

---

# Röntgenbeugung und transiente Absorption an organischen Molekulkristallen im sub-Pikosekunden Zeitbereich

Christopher James Root

---



München 2006



---

# **Röntgenbeugung und transiente Absorption an organischen Molekulkristallen im sub-Pikosekunden Zeitbereich**

**Christopher James Root**

---

Dissertationsschrift  
angefertigt an der Fakultät für Physik  
der Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt von  
Christopher James Root  
aus München

München, den 22. Mai 2006

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Joachim Rädler  
Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 2006

## Kurzfassung

Seit ihrer Entdeckung Anfang des 20. Jahrhunderts durch Max von Laue wird die Röntgenbeugung stetig weiter entwickelt. Sie stellt die direkteste Methode für die Aufklärung der stationären, räumlichen Struktur auf atomarer Ebene dar. Oftmals ist allerdings nicht allein der statische Aufbau der Materie von Interesse, sondern auch deren Dynamik. Dazu werden aktuell verschieden Techniken entwickelt, die auf der Zeitskala molekularer Prozesse ( $\approx 100$  fs) Beugungsbilder aufnehmen sollen. Zu diesem Zweck wird die Anreg-Abtast-Technik, ein Verfahren aus der zeitaufgelösten Spektroskopie auf die Röntgenbeugung übertragen. Ein kurzer Laserimpuls löst dabei in einer (kristallinen) Probe eine Strukturänderung aus, die über die Beugung eines kurzen, zeitlich synchronisierten Röntgenimpulses verfolgt wird. Solche Impulse können von Synchrotrons aber auch laserbetriebenen Plasmaquellen bereitgestellt werden. Plasmaquellen bieten derzeit eine bessere Zeitauflösung und ermöglichen Arbeiten unabhängig von Großforschungseinrichtungen.

Für die vorliegenden Untersuchungen der Reaktion eines molekularen Kristalls auf eine vorangehende Photoanregung wurden zeitaufgelöste Absorptionsexperimente im sichtbaren Spektralbereich und Beugungsexperimente mit Hilfe von Plasma basierenden Röntgenimpulsquellen durchgeführt. Im Zentrum der Untersuchungen standen die Moleküle Dimethylaminobenzonitril (DMABN) und Diisopropylaminobenzonitril (DIABN). Nach optischer Anregung können beide Systeme auf ihren ersten angeregten elektronischen Potentialflächen zwei unterschiedliche Zustände einnehmen. Diese unterscheiden sich durch die spektrale Lage ihrer Fluoreszenzemission und ihre Lebensdauer. Es kann hier zu einem intramolekularen Ladungstransfer kommen, der möglicherweise mit einer Änderung der molekularen Struktur verknüpft ist.

Im ersten Schritt wurde das Verhalten von DMABN und DIABN in Lösung mittels transientser Absorptionmessungen studiert. Hier konnte der Ladungstransfer auf einer Zeitskala von 10 ps zweifelsfrei nachgewiesen werden. Parallel zu diesen Arbeiten wurden geeignete Herstellungsmethoden für die im weiteren benötigten Molekülkristalle ermittelt. Anschließend wurden an den gewonnenen Kristallproben im zweiten Schritt ebenfalls transiente Absorptionmessungen durchgeführt. Diese erfolgten zunächst unter denselben Anregungsbedingungen wie bei den Messungen in Lösung. In den Resultaten dominieren aber Signalbeiträge, die, wie sich später zeigte, auf hohe Anregungsdichten zurückgeführt werden können. Durch eine langwellige Anregung in einem spektralen Bereich, in dem die einzelnen Moleküle nur sehr schwach absorbieren, ist man in der Lage die Anregungsdichte herabzusetzen und zugleich die Gesamtzahl der angeregten Moleküle unverändert zu lassen. Auf diese Weise konnten die optimalen Bedingungen für die Beobachtung molekularer Prozesse herausgearbeitet werden.

Im letzten Schritt wurde an den Molekülkristallen aus DIABN zeitaufgelöste Röntgenbeugung, unter besonderer Berücksichtigung der zuvor umrissenen Resultate, durchgeführt. Dabei konnte erstmalig die Änderung der Beugungsintensität von zwei Bragg-Reflexionen im Bereich weniger Pikosekunden untersucht werden. Insbesondere die Größe der Änderungen im Vergleich mit der Stärke der Anregung schließen molekül-interne Bewegung als alleinigen Ursprung der Signale aus. Als mögliche Erklärung wurde ein Modell entwickelt bei dem in Folge der Anregung und der damit verbundenen Änderung des Dipolmoments der Moleküle zusätzliche elektrische Feldern innerhalb der Kristalle wirken. Diese können die Moleküle aus ihrer Ruhelage bewegen und so die Beugungsintensitäten verändern.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	DMABN und DIABN . . . . .	3
2.2	Röntgenstrahlung . . . . .	7
2.3	Gepulste Röntgenquellen . . . . .	12
2.4	Plasmaquellen . . . . .	14
2.5	Strahlenschutz . . . . .	16
2.6	Röntgenoptik . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>19</b>
3.1	Zeitaufgelöste Röntgenbeugung . . . . .	19
3.2	Zeitaufgelöste UV/VIS Experimente . . . . .	27
3.3	Stationäre Charakterisierung . . . . .	29
3.4	Kristallzucht . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>33</b>
4.1	Kristallzucht . . . . .	33
4.2	Stationäre Charakterisierung . . . . .	35
4.2.1	Strukturaufklärung . . . . .	35
4.2.2	Stationäre Röntgenbeugung . . . . .	37
4.2.3	Stationäre Absorptions- und Emissionsspektroskopie . . . . .	40
4.3	Zeitaufgelöste UV/VIS Messungen in Lösung . . . . .	43
4.3.1	Messungen an DMABN . . . . .	44
4.3.2	Messungen an DIABN . . . . .	52
4.4	Zeitaufgelöste UV/VIS Messungen im kristallinen Festkörper . . . . .	55
4.4.1	Anregung bei 270 nm . . . . .	56
4.4.2	Anregung bei 350 nm . . . . .	58
4.4.3	Anregung bei 400 nm . . . . .	60
4.5	Zeitaufgelöste Röntgenbeugung . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>75</b>
<b>A</b>	<b>Absorption von DIABN in Ethanol</b>	<b>77</b>
<b>B</b>	<b>DIABN in n-Hexan</b>	<b>79</b>

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>81</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>83</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>85</b>



# 1 Einführung

Strukturelle Veränderungen spielen eine wichtige Rolle in vielen Bereichen der Physik, Chemie und Biologie. Oftmals sind sie die Voraussetzung für die Funktion eines Systems. Für ein tieferes Verständnis der Funktionsweise von Reaktionen ist es also nötig den Weg vom Edukt zum Produkt detailliert verfolgen zu können. Da solche Reaktionen allerdings oftmals auf einer Zeitskala von wenigen Pikosekunden ablaufen, fordern sie von den eingesetzten Beobachtungstechniken eine entsprechend hohe Zeitauflösung. Diesem Anspruch genügen heutzutage insbesondere Absorptions- und Emissionsexperimente vom nahen ultravioletten bis in den infraroten Spektralbereich. Man ist hier zwar durch das Konzept der Anreg-Abtast-Spektroskopie auf Photo-induzierbare Reaktionen beschränkt, erhält aber mit hoher Zeitauflösung Zugang zur Besetzung elektronischer Zustände und Schwingungen. Der Rückschluss auf Form und Struktur von Molekülen aus den Ergebnissen von Infrarot- und Raman-Spektroskopie ist gängige Praxis, aber oftmals mit hohem zusätzlichem Rechenaufwand und großer Unsicherheit verbunden.

Andererseits liefern klassische strukturauflösende Experimente wie Röntgenstrukturanalyse oder NMR-Techniken tiefe Einsicht in die Molekülstruktur, bieten aber oft nicht die erforderliche Zeitauflösung im Piko- und Femtosekundenbereich. Der NMR ist sie wegen der technischen Beschränkung auf Magnetfelder  $< 20$  Tesla prinzipiell nicht möglich und Röntgenbeugungstechniken bedurften bis vor kurzem eines hohen experimentellen Aufwands für eine entsprechende Zeitauflösung. In der Konsequenz sind somit bei Reaktionen häufig nur die Ausgangsstruktur und die Endstruktur bekannt.

Die zeitaufgelöste Röntgenbeugung stellt eine Option im Hinblick auf diese Fragestellung dar. An Synchrotrons ist die Entwicklung seit kurzem so weit, dass man im Einzelfall in der Lage ist Beugungsbilder von einfachen kristallinen Proben mit Zeitauflösungen von etwa 1 ps aufzunehmen [26]. Routinemäßig kann man heute mit einer Zeitauflösung von etwa 50-100 ps arbeiten. Die Zahl dieser Anlagen ist allerdings sehr beschränkt. Dies macht die Entwicklung alternativer Quellen, die eine bessere Zeitauflösung bieten, sehr attraktiv.

In der vorliegenden Arbeit wird das molekulare Verhalten im Festkörper mit verschiedenen zeitaufgelösten Methoden untersucht. Zunächst wird das Verhalten einkristalliner Proben mittels der etablierten Technik der transienten Femtosekunden-Absorptionsspektroskopie studiert. Dies dient dazu eine Auswahl der Probensysteme zu treffen und die experimentellen Bedingungen herauszuarbeiten, die von den Röntgenexperimenten gestellt werden. Dabei handelt es sich um zeitaufgelöste Röntgenbeugung, die nach dem analogen Prinzip der Anreg-Abtast-

Spektroskopie funktioniert. Zur Erlangung hoher Zeitauflösung kommen hierbei erst kürzlich entwickelte lasergetriebene Röntgenplasmaquellen [163] zum Einsatz.

