_3)
<i>UV</i>	ultraviolett
<i>VIS</i>	visible (engl.: sichtbar)
<i>DPBC</i>	2,2-Diphenyl-5,6-Benzo(2H)Chromen (auch kurz: Chromen)

Wissenschaftliche Publikationen

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik der Fakultät für Physik federführend von Teja Herzog durchgeführt. Im Rahmen von wissenschaftlichen Zusammenarbeiten haben Dr. Thorben Cordes, Dr. Nadja Regner, Artur Nenov, Gerald Ryseck und Franziska Graupner zur vorliegenden Arbeit beigetragen. Inhalte und Diagramme aus deren Doktorarbeiten sind in die vorliegende Arbeit eingeflossen.

- 1) N. Regner, **T. T. Herzog**, K. Haiser, C. Hoppmann, M. Beyermann, J. Sauer-
mann, M. Engelhard, T. Cordes, K. Rück-Braun and W. Zinth, "Light-Switchable
Hemithioindigo-Hemistilbene-Containing Peptides: Ultrafast Spectroscopy of the
Z-E Isomerisation of the Chromophore and the Structural Dynamics of the Peptide
Moiety", *Journal of Physical Chemistry B*; 2012 accepted
- 2) B. P. Fingerhut, **T. T. Herzog**, G. Ryseck, K. Haiser, F. F. Graupner, K. Heil,
P. Gilch, W. J. Schreier, T. Carell, R. de Vivie-Riedle and W. Zinth "Dynamics of
UV-induced DNA lesions: Dewar formation guided by pre-tension induced by the
backbone ", *New Journal of Physics*; 2012 submitted
- 3) K. Haiser, B. P. Fingerhut, K. Heil, A. Glas, **T. T. Herzog**, B. M. Pilles, W. J.
Schreier, W. Zinth, R. de Vivie-Riedle and T. Carell "Mechanism of UV-Induced
Formation of Dewar Lesions in DNA ", *Angewandte Chemie Int. Ed.*; **51**, 2, 408 -
411, 2012
- 4) A. Nenov, T. Cordes, **T. T. Herzog**, W. Zinth and R. de Vivie-Riedle "Molecu-
lar Driving Forces for Z/E Isomerization Mediated by Heteroatoms: The Example
Hemithioindigo ", *Journal of Physical Chemistry A*; **114**, 13016 - 13030, 2010
- 5) T. Cordes, C. Elsner, **T. T. Herzog**, C. Hoppmann, T. Schadendorf, W. Sum-
merer, K. Rück-Braun and W. Zinth "Ultrafast Hemithioindigo-based Peptide-
Switches ", *Chemical Physics*; **358**, 103 - 110, 2009
- 6) C. Root, F. J. Lederer, T. E. Schrader, **T. T. Herzog**, T. Cordes, P. Gilch and
M. Braun, "Excitation Wavelength Dependent Pump Probe Signatures of Molecu-
lar Crystals", *Applied Physics A*; **96**, 99, 2009
- 7) T. Cordes, **T. T. Herzog**, S. Malkmus, S. Draxler, T. Brust, J. DiGirolamo,
W. J. Lees and M. Braun "Wavelength and solvent independent photochemistry:
the electrocyclic ring-closure of indolylfulgides", *Photochemical and Photobiologi-
cal Sciences*; **8**, 528 - 534, 2009
- 8) C. Elsner, T. Cordes, P. Dietrich, M. Zastrow, **T. T. Herzog**, K. Rück-Braun
and W. Zinth, "Photochromic bis(thiophen-3-yl)maleimides studied with time-
resolved spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry A*; **113**, 6, 1033 - 1039,
2009

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Wolfgang Zinth, für die intensive Betreuung aller Projekte, die ständige Verfügbarkeit und die praktische und unkomplizierte Hilfe bei jedem Problem. Vielen Dank für die Unterstützung.