Bei den untersuchten Molekülen Dimethylaminobenzonitril (DMABN) und Diisopropylaminobenzonitril (DIABN) handelt es sich um relativ kleine organische Moleküle, die nach Photoabsorption einen intramolekularen Ladungstransfer durchführen können [95]. Einhergehend mit dem Ladungstransfer wird eine strukturelle Modifikation der Moleküle postuliert. Die Natur dieser Änderung wird bis heute kontrovers diskutiert. Dies ist Ausdruck der mangelnden Strukturinformation der bestehenden zeitaufgelösten Spektroskopie. Es besteht die Hoffnung neben der grundsätzlichen Frage, ob molekulare Bewegungen innerhalb des Kristalls möglich sind, zu klären welchem Reaktionsmodell die strukturellen Änderungen entsprechen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden nun die folgenden Fragestellungen behandelt:

- „Ist unter den Anregungsbedingungen der transienten Absorptionsspektroskopie, die auch den Bedingungen der Röntgenbeugungsexperimente entsprechen, eine Reaktion der Moleküle im Kristallverbund sichtbar?“

Oder:

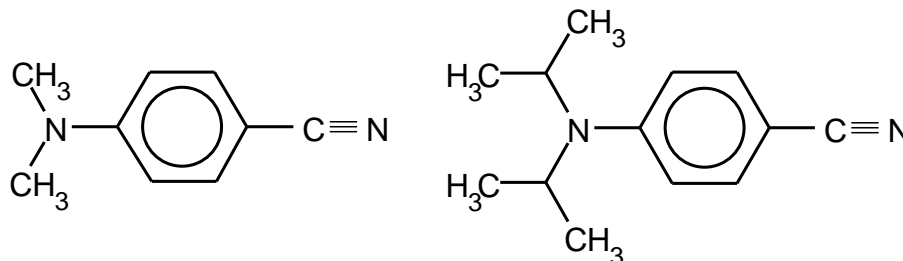
„Wie muss die Anregung gewählt werden, um die Prozesse des Ladungstransfers im Kristallverband sichtbar zu machen?“

- „Ist es möglich Röntgenplasmaquellen für zeitaufgelöste Beugungsexperimente an organischen Molekülkristallen zu nutzen?“
- „Können die Ergebnisse die These der molekularen Bewegung unterstützen oder bedarf es einer alternativen Interpretation?“

## 2 Grundlagen

### 2.1 DMABN und DIABN

Die Molekülgruppe der Benzonitrile, insbesondere deren prominentester Vertreter Dimethylaminobenzonitril (DMABN, Abbildung: 2.1), steht seit Anfang der 1960er Jahre im Zentrum wissenschaftlichen Interesses. Bekannt wurde DMABN zunächst durch das Phänomen der dualen Fluoreszenz. Dabei hängt die Lage und die Form der Emission deutlich von Eigenschaften des Lösungsmittels ab [95]. Man



**Abbildung 2.1:** Chemische Strukturformeln der untersuchten Moleküle

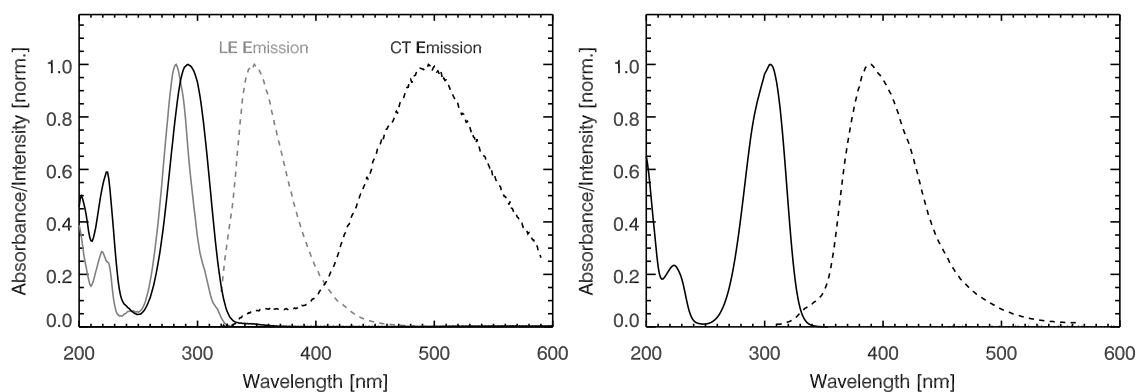
**Links:** Chemische Strukturformel von Dimethylaminobenzonitril (DMABN). Nach Anregung kommt es in polaren Lösungsmitteln zu einem internen Ladungstransfer von der Amino- zur Cyano-Gruppe.

**Rechts:** Diisopropylaminobenzonitril (DIABN). Die Diisopropylgruppe ist als Donor besser geeignet als eine Dimethylgruppe. Daher kann der Ladungstransfer unabhängig vom Lösungsmittel stattfinden.

beobachtet je nach Temperatur und Polarität des Lösungsmittels zwei verschiedene Emissionsbanden (Abbildung 2.2). Bezüglich ihrer Nomenklatur wird in der Literatur je nach Autor eine andere Strategie verfolgt. Im Allgemeinen wird dabei die „normale“ Emissionsbande  $F_B$ , B oder LE (Locally Excited Band) genannt, während die „anormale“, längerwellige Emission als  $F_A$ , A oder CT (Charge Transfer Band) bezeichnet wird. Beide Emissionen kommen von Bereichen der  $S_1$  Fläche, die entsprechend CT und LE Zustand heißen.

Schon früh war klar, dass sich in polaren Lösungsmitteln ein Zustand ausbildet, der längerwellig emittiert und ein höheres Dipolmoment besitzt als der normal fluoreszierende Zustand. Die Ursache dafür ist ein interner Ladungstransfer im angeregten Zustand (Internal Charge Transfer, ICT). Dabei wirkt im Fall von DMABN

## 2 Grundlagen



**Abbildung 2.2:** Stationäre Absorption und Fluoreszenz von Dimethylaminobenzonitril und Diisopropylaminobenzonitril

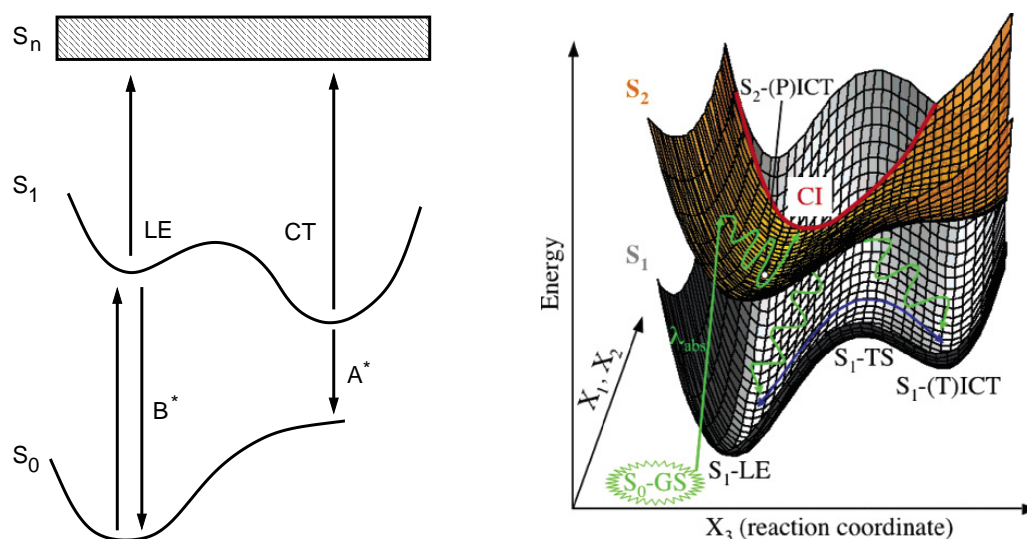
**Links:** Gezeigt werden die stationäre Absorption und Emission von DMABN in n-Hexan (grau) und Ethanol (schwarz). Die Absorption hängt nur geringfügig von der Polarität des Lösungsmittels ab. Während die Fluoreszenz-Emission in polaren Lösungsmitteln wie Ethanol stark Stokes verschoben ist.

**Rechts:** DIABN besitzt ein Absorptionsspektrum, das dem von DMABN sehr ähnlich ist. Die stationäre Emission ist aber unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Die gezeigten Ergebnisse wurden in Ethanol aufgenommen. Eine Besetzung des Ladungstransfer-Zustandes (CT) ist in allen Fällen möglich.

die Aminogruppe als Elektronen-Donor und die Cyanogruppe als Akzeptor, wodurch sich das Dipolmoment des Moleküls von etwa 6 D auf etwa 17 D vergrößert [160, 9, 146, 147, 141, 10, 134]. Die entsprechenden Zustände werden vielfach in Platt Notation [113] als  $^1L_b$  und  $^1L_a$  bezeichnet.

In der ursprünglichen, inzwischen überholten, Interpretation der ablaufenden Vorgänge stellte man sich vor, dass die Lichtanregung die Moleküle zunächst in den  $^1L_b$  Zustand führt, von dem aus nur normale B-Fluoreszenz möglich ist (Abbildung: 2.3). In polaren Lösungsmitteln kommt es im Anschluss daran zu einer Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle. Als direkte Folge vertauschen die beiden Zustände  $^1L_b$  und  $^1L_a$  ihre energetische Lage und es kann zu einer A-Emission aus dem nun niedriger liegenden  $^1L_a$  Zustand kommen [95].

Inzwischen sind noch eine ganze Reihe weiterer dual fluoreszierender Donor-Akzeptor Moleküle bekannt (z.B. [25, 165, 117]), zu denen auch das in dieser Arbeit untersucht Diisopropylaminobenzonitril (DIABN) zählt [27]. Aus systematischen Untersuchungen dieser Moleküle und theoretischen Berechnungen der Potentialflächen weiß man inzwischen, dass die starke Rotverschiebung der Emission bei den dual fluoreszierenden Molekülen in der Hauptsache durch eine veränderte  $S_0$  Grundzustands-Potentialfläche verursacht wird. Der Bereich (der Grundzustands-Potentialfläche) nach dem Wechsel aus dem CT Zustand liegt energetisch deutlich höher als der entsprechende Bereich nach dem Wechsel aus dem LE Zustand [170]. Abbildung 2.3



**Abbildung 2.3:** Vereinfachte Darstellung der Potentialflächen von DMABN und der darauf ablaufenden Vorgänge. Die linke Abbildung gibt dabei die Situation in einem polaren Lösungsmittel wieder, während das rechte Schema auf Rechnungen im Vakuum beruht. Die LE und CT Zustände haben daher relativ zueinander eine unterschiedliche energetische Lage.

**Links:** In einem stark vereinfachten Potentialschema wird deutlich warum es mit dem Übergang in der CT Zustand zu einer Rotverschiebung der Emission kommt.

**Rechts:** Die aus [53] stammende Skizze zeigt die  $S_2$  und die  $S_1$  Potentialfläche. Die Anregung führt DMABN zunächst in den  $S_2$  Zustand, von wo aus ein ultraschneller Wechsel auf die  $S_1$ -Fläche erfolgt. Dort kann sich das System in Richtung CT oder LE entwickeln.

gibt dies schematisch wieder. Die Energien der beiden Zustände LE und CT auf der  $S_1$  Potentialfläche unterscheiden sich dagegen nur sehr geringfügig voneinander. Ihre genaue Lage und die Höhe der Barriere zwischen ihnen hängt von den konkreten Donor- und Akzeptor-Gruppen und den Eigenschaften des Lösungsmittels ab.

Eine viel diskutierte Frage ist bis heute, wie der Ladungstransferzustand stabilisiert wird. Zu diesem Zweck werden verschiedene Bewegungsmöglichkeiten des Moleküls erwogen. Im wesentlichen konkurrieren in der Literatur bis heute zwei Modelle. Es ist dies zum einen das PICT Modell (Planar Intramolecular Charge Transfer) [170], das in der Gruppe um Zachariasse eingeführt wurde und seitdem von dieser propagiert wird, zum anderen ist es das TICT Modell (Twisted Intramolecular Charge Transfer) [121, 139, 55, 56]. Die Mehrzahl der jüngeren Veröffentlichungen unterstützt das zweite Modell. Die Artikel [54, 96] bieten einen Überblick über den Stand der (T)ICT Untersuchungen zum jeweiligen Veröffentlichungszeitpunkt.

Gegenüber der Struktur des Grundzustands sagt das PICT Modell Bewegungen voraus, die die planare Struktur erhalten. Die wesentlichen Veränderungen betreffen den Stickstoff der Aminogruppe und einige Bindungslängen. Dies beeinflusst die Höhe der Barriere zwischen LE und CT sowie die Grundzustandspotentialfläche,

die aus dem CT Zustand erreicht wird. Der TICT Zustand hingegen zeichnet sich dadurch aus, dass es nach der Anregung zu einer Verdrehung der Dimethyl-Gruppe in DMABN um  $90^\circ$  relativ zur Ebene des Benzolrings kommt [57, 121]. Dadurch werden die Elektronensysteme von Donor und Akzeptor entkoppelt und der Zustand wegen des ‚Prinzips des minimalen Überlapps‘ stabilisiert. Zur Unterstützung dieser These wurde in der Vergangenheit eine Vielzahl von Derivaten untersucht, bei denen eine Verdrehung durch sterische Hinderung nicht möglich ist [120, 55, 116] oder von Anfang an erzwungen wird [123, 124, 57, 11]. Diese Systeme und auch DMABN selbst wurden dabei zumeist mit stationären oder zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen charakterisiert [70, 162, 71, 64, 74, 122]. Erst in jüngerer Vergangenheit kommen hierzu noch struktursensitive Messungen wie zeitaufgelöste Resonanz-Ramanspektroskopie [86, 87, 90, 101, 85] und zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie [61, 21, 109, 84, 110, 85]. Theoretische Berechnungen der Potentiale [137, 53] ergänzen das Bild der ablaufenden Vorgänge nach Photoanregung. Eine Entscheidung zwischen beiden vorgestellten Modellen sollte mit strukturauflösenden Methoden möglich sein.

Als klassische Technik zur Strukturaufklärung der Dynamik von DMABN und DIABN wurde erst vor kurzem zeitaufgelöste Röntgenbeugung eingesetzt [151, 152]. Die Zeitauflösung bei diesen Experimenten am ESRF Synchrotron reicht nicht aus die Bildung der Struktur des CT Zustands zu verfolgen. Lediglich der Zerfall einer nicht mit der ursprünglichen Struktur übereinstimmenden Form kann beobachtet werden. Diese wird als eher planar angesehen. Bei diesen Experimenten stellt sich zunächst auch noch die viel wesentlichere Frage, ob der Ladungstransfer und eine sich anschließende Bewegungen der Moleküle im Festkörper-Verband überhaupt möglich sind. Zeitaufgelöst existieren im kristallinen Festkörper bisher nur die Ergebnisse von Einzel-Photonen-Nachweis Experimenten zur Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemission (Single Photon Counting, SPC) von DMABN und DIABN [32, 28]. Diese werden dahingehend interpretiert, dass in DMABN der Ladungstransferzustand im Kristall nicht eingenommen wird. Bei DIABN hingegen konnte das Anwachsen einer Emission aus dem CT Zustand beobachtet werden.

Damit in zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperimenten ein Signal sichtbar ist, muss es zu einer kollektiven Veränderung der Kristallstruktur in der Probe kommen. In Kapitel 2.2 wird gezeigt, dass das zu erwartende Signal direkt von der Wahrscheinlichkeit abhängt, dass ein Molekül seine Form oder Position verändert hat. Nicht umsonst gehört die Beobachtung von nicht-thermischen Schmelzvorgängen und Schockwellen, bei denen die kristalline Ordnung gestört wird, zu den ersten Phänomenen die mit dieser Technik untersucht wurden [164, 158]. In den zuvor zitierten SPC Experimenten ist die Anregungs-Situation grundlegend anders. Mit jeder Anregung einer (kristallinen) Probe will man im Schnitt weniger als ein Photon nachweisen. Die Zahl der angeregten Moleküle pro Kristallvolumen ist also viel zu gering als dass damit Signale in Röntgenbeugungsmessungen erwartet werden können. Deshalb werden

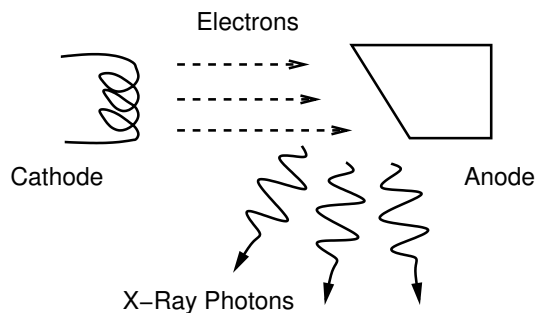
in dieser Arbeit parallel zum Aufbau eines Röntgenbeugungsexperiments mit sub-picosekunden Zeitauflösung, transiente Absorptionsmessungen an Einkristallen aus DMABN und DIABN durchgeführt. Hier wurden die Anregungsdichten vergleichbar mit denen im X-Ray Experiment gewählt. So soll zum einen überprüft werden, ob im Absorptions-Signal Hinweise auf die CT Bildung sichtbar sind, zum anderen sollen so die besten Anregungsbedingungen herausgearbeitet werden.

## 2.2 Röntgenstrahlung

### Entdeckung, Erzeugung, Eigenschaften

Die Entdeckung der Röntgenstrahlung lässt sich auf den November des Jahres 1895 datieren. An der Universität Würzburg stieß Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) bei Experimenten mit damals so genannter Kathodenstrahlung auf diese „neue Art von Strahlung“ [129, 130, 132, 131], die ihm zu Ehren im deutschen Sprachraum Röntgenstrahlung genannt wird. International hat sich der von ihm selbst verwendete Begriff der X-Strahlung bzw. X-Rays durchgesetzt. Die Möglichkeiten, insbesondere die der medizinischen Diagnostik, erkannte Röntgen selbst bereits frühzeitig und obwohl über die weiteren Eigenschaften und Gefahren nicht viel bekannt war, ging die Neuigkeit und die Anwendung der Strahlung innerhalb weniger Monate um die Welt. Völlig zu recht wurde Röntgen dann auch 1901 als Erster mit dem neu geschaffenen Nobelpreis für seine Arbeit ausgezeichnet.

Heute weiß man, dass es sich bei Röntgenstrahlung um elektromagnetische Strahlung handelt, die einen Wellenlängenbereich von  $10^{-5}$  Å bis  $10$  Å umfasst [1]. Das entspricht einer Photonenenergie von 1,2 GeV bis 1,2 keV. Die Grenzen sind dabei allerdings fließend. Im allgemeinen wird noch weiter in ultraweiche ( $>10$  Å), weiche ( $1,0$  Å -  $10$  Å), harte ( $0,1$  Å -  $1,0$  Å) und ultraharte ( $<0,1$  Å) Röntgenstrahlung unterteilt. Anders als die  $\gamma$ -Strahlung, die teilweise mit diesem Bereich überlappt, entsteht Röntgenstrahlung nicht durch Prozesse im Atomkern, sondern in der Hülle. Sie kann klassisch in Röntgenröhren, wie in Abbildung 2.4 gezeigt, erzeugt werden, wo beschleunigte Elektronen auf ein Anodenmaterial treffen. Dabei setzt sich das emittierte Röntgenspektrum aus zwei Anteilen zusammen. Der eine besteht aus einem kontinuierlichen Strahlungsuntergrund, der entsteht, wenn die beschleunigten Elektronen beim Auftreffen auf die Anode abgebremst werden. Diesen Teil nennt man daher (auch im englischen Sprachraum) ‚Bremsstrahlung‘. Der andere Anteil entsteht, wenn Elektronen aus den inneren Schalen des Anodenmaterials herausgeschlagen und die Fehlstellen in der Folge wieder aufgefüllt werden. Die spektral relativ scharfen Emissionen, zu denen es bei der Wiederbesetzung kommt, sind charakteristisch für das verwendete Anodenmaterial und äußern sich in einem Linienspektrum.



**Abbildung 2.4:** Aufbau und Funktionsprinzip einer Röntgenröhre

**Links:** Prinzipielle Funktionsweise einer klassischen Röntgenröhre. Die beschleunigten Elektronen treffen auf die Anode. Bei den dabei ablaufenden Prozessen entsteht Bremsstrahlung und für das Anodenmaterial charakteristische Linienstrahlung.

**Rechts:** Eine Röntgenröhre wie sie etwa 1913-23 verwendet wurde. Quelle: [135]

## Wechselwirkung, Nachweis, Anwendungen

Wegen ihrer relativ großen Masse wechselwirken Atomkerne nicht intensiv mit Röntgenstrahlung. Es sind vielmehr die Elektronen der Atomhülle, die die auftreffende Röntgenstrahlung ganz oder teilweise absorbieren. So bleibt ein ionisiertes Atom zurück, wenn die Elektronen auf energetisch höhere Niveaus bis ins Kontinuum gelangen, oder es kommt zu inkohärenter (Compton-) oder kohärenter (Thomson-) Streuung.

Bei der Durchdringung von Materie der Dicke  $z$  wird die Intensität  $I$  der auftreffenden Röntgenstrahlung gemäß

$$I(z) = I_0 e^{-\mu z}$$

abgeschwächt. Dabei hängt die Stärke  $\mu$  der Absorption unter anderem von der Kernladungszahl  $Z$  ab. Der Absorptionsquerschnitt unterliegt annähernd einer  $Z^4$  Abhängigkeit. Dadurch wird die kontrastreiche klassische Röntgenaufnahme möglich, bei der sich insbesondere Kalzium-haltige Knochen ( $Z = 20$ ) von dem umgebenden Gewebe abheben, das sich im wesentlichen aus Wasser und Kohlenstoffverbindungen ( $Z = 6$ ) zusammensetzt.

Für die medizinische Diagnose ist die Ionisierung von Atomen und daraus folgende Schädigung von lebendem Gewebe nicht erwünscht. Zu therapeutischen Zwecken wird diese Möglichkeit aber gezielt eingesetzt. Und in einer ganzen Reihe üblicher Röntgendetektoren findet sie zudem eine technische Anwendung und ist Voraussetzung für deren Funktion. Gas-Ionisations-Kammern und -Zähler, Avalanche Photodioden und Halbleiterdetektoren beruhen letztlich darauf, dass ein durch die Röntgenstrahlung frei gewordenes Elektron (oder Elektron-Loch-Paar) vielfach verstärkt nachgewiesen wird. In Image-Plate-Systemen werden in entsprechend



sensitiven Materialien von den auftreffenden Röntgenphotonen Farbzentren erzeugt. Die belichteten Filme oder Platten werden mittels Laser-Licht ausgelesen und ergeben so ein zwei-dimensionales Bild der auftreffenden Strahlung. CCD-Systeme, wie sie auch im experimentellen Teil dieser Arbeit eingesetzt werden, nutzen zwei Möglichkeiten zum Nachweis. Entweder werden direkt im Chip durch die hochenergetischen Röntgenphotonen Ladungen erzeugt, oder die Detektion erfolgt indirekt, indem in einem Phosphorschirm von der Röntgenstrahlung energieärmere Photonen erzeugt werden. Diese werden über ein Lichtleiterbündel auf den CCD-Chip gebracht und ergeben so ein Bild. Eine kompakte Übersicht dieser und weiterer gängiger Detektionssysteme ist in [154] zu finden.