Prof. Dr. Tim Liedl, für die Übernahme des Zweitgutachtens und die damit verbundene Arbeit.

Prof. Dr. Karola Rück-Braun und den Mitarbeitern ihrer Arbeitsgruppe für die zahlreichen Proben neuer, interessanter Substanzen und die Unterstützung bei der Interpretation der Isomerisierungsreaktionen von der Seite der Chemie.

Prof. Dr. de Vivie-Riedle und Artur Nenov, für die bereichernde Zusammenarbeit bei den quantenchemischen Untersuchungen des HTI Grundkörpers zusammen mit den zeitaufgelösten UV/vis Experimenten.

Dr. Thorben Cordes, für seine ausführlichen Vorarbeiten zum HTI und die Zusammenarbeit über viele Ländergrenzen hinweg.

Dr. Nadja Regner und Karin Haiser, für die gemeinsamen Messungen und die unerschrockene Zusammenarbeit bei vielversprechend und ausweglos erscheinenden Projekten.

Gerald Ryseck, Franziska Graupner und Kristina Nehls, für die Hilfe mit Messungen der zeitaufgelösten Emission.

Dr. Wolfgang Schreier, für Ratschläge, Korrekturen, gemeinsame Teerunden und die Zusammenarbeit im spannenden DNA-Schadensbildungs Projekt.

Dr. Evelyn Ploetz, für einen zuverlässigen Messrechner und ein sehr anwenderfreundliches Messprogramm.

Florian Lederer, dem "Freizeitbeauftragten", für die Organisation etlicher gemeinschaftlicher Anlässe der AG Zinth, Riedle, Tavan und Huber.

Den IT-Experten, Dr. Karl-Heinz Mantel und Florian Trommer deren Engagement ein ungehindertes Arbeiten im Netzwerk zu jeder Tages- und Nachtzeit zu verdanken ist.

Danksagung

Den Laborkollegen, Benjamin März, Bert Pilles, Dominik Bucher und Andreas Deeg für die heitere Stimmung bei der Arbeit, das Aufrechterhalten der Arbeitsmoral und den Kampf um gutes Messlicht.

Dem ganzen Lehrstuhl Zinth, darunter vor allem Julian Schauseil, den hilfbereiten Kollegen aus der AG Riedle und auch allen anderen für die sehr angenehme Atmosphäre am Lehrstuhl.

Isabell Kalbe, für die stark erhöhte Ordnung und Sauberkeit im Biologie- und Chemielabor.

Der Werkstatt und damit Rudi Schwarz, Alfons Storck, Christian Hausmann und Harald Hoppe für die schnelle und effektive Umsetzung aller Werkstattaufträge. Besonders auch für praktische Ratschläge.

Den Lehrstuhlsekretärinnen, Alexandra Michaelis und Marianne Widmann-Diermeier die nicht nur Prof. Zinth dabei helfen mit der unvermeidbaren Bürokratie zurecht zu kommen.

Den Kollegen und Freunden, Tobias Stögbauer und Doan Tuong-Van Le für ihre Unterstützung zu jeder Uhrzeit und die Hilfe dabei alles in die richtige Relation zu setzen und den Blick fürs Wesentliche zu behalten.

Meinem Bruder, Quirin Herzog der praktischerweise auch mein Nachbar ist für die vielen wissenschaftlichen und fachübergreifenden Diskussionen aus denen einige Ideen entstanden sind und die Hilfe in der Endphase der Dissertation beim Umzug in die Schweiz.

Meinen Eltern, Rhea Uher und Dr. Peter Herzog für ihre Unterstützung während der Dissertation und dem Umzug in die Schweiz.

Meiner Frau, Marina Aliesch der ich diese Arbeit widme. Sie hat mir stets mit Ansporn und Rückhalt über die Jahre der Dissertation hinweg geholfen, in denen wir durch unsere Arbeit getrennt gelebt haben.