Neben Absorption und Ionisation ist es vor allem Streuung von Röntgenstrahlung, die für technisch-wissenschaftliche Zwecke eingesetzt wird. Man kann hier zwischen inkohärenter Compton-Streuung an (quasi) freien Elektronen und kohärenter Thomson-Streuung unterscheiden. Compton-Streuung entspricht einem elastischen Stoß zwischen einem Röntgenphoton und einem Elektron, bei dem ein Teil der Photonenenergie auf das Elektron übertragen wird. So bleibt nach der Wechselwirkung energieärmere, längwelligere Röntgenstrahlung und ein beschleunigtes Elektron zurück. Im Falle der Thomson Streuung wird das Elektron durch die auftreffende Strahlung zum Oszillieren gebracht und strahlt phasenverschoben um  $\pi$  wieder eine elektromagnetische Welle ab. Die Überlagerung solcher regelmäßig im Raum angeordneten Oszillatoren führt zum Phänomen der Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter. Dies wurde erstmals 1912 von v. Laue, Friedrich und Knipping beobachtet, die dadurch einerseits die Welleneigenschaften der Röntgenstrahlung und andererseits den regelmäßigen Aufbau kristalliner Strukturen zeigen konnten. Bereits 1914 wurde v. Laue für diese Arbeit mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

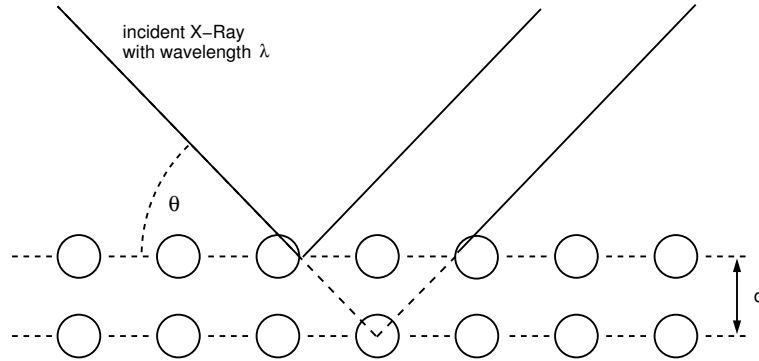
Die einfachste Veranschaulichung der Vorgänge und die nötigen Bedingungen für das Auftreten der Beugung liefert das Bragg-Modell in Abbildung 2.5. Dabei haben Netzebenen im Kristall einen Abstand  $d$  voneinander und Beugung unter einem Winkel  $\theta$  tritt genau dann auf, wenn bei der (gedachten) Reflexion an zwei Netzebenen der Gangunterschied der beiden überlagerten Röntgenstrahlen ein Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  ist. Die Beugungsbedingung nach Bragg lässt sich daher schreiben als

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.1)$$

Aufgrund dieses Modells wird die Beugung von Röntgenstrahlung vielfach auch als Reflexion bezeichnet. Sie darf aber nicht mit der Totalreflexion an Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex verwechselt werden.

So einfach diese Erklärung ist, so wenig kann sie die Intensität der entstehenden Reflexe vorhersagen. Dafür ist eine genauere Betrachtung der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und dem Elektron nötig, wie sie in Lehrbüchern [3, 78, 148] gebracht wird.

Eine Größe, die die Stärke der Streuung einer Ladungsverteilung  $\rho(\vec{r})$  wiedergibt,



**Abbildung 2.5:** Zur Veranschaulichung der Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter kann man sich vorstellen, dass es zu einer (teilweisen) Reflexion der Strahlung an den Netzebenen eines Kristalls kommt. Dadurch resultiert ein Phasenunterschied und die unterschiedlichen „reflektierten“ Strahlen können ggf. konstruktiv interferieren. Man beachte in dieser Abbildung besonders, dass der Einfallswinkel  $\theta$  der Röntgenstrahlung bezüglich der beugenden Ebenen angegeben wird und nicht wie in der Optik üblich bezüglich der Normalen auf diese Fläche.

ist die Streuamplitude  $f$ . Dafür kann man sich folgenden Ausdruck herleiten:

$$f(\Delta\vec{k}) \propto \int \rho(\vec{r}) \cdot e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.2)$$

$\Delta\vec{k}$  nennt man Streuvektor und ist die Differenz  $\vec{k}' - \vec{k}$  der Wellenvektoren von einfallender ( $\vec{k}$ ) und gestreuter ( $\vec{k}'$ ) Strahlung, so dass  $-\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}$  die Phasendifferenz der beiden ergibt.

Betrachtet man den Fall einer dreidimensionalen periodischen Struktur, also eines Kristalls, ist die Elektronendichte invariant gegenüber einer Verschiebung um  $u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$  – einem ganzzahligen Vielfachen der Basisvektoren. Damit kann  $\rho(\vec{r})$  durch seine Fourierkomponenten  $\rho_{\vec{G}}$  dargestellt werden als

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (2.3)$$

Dabei ist  $\vec{G}$  ein reziproker Gittervektor und kann geschrieben werden als:

$$\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3$$

mit den reziproken Gittervektoren

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (\vec{b}_2 \text{ und } \vec{b}_3 \text{ durch zyklische Vertauschung})$$

So ergibt sich aus (2.2) und (2.3) für die Streuamplitude

$$F \propto \int \rho_{\vec{G}} \cdot e^{i(\vec{G}-\Delta\vec{k})\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.4)$$

Nur dann, wenn die Beugungsbedingung

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \quad (2.5)$$

erfüllt ist, wenn also der Streuvektor  $\Delta\vec{k}$  mit einem reziproken Gittervektor  $\vec{G}$  zusammenfällt, ergibt die Integration von (2.4) nicht verschwindende Werte. Die Streuamplitude einer einzelnen Zelle eines Kristalls nennt man Strukturfaktor  $S$ . Sie ergibt sich bei Erfüllung der Beugungsbedingung (2.5) aus (2.2).

$$S = \int_{\text{Zelle}} \rho(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{G}\vec{r}} d\vec{r}$$

Die gemessene Intensität eines gebeugten Strahls ist proportional dem Quadrat des Strukturfaktors. Die Phaseninformation geht bei der Detektion verloren.

Damit man die Beugungsbedingung (2.1) bzw. (2.5) erfüllt und die Beugungsbilder kristalliner Strukturen aufnehmen kann, wurden verschiedene experimentelle Ansätze entwickelt. Beim Laue Verfahren wird eine einkristalline Probe mit spektral breitbandigem Röntgenlicht bestrahlt, wodurch sich im allgemeinen immer eine Wellenlänge findet, die der Beugungsbedingung genügt. Andererseits hat man auch die Möglichkeit unter Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung die Kristallstruktur in einer Vielzahl von verschiedenen Orientierungen anzubieten, was in Form eines Pulvers möglich ist. Dies ist als Debye-Scherrer Methode bekannt. Für die exakte Strukturanalyse wurden in der Vergangenheit bereits einige Verfeinerungen dieser beiden Prinzipien entwickelt.

Mit Plasmaquellen ist man zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht in der Lage Beugungsbilder aufzunehmen, die es einem ermöglichen die zugrunde liegende kristalline Struktur zu ermitteln oder gar Änderungen auf molekularer Ebene detailliert zu verfolgen. Die Zahl der nötigen Reflexe zu erfassen und zeitaufgelöst zu verfolgen übersteigt die experimentellen Möglichkeiten. Dennoch soll an dieser Stelle eine Strategie vorgestellt werden mit deren Hilfe man aus dem Beugungsbild die molekularen Änderungen gewinnen kann.

Das übliche Vorgehen besteht darin aus dem Beugungsbild die Elektronendichte-Verteilung im Orts-Raum durch Rücktransformation zu berechnen. Neben dem bekannten Phasenproblem hat diese Methode aber auch den Nachteil, dass das Ergebnis stark von der Qualität des gemessenen Beugungsmusters abhängt und Randbedingungen im Orts-Raum nicht immer einfach in den Fourier-Raum übertragen werden können. Im speziellen Fall einer teilweise bekannten Struktur existiert die Möglichkeit den unbekanntem Teil der Elektronendichte-Verteilung aus dem Beugungsbild zu ermitteln. In Analogie zu Methoden aus der Holographie entwickelt [149] einen rekursiven Lösungsansatz.

Molekulare Strukturänderungen innerhalb eines Kristalls (zum Beispiel durch Lichtabsorption erzeugt, die ein einzelnes Molekül mit einer Wahrscheinlichkeit  $p$

trifft) haben im Beugungsbild zweierlei Auswirkungen [150]. Durch die statistische Verteilung der angeregten Moleküle entsteht ein kontinuierlicher Untergrund, den man bei Messungen aber im Allgemeinen nicht berücksichtigt. Man interessiert sich vielmehr für die Intensitäten bei den verschiedenen Bragg-Positionen. Diese ergeben sich zu

$$|F_{\text{ave}}|^2 = [p|F_1| + (1-p)|F_0|]^2,$$

wobei  $F_0$  und  $F_1$  die Strukturfaktoren des ungestörten bzw. des angeregten Zustands sind.

Bei der holographischen Methode kann man sich vorstellen, dass das Beugungsbild durch die Interferenz von zwei Wellen zustande kommt. Die eine entsteht durch Beugung an den unbekanntem Teilen der Struktur und entspricht in der Holographie der Objektwelle:

$$O(\Delta\vec{k}) = \int_{\text{Zelle}} \rho_{\text{unbekannt}}(\vec{r}) \cdot e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

Das Analogon der Referenzwelle entsteht durch Beugung an den bekannten Strukturteilen:

$$R(\Delta\vec{k}) = \int_{\text{Zelle}} \rho_{\text{bekannt}}(\vec{r}) \cdot e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

Damit ergibt sich für den gesamten Strukturfaktor  $F(\Delta\vec{k})$ :

$$F(\Delta\vec{k}) = R(\Delta\vec{k}) + O(\Delta\vec{k})$$

und für die gemessenen Intensitäten

$$|F(\Delta\vec{k})|^2 = |R(\Delta\vec{k})|^2 + R^*(\Delta\vec{k})O(\Delta\vec{k}) + R(\Delta\vec{k})O^*(\Delta\vec{k}) + |O(\Delta\vec{k})|^2.$$

Wenn die Änderungen klein sind, kann man den Term  $|O(\Delta\vec{k})|^2$  vernachlässigen. Zur Lösung wird die unbekannte Elektronendichte-Verteilung  $O(\Delta\vec{k})$  im Orts-Raum beispielsweise durch eine Summe von Gauß-Funktionen angenähert. Ihr genaues Aussehen wird mit Hilfe einer Kostenfunktion, die alle Nebenbedingungen berücksichtigt, optimiert. Die Lösung wird anschließend dem bekannten Strukturteil hinzugefügt und die Berechnung beginnt von neuem. So ergibt sich ein iteratives Verfahren, bei dem man sich schrittweise durch Variationen im Orts-Raum dem gemessene Beugungsbild annähert. Eine detaillierte Beschreibung der Methode und Einzelheiten des Algorithmus sind in [102, 144, 143, 62] zu finden. [7] ist eine aktuelle Anwendung dieser Herangehensweise an einem nicht organischen System, einem Erbium dotierten  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  Kristall.

## 2.3 Gepulste Röntgenquellen

Zeitaufgelöste Messungen der Absorption oder Beugung, bei denen Röntgenlicht zur Signalabtastung verwendet wird, lassen sich nur begrenzt mit stationären

Quellen und schnellen Detektoren durchführen. Vorgänge, die sich innerhalb weniger Pikosekunden abspielen, sind experimentell nur unter Anwendung des Anreg-Abtast Prinzips zugänglich. Dafür sind gepulste Röntgenquellen nötig, die nicht nur hinreichend kurze Lichtimpulse produzieren, sondern diese auch zu einer gezielt einstellbaren Verzögerungszeit bezüglich der anregenden Lichtimpulse emittieren. Zu diesem Zweck existieren neben den Plasmaquellen, deren Funktion in dem folgendem Kapitel 2.4 erläutert wird, noch andere technische Lösungen, die sich in Betriebsaufwand und experimentellen Möglichkeiten deutlich voneinander unterscheiden. Neben den bereits etablierten Systemen der laserbetriebenen Röntgendiode und der Synchrotronstrahlung wird an dieser Stelle auch auf die gegenwärtige Entwicklung des freien Elektronenlasers (FEL) eingegangen.

In ihrem grundsätzlichen Funktionsprinzip entsprechen laserbetriebene Röntgendifoden den schon zuvor beschriebenen Röntgenröhren. Auch hier wird beim Auftreffen schneller Elektronen auf die Anode Brems- und Linienstrahlung emittiert. Der gepulste Betrieb wird erreicht, indem die Elektronen nicht kontinuierlich erzeugt werden. Sie werden erst durch einen kurzen Lichtimpuls, der auf die Kathode trifft freigesetzt. Ein wesentliches Problem dabei ist die Verbreiterung des erzeugten Elektronenpakets durch die Raumladung der Elektronen zu verhindern oder zumindest stark einzuschränken. Daher nahm die Entwicklung von Dioden mit Röntgenimpulslängen im Nanosekunden Zeitbereich hin zu Pikosekunden einige Zeit in Anspruch [66, 37, 40, 39, 38, 157, 4, 73, 111]. Die Vorteile dieser Technik bestehen darin, dass zum Betrieb ein kommerziell erhältliches Lasersystem ausreichend ist, um bei hoher Repetitionsrate Strahlung zu erzeugen. Des Weiteren ist durch den Laserbetrieb die Triggerung auf einen anregenden Impuls, wie es für Anreg-Abtast Experimente nötig ist, technisch einfach umzusetzen.

Synchrotrons sind Teilchenbeschleuniger, bei denen geladene Teilchen auf „Kreisbahnen“ durch elektrische Wechselfelder auf relativistische Geschwindigkeiten beschleunigt werden. Die ersten Anlagen dieser Art wurden für Experimente der Kern- und Teilchenphysik errichtet [154]. Die beim Betrieb entstehende Strahlung war eigentlich nur ein parasitäres Nebenprodukt der beschleunigten Bewegung, das allerdings bald wissenschaftlich genutzt wurde. So entstand nach dieser ersten Generation von Synchrotrons Mitte der 1970er Jahre eine zweite Generation, deren ausschließlicher Zweck die Erzeugung von Strahlung war. Man beschränkte sich hier aber weiterhin auf die etablierte Technik der Umlenkmagnete. Die gegenwärtige dritte Synchrotron-Generation unterscheidet sich von ihren Vorgängern dadurch, dass die Strahlung primär in zusätzlich in die Teilchenbahn eingebrachten Bauelementen erzeugt wird. Man verwendet hier Undulatoren und Wiggler, die durch eine periodische Abfolge von Magnetfeldern die durchfliegenden geladenen Teilchen auf eine oszillierende Bahn zwingen [3]. Der Vorteil dieser Anlagen - im Hinblick auf die Strukturanalyse - ist ihr hoher Photonenfluß, der zudem stark gerichtet ist und nicht wie bei Plasmaquellen oder Röntgendifoden, in einen Raumwinkel von  $4\pi$

erfolgt. Gravierender Nachteil ist die Tatsache, dass derartige Forschungsanlagen aufwändig und teuer sind. Weltweit existieren etwa 40 Einrichtungen an denen Synchrotronstrahlung für die Forschung zur Verfügung steht [94]. Zudem ist nur eine beschränkte Zeitauflösung bei Experimenten möglich, die durch die Geschwindigkeit der verwendeten Detektoren bestenfalls im Bereich einiger Pikosekunden liegt.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist der freie Elektronen Laser (FEL), der im Röntgenspektralbereich emittiert, über die Phase der Planung und Konstruktion noch nicht hinausgekommen. Durch das Phänomen der „Self Amplified Spontaneous Emission“ (SASE) [29, 104] kommt es dabei zu einer Ordnung der Elektronen im einzelnen Impuls. Beim Durchfliegen eines Undulators unterteilt sich der Elektronenimpuls in mehrere kleine Impulse (Micro-Bunches), die den Abstand einer abgestrahlten Wellenlänge besitzen, die durch die Undulatorgeometrie gegeben ist. Die abgegebene Strahlung der einzelnen Elektronenpakete überlagert sich kohärent und wird um Größenordnungen brillanter sein, als die der aktuellen Synchrotrons der dritten Generation. Anders als beim klassischen Laser, wie man ihn aus der Optik kennt, erfolgt die Verstärkung in einem einzigen Durchgang des Undulators. Dabei wird zur anfänglichen Beschleunigung nicht mehr ein Synchrotron, sondern ein Linearbeschleuniger verwendet. Man geht davon aus, dass man einen kollimierten Strahl von Lichtimpulsen erhalten wird, die eine Dauer von 100 fs und weniger besitzen werden.

## 2.4 Plasmaquellen

Parallel zu den im vorhergehenden Kapitel umrissenen Techniken zur Erzeugung kurzer und ultrakurzer Röntgenlichtimpulse wurde mit Plasmaquellen eine weitere Möglichkeit erschlossen Licht in diesem Spektralbereich zu generieren. Plasmaquellen haben den anderen Realisierungen gegenüber den Vorteil trotz einer vergleichsweise einfachen Konstruktion mit der Zeitdauer der generierten Impulse bis in den sub-Pikosekunden Bereich vorzudringen. Dadurch dass die Röntgenlichtimpulse durch das Laserlicht erzeugt werden, ist auch der Aufbau eines Anreg-Abtast-Experiments mit günstigen Mitteln möglich [128, 126]. Für ihren Betrieb sind allerdings Hochleistungs-Lasersysteme nötig [142, 175, 176, 174], die zumindest heutzutage noch nicht in vollem Umfang rein kommerziell erhältlich sind. Die Entwicklung ist aber inzwischen so weit gekommen, alle Komponenten der Quelle und des Lasers als so genanntes „Table Top“ System in einem übersichtlichen experimentellen Aufbau auf einem oder wenigen optischen Arbeitstischen unterzubringen [163]. In der Regel setzt man heute Ti:Saphir Lasersysteme für den Betrieb von Plasmaquellen ein [105, 36, 43, 44]. An sie besteht die Anforderung, dass (fokussiert) Leistungsdichten von etwa  $10^{15}$  bis  $10^{19}$  W cm<sup>-2</sup> erzeugt werden können.

Leistungsdichten dieser Größenordnung generieren in Materie ein Plasma aus dem heraus Elektronen in das umgebende Material beschleunigt werden. Beim Abbremsen werden schließlich ganz analog zu den Prozessen aus Kapitel 2.2

Bremsstrahlung und charakteristische Linienstrahlung in den vollen Raumwinkel von  $4\pi$  abgegeben. Die verwendeten Materialien auf die fokussiert wird, man spricht dann von Targets, sind in der Regel Metalle. In den ursprünglichen Forschungsarbeiten die sich mit der Erzeugung des Plasmas befassen, bestanden sie aus einem massiven Block an Material. Im Zuge der Weiterentwicklung zu Röntgenquellen experimentierte man mit dünnen Drähten, in oder besser auf denen das Plasma generiert wurde, und auch mit flüssigen Targets, die als Jet betrieben wurden [175]. Stand der Technik sind im Augenblick Targets aus dünnen (wenige  $10\ \mu\text{m}$  starken) Metallfolien, die in Form eines Bandes durch die Fokusposition des Lasers gezogen werden [174, 43, 44]. Der stetige Materialaustausch ist bei all diesen Konstruktionen nötig, weil die Oberfläche des Materials durch das Plasma irreversibel zerstört wird.

Zur Erforschung von Plasmen wird seit Ende der 1960er Jahre die Möglichkeit verwendet diese durch intensive Lichtfelder zu erzeugen, die man im Vakuum auf die Oberfläche eines Targets fokussiert. Dadurch erzielt man Spitzenintensitäten von  $10^{14} - 10^{19}\ \text{W}/\text{cm}^2$ . Hier galt es zunächst einmal zu klären welche Eigenschaften diese Plasmen auszeichnen und wie die Strahlung des einfallenden Laserlichts mit den Elektronen wechselwirkt. Schräg auf die Probenebene einfallendes Licht, das zudem in seiner Einfallsebene polarisiert ist, wird am besten absorbiert. Verschiedene Autoren verwenden als Einfallrichtung für das p-polarisierte Licht daher nicht die Flächennormale [49, 41, 77, 52, 153]. Für die Absorption der Energie sind mehrere Prozesse verantwortlich, die als „inverse Bremsstrahlung“, „resonante Absorption“ und „Vacuum Heating“ bezeichnet werden.

In kalten Plasmen ist die inverse Bremsstrahlung dominierend, während die anderen beiden Prozesse in heißen Plasmen je nach eingestrahelter Intensität beobachtet werden können. Von inverser Bremsstrahlung spricht man, wenn Elektronen durch das elektrische Feld des Lichtimpulses beschleunigt werden und die Energie zwischen Elektronen und Ionen durch Stöße weitergeben wird [49]. In einem heißen Plasma kann ab Intensitäten von typischerweise  $10^{14} - 10^{15}\ \text{W}/\text{cm}^2$  das Lichtfeld resonant an eine Plasmawelle ankoppeln [153, 42]. Dies führt zu einer sehr effektiven Energieübertragung und zum Aufheizen des Plasmas. Eine derartige Wechselwirkung wird als resonante Absorption bezeichnet [49, 41, 42, 48, 47]. Bei ausreichend großen Feldstärken ( $4 \cdot 10^{14}\ \text{W}/\text{cm}^2$  [18]) besteht die Möglichkeit, dass Elektronen aus dem Plasma herausgerissen und im Vakuum beschleunigt werden. Von dort aus kehren sie mit Geschwindigkeiten, die dem oszillierenden Feld entsprechen zurück und heizen das Plasma weiter auf. Aufgrund dessen spricht man hier von „Vacuum Heating“ [17, 18]. Die Bremsstrahlung und die charakteristischen Linienstrahlung entstehen, wenn ein Teil der hochenergetischen Elektronen von selbst oder durch das elektrische Feld beschleunigt in den unter dem Plasma liegenden, kalten Teil des Targetmaterials eindringen und entsprechend wechselwirken [58, 125, 115]. Bei extrem hohen Feldstärken von mehr als  $10^{18}\ \text{W}/\text{cm}^2$  kann in den Betrachtungen der Elektron-Licht Wechselwirkungen der magnetische Anteil des Laserlichtfeldes nicht mehr vernachlässigt werden. Infolge dessen werden die Elektronen in Vor-

wärtsrichtung des Strahles durch eine ponderomotive Kraft beschleunigt [114]. So dringen sie in dieser Richtung ebenfalls in darunter liegendes Material ein. Mit derartig hohen Laserintensitäten erzeugt man relativistische Laserplasmen und kann Röntgenstrahlung im MeV Bereich generieren [79].

Experimentell arbeitet man entweder mit nur einem Lichtimpuls, der das Plasma und die Röntgenstrahlung generiert oder man verwendet einen zusätzlichen schwächeren Vorpuls, der zunächst nur ein Plasma erzeugt. Anschließend werden die Prozesse der Röntgenemission durch einen nachfolgenden Lichtimpuls angetrieben. Die zweite beschriebene Technik ist bezüglich der Photonenausbeute deutlich effizienter [177], hat aber durch die Ausdehnung des Plasmas zwischen dem Eintreffen der beiden Lichtimpulse den Nachteil, dass die Röntgenemission länger andauert. So kommt es, dass je nach experimentellen Bedingungen mit diesen Techniken Röntgenlichtimpulse erzeugt werden können, deren Zeitdauern von sub-Pikosekunden bis zu Nanosekunden reichen [159, 106, 5, 6]. Mit Hilfe von Streak Kameras ist es bisher nur möglich die Dauer bis hinunter zu ca. 1 ps genauer auszumessen. Für kürzere Dauern werden die nötigen Techniken gegenwärtig erst entwickelt.

## 2.5 Strahlenschutz

Der Strahlenschutz für die experimentierenden Personen besitzt bei den durchgeführten Messungen zwei Aspekte. Zum einen muss die Belastung aller Beteiligten durch die hochenergetische Röntgenstrahlung minimiert oder noch besser völlig vermieden werden. Zum anderen geht auch von den eingesetzten Lasersystemen und den daraus generierten Lichtimpulsen eine Gefährdung aus.

Röntgenstrahlung ist für Organismen eine Belastung, weil sie in der Lage ist Atome und Moleküle zu ionisieren. Diese Fähigkeit kann durch die Ionendosis und die Energiedosis erfasst werden. Dabei gibt die Ionendosis die Anzahl der erzeugten Ladungen an, während die Energiedosis die Menge der absorbierten Strahlung enthält. Die Einheiten sind entsprechend  $\frac{C}{kg}$  bzw.  $\frac{J}{kg}$ , das als Gray (Gy) abgekürzt wird. Durch Gewichtung der Energiedosis mit empirischen Faktoren, der relativen biologischen Wirksamkeit, berücksichtigt man die tatsächliche Belastung eines Organismus durch unterschiedliche Strahlungsarten. Für Röntgenstrahlung ist dieser Faktor gleich 1. Als Maßeinheit gilt das Sievert (Sv). Die vom Gesetzgeber festgelegten Grenzwerte können Tabelle 2.1 entnommen werden.

Bei den in Kapitel 3.1 beschriebenen Experimenten wird die Strahlungsbelastung bereits durch einfache Mittel deutlich minimiert. Hierfür sorgen zum einen Abschirmung der Quelle und des Experiments. Für Röntgenstrahlung ist Blei ein geeignetes Material. Zum anderen trägt möglichst großer Abstand zu einer Verringerung der Belastung bei. Durch die regelmäßige Kontrolle der Abschirmung auf Lecks und das Tragen von Personendosimetern lassen sich Gefährdungen frühzeitig erkennen und entsprechende Maßnahmen ergreifen.



Personenkreis	Dosisleistung
Personen der Kategorie A	20 mSv pro Jahr
Personen der Kategorie B	6 mSv pro Jahr
Beruflich nicht strahlenexponierte Personen	1 mSv pro Jahr

**Tabelle 2.1:** Gesetzliche Grenzwerte der Dosisleistung gemäß §54 der Strahlenschutzverordnung [2]. Für gebärfähige und schwangere Frauen, sowie Personen unter 18 Jahren existieren weitere Regelungen. Personen der Kategorie A stehen unter regelmäßiger ärztlicher Aufsicht, bei Kategorie B entfällt diese Kontrolle.

Die von den Hochleistungs-Lasersysteme erzeugte Strahlung ist für Augen und Haut gefährlich, zumal sie oft außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs liegt. Die Installation von Sperrsystemen, die entweder die Strahlung unterbrechen oder den Zugang bei vorhandener Strahlung verhindern, ist eine Möglichkeit Gefährdungen von dieser Seite auszuschließen. Zusätzliche Sicherheit schaffen Schutzbrillen und eine umsichtige Arbeitsweise der Experimentatoren.

## 2.6 Röntgenoptik

Lange Zeit waren die Möglichkeiten Röntgenstrahlung abzubilden sehr beschränkt. Die einzigen angebotenen Optiken basierten auf der Totalreflexion unter streifendem Einfall. Dies funktioniert, da der Brechungsindex  $n = 1 - \delta - i\beta$  von Röntgenstrahlung in Materie kleiner als 1 ist. Typischerweise ist die Abweichung  $\delta$  aber so gering, dass Totalreflexion erst unterhalb eines Einfallswinkels von etwa  $0,5^\circ$  (bezüglich der Oberfläche) auftritt. Dadurch ist das Design dieser Bauelemente wesentlich erschwert. Große Raumwinkel abzubilden ist nicht mit einfachen Konstruktionen realisierbar. Eine sphärische Form der Spiegel ist wegen der enormen Abbildungsfehler nicht verwendbar.

Moderne Methoden der Materialbearbeitung haben aber auf dem Gebiet der Röntgenoptik zu wesentlichen Fortschritten insbesondere in den letzten Jahren geführt. Zur Abbildung kurzwelliger Strahlung im keV-Bereich existieren heute zusätzlich Fresnel-Zonen Platten, Viel-Schicht-Systeme, speziell gebogene Kristalle und polykapillare Linsen, sowie Kombinationen dieser verschiedenen Methoden wie beispielsweise eine aus einem gebogenen Kristall und einer Bragg-Fresnel Linse [59]. Einige dieser Optionen wurden bereits im Hinblick auf ihren Einsatz mit Plasmaquellen getestet und verglichen [8].

Fresnel-Zonen-Platten sind ein Ringblenden System. Es ist im einfachsten Fall von absorbierenden Blenden so organisiert, dass es nach Transmission eines Strahlenbündels zu konstruktiver Interferenz der nicht absorbierten Strahlungsanteile kommen kann. Aufgrund der kleinen Wellenlängen der Röntgenstrahlung sind die herzustellenden Strukturen sehr fein [75]. Zusätzlich werden die konzentrisch angeordneten Ringe nach außen hin immer schmaler. Dies begrenzt die laterale Größe dieser Linsen

und macht sie ungeeignet, Strahlung divergenter Quellen einzusammeln und abzubilden.

Zur Herstellung von Viel-Schicht-Systemen wird eine Abfolge von Materialschichten einer definierten Dicke auf ein Trägermaterial aufgebracht. Erste Versuche hierzu fanden bereits in den 1930er Jahren statt [33, 34]. Stabile Schichtsysteme konnten aber erst ab etwa 1980 entwickelt werden. Typischerweise sind es mehrere hundert Schichten mit einer Stärke zwischen 1 nm und 10 nm. Die Genauigkeit liegt dabei bei 0,1 nm. Hierbei werden beispielsweise Ebenen aus Ni und C [30] oder Mo und Si [16] verwendet, die einen unterschiedlichen Brechungsindex besitzen. Beim Durchgang von Röntgenstrahlung ist nun für reflektierte Teilstrahlen konstruktive Interferenz möglich. Derartige Optiken besitzen einen etwa 2 bis 3 mal so großen Akzeptanzwinkel wie auf Totalreflexion basierende Systeme [72].

Eine weitere Möglichkeit Röntgenstrahlen abzubilden wurde ebenfalls bereits in den 1930er Jahren beschrieben. Durch Formung von Einkristallen kann die Bragg-Reflexion an den Netzebenen für Abbildungszwecke ausgenutzt werden. Technische Weiterentwicklungen haben in den letzten Jahren zu einer Renaissance dieser Methode geführt [103].

Polykapillare Linsen beruhen wieder auf dem Prinzip der totalen Reflexion an Grenzflächen. Hier wird das Röntgenlicht in mehreren 10000 Fasern gesammelt und kann durch gezielte Ausrichtung der Austrittsenden entsprechende abgebildet werden. Im Hinblick auf Messmethoden mit hoher Zeitauflösung haben sie möglicherweise den Nachteil, dass es durch die mehrmalige Reflexion zu merklichen Laufzeitunterschieden des Lichts in den einzelnen Kapillaren kommt [156, 8]. Kurze Röntgenimpulse werden dadurch merklich verlängert.

## 3 Experimentelles

### 3.1 Zeitaufgelöste Röntgenbeugung

Verschiedene, derzeit umgesetzte technische Möglichkeiten der zeitaufgelösten Strukturaufklärung sind in Kapitel 2.3 bereits beschrieben. Die kürzeste Zeitauflösung erreicht man bei diesen Experimenten durch die Anwendung des bekannten Anreg-Abtast Prinzips, das in der klassischen Spektroskopie schon lange erfolgreich für Absorptions- und Emissionsmessungen eingesetzt wird. Im Unterschied dazu wird nun zum Abtasten ein Röntgenlichtimpuls verwendet. Dessen Messgröße ist aber nicht die Absorption oder Emission, sondern die Stärke der Beugung an einer Netzebenenschar einer kristallinen Probe. Dies wird auch als zeitaufgelöste Bragg-Reflexion bezeichnet.

Am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik ist es mit der zur Zeit vorhandenen Ausstattung weder möglich stationäre noch zeitaufgelöste Röntgen(beugungs)messungen durchzuführen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse kamen daher durch enge Kooperation mit verschiedenen Partnern zustande. Es ist dies zum einen das Max-Planck-Institut in Garching bei München, wo zusammen mit Ernst Fill und insbesondere Riccardo Tommasini eine im experimentellen Stadium befindliche Röntgenpulsquelle zunächst zu einem Anreg-Abtast Experiment erweitert wurde. Später wurde das komplette System nochmals überarbeitet und optimiert um bestmögliche Messungen an den vorhandenen Proben durchführen zu können. Die Arbeiten und Überlegungen zum Aufbau dieser beiden experimentellen Aufbauten werden im Folgenden im Detail dargestellt werden. Aufgrund von umfangreichen Umbauarbeiten am MPQ musste das entwickelte Experiment im Juni 2004 allerdings stillgelegt werden, bis das ATLAS Lasersystem, das zu dessen Betrieb nötig ist, wieder aufgebaut ist.

Zum anderen stand als Alternative ein am Max-Born-Institut in Berlin im Rahmen des DFG Schwerpunktes 1134 konstruiertes TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction) Experiment zur Verfügung. Diese Kapazitäten wurden in enger Zusammenarbeit mit Matias Bargheer, Clemens v. Korff-Schmising und Michael Wörner für weitere Experimente zur zeitaufgelösten Strukturaufklärung an organischen Molekülkristallen eingesetzt.

## X-Ray Aufbauten am MPQ

Als Quellen für ultrakurze Röntgenpulse wurden für alle in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse Plasmaquellen eingesetzt. Zu deren Betrieb wurde am MPQ der ‚Advanced Titan Sapphire Laser‘ (ATLAS) verwendet. Die Repetitionsrate dieses Systems liegt bei 10 Hz. Es wurde für das Experiment auf eine Pulsenergie von 300 mJ, bei einer Pulslänge von 150 fs, eingestellt. Ein vergleichsweise geringer Anteil der zur Verfügung stehenden Leistung wurde mittels eines kleinen Spiegels zur Erzeugung der Anregung aus dem Lichtbündel herausreflektiert. Der Hauptanteil wurde mit einer Linse durch ein antireflexbeschichtetes Eintrittsfenster einer Vakuumkammer auf die Oberfläche eines Kupferbandes (Dicke: 25  $\mu\text{m}$ ) fokussiert [44]. Indem man die Kammer auf  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  mbar evakuiert, verhindert man die Plasmabildung in Luft, die unnötig Energie kostet und das Metallband stark beschädigt. Durch die in Kapitel 2.4 beschriebenen Prozesse kommt es dann ab einer Leistungsdichte von  $10^{16}$  W/cm<sup>2</sup> zur Erzeugung von inkohärenter Röntgenstrahlung, die in alle Raumrichtungen abgegeben wird. Sie setzt sich aus charakteristischer Linienstrahlung des Bandmaterials und Bremsstrahlung zusammen, wobei sich deren relative Anteile durch die Fokussposition der Linse beeinflussen lassen [36]. Da das Metallband bei diesen Prozessen sichtbar Schaden nimmt, musste es für jeden neuen Schuss des Lasers verfahren werden. Dies geschah kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von wenigen Millimetern pro Sekunde. Die typischen Daten der Röntgenquelle sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

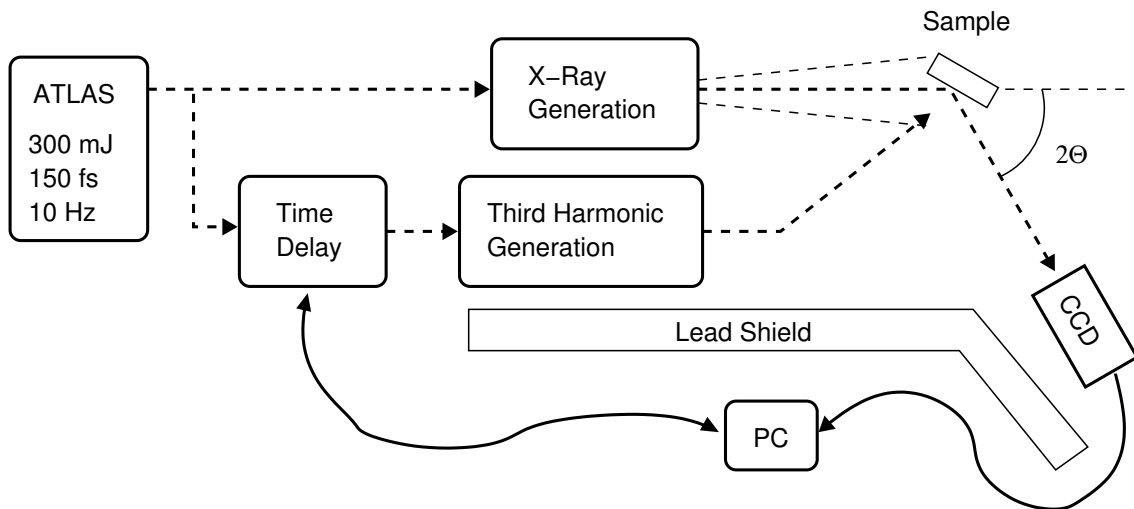
Um einfacher experimentieren zu können befanden sich die Kristallprobe und der Detektor nicht im Vakuum. Als Austrittsfenster für die Strahlung aus der Kammer diente ein austauschbares Fenster aus Polypropylen (Dicke: 1 mm), während der übrige Teil des Experiments durch Bleiwände abgeschirmt wurde. Zum Nachweis der Röntgenstrahlung wurde ein CCD Detektor (Roper Scientific, Modell: CH350) eingesetzt. Die Distanz zwischen der Röntgenquelle, also dem Fokus auf der Bandoberfläche, und der Probe konnte im ersten Aufbau des Experiments nicht geringer als 30 cm eingestellt werden. Dies verringert den Röntgenphotonenfluß am Probenort deutlich. Zudem wird das auf die Probe eingestrahlte Röntgenlicht nicht komplett gebeugt. Aus der angebotenen Strahlung erfährt nur der Teil eine Bragg-Reflexion, bei dem die Beugungsbedingung erfüllt ist. Wegen der geringen

Röntgenpulsquelle(n) am MPQ	
Röntgenstrahlung	Cu K <sub><math>\alpha</math></sub> 8,0 keV Fe K <sub><math>\alpha</math></sub> 6,4 keV
Quellengröße	40-50 $\mu\text{m}$
Röntgenphotonenfluss	$2,7 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{sr}\cdot\text{s}}$
Repetitionsrate	10 Hz

**Tabelle 3.1:** Wesentliche Daten der band-basierenden Plasmaquelle am Max-Planck-Institut

Probengröße ist auf der CCD Kamera oder Fotoplatte nur eine Linie zu sehen, die Teil eines großen Kreises ist. Diese Linie wird oft als Kossel-Linie bezeichnet [128], auch wenn das von Kossel beschriebene Experiment [82] etwas anders konzipiert war. Eine Analyse der Beugung von divergenten Quellen, allerdings mit besonderem Augenmerk auf die Transmission, wurde 1947 von Lonsdale [98] veröffentlicht.

Der für Anreg-Abtast Experimente benötigte Anregimpuls wurde so präpariert, dass er bei einer Wellenlänge von etwa 270 nm resonant mit einer Absorptionsbande der Probenmoleküle im Kristall zusammenfiel. Wegen der beschränkten Experimentierzeit an einem Mehrbenutzersystem stand sowohl für die Erzeugung der Anregimpulse bei dieser Wellenlänge, als auch der Abtast Röntgenlichtimpulses, eine einfache Justage und ein stabiles System bei der Konstruktion mit im Vordergrund. Deshalb



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau des zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperiments am MPQ

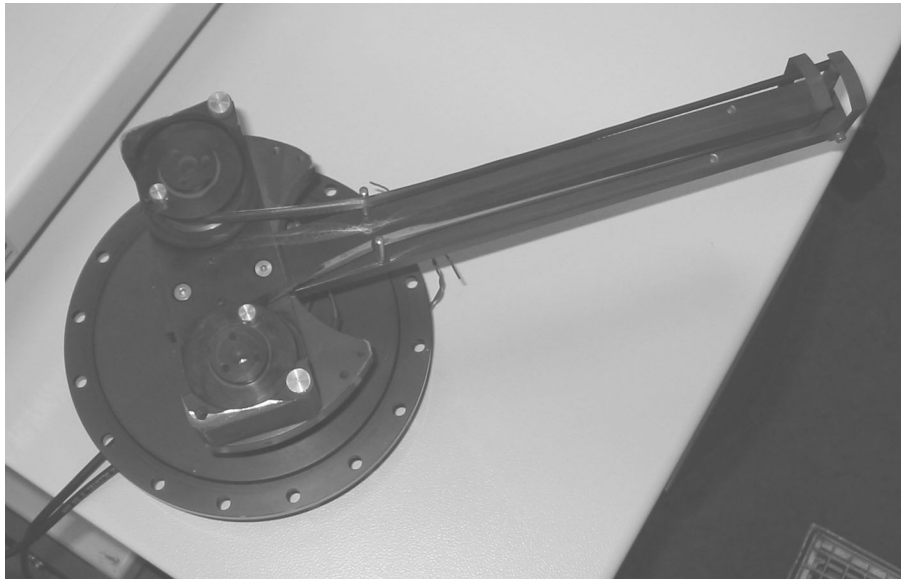
wurde die dritte Harmonische des Lasersystems durch nichtlineare Prozesse in zwei direkt hintereinander in den Strahlengang gestellten BBO Kristallen erzeugt. Im Ersten ( $\varnothing$  15 mm, Typ I,  $\theta=29^\circ$ , Dicke=1 mm) wurde ein Teil des für die Anregung zur Verfügung stehenden Lichts frequenzverdoppelt. Im zweiten BBO Kristall ( $\varnothing$  15 mm, Typ I,  $\theta=44^\circ$ , Dicke=1 mm) wurde aus der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen die Summenfrequenz gemischt. Dafür musste dieser Kristall, wegen der zueinander senkrechten Polarisation der beiden Ausgangskomponenten, in einer Achse parallel zur Strahlrichtung verdreht werden. Mit dieser Konstruktion der Anregung konnten Lichtimpulse bei einer Wellenlänge von 270 nm mit einer Konversionseffizienz von  $\approx 3\%$  erzeugt werden. Darüber hinaus gehende Versuche mit dem in [24] beschriebenen Vorgehen brachten keinen merklichen weiteren Gewinn. Mit einer Zylinderlinse wurde die generierte UV-Strahlung auf die Kristallproben vertikal fokussiert. Dadurch sind auf der gesamten Breite des Kristalls angeregte Bereiche

vorhanden und man regt in jedem Fall auch den Teil, aus dem die Bragg-Reflexion stammt, an. So können mit der Aufnahme einer Kossel-Linie die Reflexintensitäten von angeregten und nicht angeregten Bereichen verglichen werden. In Abbildung 3.1 ist eine schematische Skizze des Versuchsaufbaus gezeigt.

Bei den ersten TRXRD Messungen stellte sich bald heraus, dass die Gesamtkonstruktion noch einige Möglichkeiten zur Verbesserung offen ließ. So war, bedingt durch den Abstand zur Quelle, der Röntgenphotonenfluss am Ort der nur etwa  $4 \times 6 \text{ mm}^2$  großen Proben zu gering um innerhalb vernünftiger Messzeiten die angestrebten Änderungen der Bragg-Reflexionen zweifelsfrei nachweisen zu können. Zudem sollte durch intensivere Anregung die Größe der Signaländerung erhöht werden. Diese Ziele wurden dann in einem zweiten, völlig neu konzipiertem Aufbau verfolgt und umgesetzt.

Wegen der Divergenz der Quelle können nicht alle erzeugten Röntgenphotonen an der Probe gebeugt werden. Mit Hilfe moderner Röntgenoptik (Kapitel 2.6) ist es prinzipiell möglich die Strahlung aus einem größeren Raumwinkel auf die Probe abzubilden, aber Verluste in den Optiken gleichen diesen möglichen Gewinn meist wieder aus. Zum damaligen Zeitpunkt stand für die beschriebenen TRXRD Experimente zudem lediglich eine polykapillare Linse zur Verfügung. Diese erhöht aber die Dauer des Röntgenimpulses und verschlechtert damit die mögliche Zeitauflösung im Anreg-Abtast Experiment. Daher wurde auf deren Einsatz verzichtet, und als Alternative die Bandführung der Röntgenquelle so konstruiert, dass der Abstand zwischen dem Ort der Erzeugung der Röntgenphotonen und dem Probenkristall möglichst gering wurde. Die Probe rückte dabei von 30 cm auf 10 cm an die Quelle heran, was den weiteren Vorteil bringt, dass ein größerer Einfallswinkelbereich angeboten wird. So wird die Justage einfacher und gegenüber Schwankungen der Quellenposition stabiler. Die bisher allerdings ausschließlich verwendeten Bänder aus Kupfer mussten gegen Eisen (Dicke:  $20 \mu\text{m}$ ) ausgetauscht werden, da die Kupferbänder mit einer Führung wie in Abbildung 3.2 gezeigt schnell unbrauchbar wurden und abrissen. Hierbei ist noch zusätzlich vorteilhaft, dass die  $K_\alpha$  Strahlung von Eisen bei 6,4 keV, während sie für Kupfer bei 8,0 keV liegt. Nach Gleichung (2.1) tritt dann derselbe Beugungsreflex unter größerem Winkel auf. Dies vereinfacht die Messung niedrig indizierter Reflexe, da nun die CCD Kamera nicht mehr im Konus der direkten Röntgenstrahlung liegt. Der Umbau wurde auch gleichzeitig genutzt, um alle offensichtlichen Möglichkeiten für mechanische Instabilitäten zu eliminieren. So wurde vor allem die Quelle jetzt auf demselben Tisch wie der Rest des Experiments montiert.

Für eine effizientere Erzeugung der für die Anregung verwendeten dritten Harmonischen wurden zwei zusätzliche optische Komponenten eingebaut. Das eine Bauteil ist, eine spezielle Wellenplatte, die so konstruiert wurde, dass sie die Polarisatonebene der 800 nm Strahlung um  $90^\circ$  und die der 400 nm Strahlung um  $180^\circ$  dreht. Sie wirkt also in einem Fall wie eine  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte und im anderen wie eine  $\lambda$ -Platte. Bei der anderen Komponente handelt es sich um eine Verzögerungsplatte aus  $\alpha$ -BBO, deren Dicke so gewählt wurde, dass sie die Gruppengeschwindigkeitsdispersion aller durchlaufenen Materialien ausgleichen kann. Auf diese Weise kann im zweiten BBO



**Abbildung 3.2:** Durch die Führung des Kupfer- bzw. Eisenbandes über einen Ausleger konnte der Abstand zwischen Röntgenquelle und Probenkristall wesentlich verringert werden. Die divergente Quelle befindet sich am äußersten Ende des Armes (rechts oben im Bild).

die Summenfrequenz optimal erzeugt werden. Mit dieser kompakten Konstruktion standen durch eine Konversionseffizienz von 6% bis zu 400  $\mu\text{J}$  für die Anregung zur Verfügung.

Leider stellte sich während der weiteren Experimente heraus, dass das ATLAS System selbst Schwankungen der Ausgangsleistung auf der Zeitskala einiger Minuten unterliegt. Da die (Mittelungs-) Zeit für eine einzelne Aufnahme in der selben Größenordnung liegt, kann so der zeitliche Verlauf eines schwachen Signal kaum nachgewiesen werden. Bei einer längeren Mittelung muss bedacht werden, dass bei nur 10 Schüssen pro Sekunde sehr lange Messzeiten nötig werden, um verwertbare Daten zu bekommen. Dem steht entgegen, dass die Strahlzeit an einem Mehrbenutzersystem im Allgemeinen nicht beliebig ausgedehnt werden kann.

## X-Ray Experimente in Berlin

Im Zuge einer engen Zusammenarbeit innerhalb des DFG Schwerpunktes 1134 „Aufklärung transienter Strukturen in kondensierter Materie mit Ultrakurzzeit-Röntgenmethoden“, und nach dem Wegfall der Möglichkeit mit zeitaufgelöster Röntgenbeugung am MPQ zu experimentieren, wurden auch am Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie in Berlin TRXRD Messungen durchgeführt. Die dortige - ebenfalls Kupferband basierende - Plasmaquelle wird von einem Ti:Sa Lasersystem gepumpt. Bei einer Repetitionsrate von 1 kHz liefert dieses Lichtimpulse

Röntgenpulsquelle am MBI	
Röntgenstrahlung	Cu $K_{\alpha}$ 8,0 keV
Quellengröße	$10 \pm 2 \mu\text{m}$
Röntgenphotonenfluss	$6,8 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{sr} \cdot \text{s}}$
Repetitionsrate	1 kHz

**Tabelle 3.2:** Charakteristische Größen der Cu-Band Röntgenquelle am Max-Born-Institut nach [174]

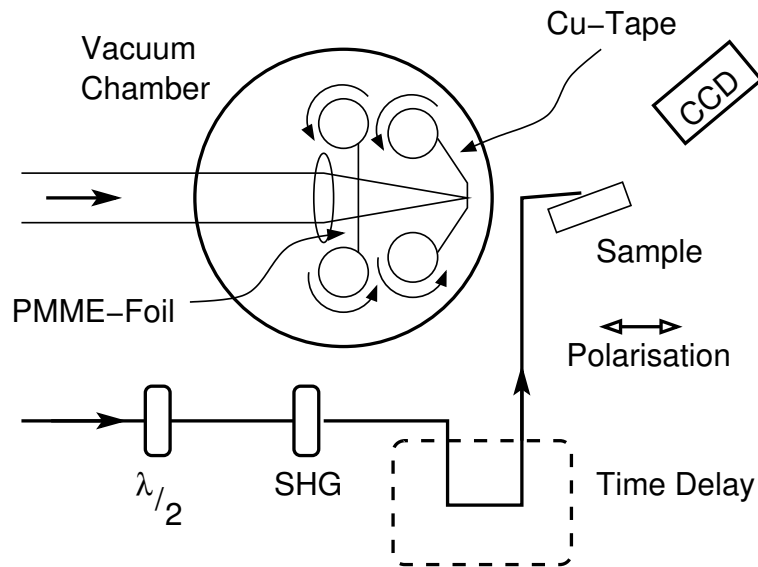
mit einer Energie von 6,2 mJ mit Pulsdauern von 45 fs [175, 176]. Die charakteristischen Daten der Röntgenquelle sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Die Abstände Quelle-Probe und Probe-Detektor wurden auf jeweils 9 cm eingestellt. Eine solche Geometrie ist bei Beugung an möglicherweise mosaischen Proben vorteilhaft. Eine Abbildung der Röntgenstrahlung war in den frühen Experimenten nicht möglich. Zur Datenaufnahme wurde eine CCD Kamera von Princeton Instruments (Typ: PI-SCX 1300) verwendet. Später konnte die Strahlung der divergenten Quelle durch einen Vielschicht-Röntgenspiegel im Bereich der Probe fokussiert werden. Der effektive Photonfluss wurde dadurch erhöht und die Integrationszeiten konnten entsprechend verkürzt werden.

Für die zeitaufgelösten Messungen wurden zwei etwa  $50 \mu\text{m}$  dicke Kristalle gleichzeitig durch die Röntgenquelle belichtet. Beide wurden unabhängig voneinander so einjustiert, dass sie denselben Bragg-Reflex maximal reflektierten. Während einer der beiden zur Initiierung der Reaktion im Festkörper auf seiner kompletten Fläche unter einem Winkel von etwa  $8^\circ$  relativ zur Richtung der Röntgenstrahlung optisch gepumpt wurde, diente der andere als Referenz. Mit der Richtung der Röntgenstrahlung ist die Verlängerung der Strahlachse des Laserlichtes gemeint, mit dem das Plasma erzeugt wird. Für die Fälle in denen die oben bereits erwähnte Röntgenoptik eingesetzt wurde, war es nicht möglich mit einem Referenz-Kristall zu arbeiten. Hier wurde stattdessen das durch den Kristall transmittierte Röntgenlicht aufgezeichnet und entsprechend verwendet.

Für die Anregung wurde je nach Probengröße 20-100  $\mu\text{J}$  der zweiten Harmonischen des Lasersystems verwendet, da zeitaufgelöste Messungen im UV/VIS Spektralbereich hier die deutlichsten Hinweise auf molekulare Reaktionen innerhalb des Kristalls gaben. In Abbildung 3.3 sind die wesentlichen Teile des Experiments skizziert. Die Reihenfolge der Aufnahme einzelner Datenpunkte zu den unterschiedlichen Verzögerungszeiten wurde bewusst variiert. Insbesondere bestand die Möglichkeit nicht nur von negativen zu positiven Verzögerungszeiten sondern auch in umgekehrter Abfolge Messpunkte aufzunehmen. Zusätzlich konnte man die Dichte der Daten auf der Zeitachse und die Integrationszeit eines einzelnen Messpunktes entsprechend den Bedürfnissen einstellen. So ist es beispielsweise möglich eine einzelne, lange dauernde Messung mit guter Datenqualität durchzuführen oder alternativ ein entsprechendes Signal-Rausch Verhältnis zu erreichen, indem man mehrere Messungen mit





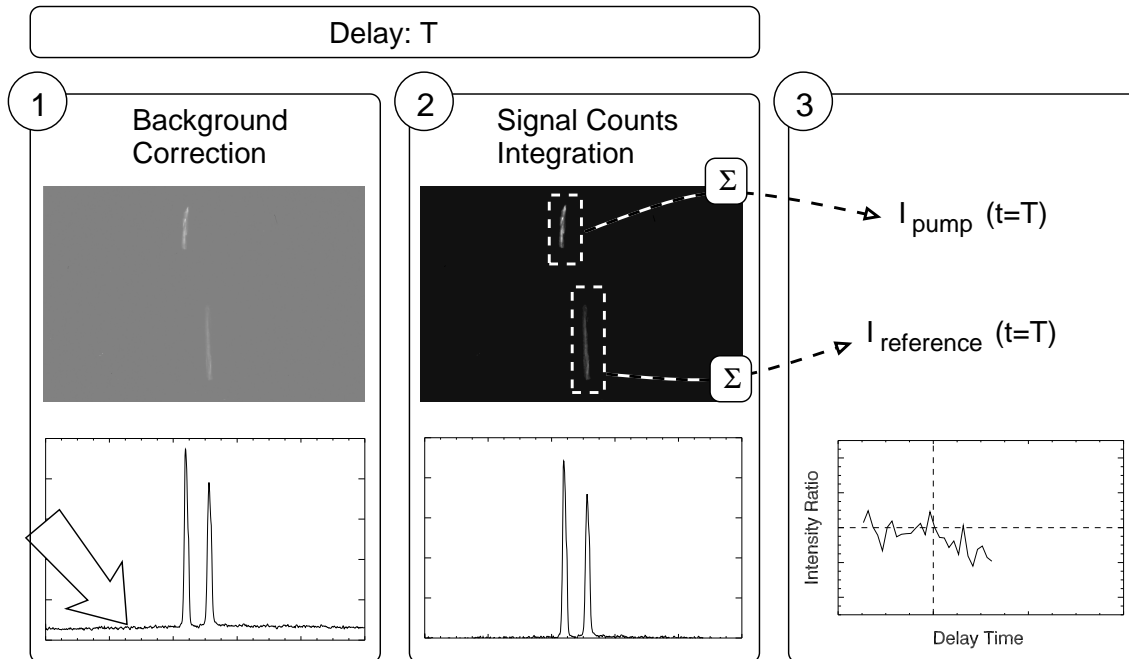
**Abbildung 3.3:** Detailskizze der Anreg- und Abtaststrahlen im Zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperiment am MBI. Das zusätzliche Kunststoffband schützt die Linse vor Verschmutzung.

kurzer Integrationszeit mittelt. Typische Parameter für diese beiden unterschiedlichen Vorgehensweisen sind:

- 60-80 verschiedene Verzögerungszeiten im Abstand von etwa 1 ps; Mehrminütige Integration für jedes einzelne Beugungsbild
- Mehrmals hintereinander etwa 20 Verzögerungszeiten; Weniger als eine Minute Integration auf der CCD Kamera; Mittelung der aufgenommenen Zeitverläufe

## Datenbehandlung

Alle verwendeten Detektionssysteme lieferten in 2-dimensionalen Datenfeldern ein Bild der aufgenommenen, gebeugten Strahlung. Für die Auswertung wurden dabei im wesentlichen die aufgezeichneten Kossel-Linien oder Bereiche davon, die durch den Pumpimpuls angeregt wurden, verglichen mit solchen, die nicht angeregt wurden. Zuvor wurde jedoch ein vorhandener Strahlungsuntergrund in den Bildern subtrahiert, denn trotz einiger Abschirmmaßnahmen treffen Röntgenphotonen direkt von der Quelle kommend auf die CCD. Die Korrektur erfolgt, indem die Intensität reflexfreier Bereiche am linken und rechten Rand der Aufnahmen für alle dazwischen liegenden Pixel oder besser Winkel linear interpoliert wird, und von den aufgenommenen Reflex-Signalen abgezogen wird. Abbildung 3.4 enthält eine Prinzipskizze über den Ablauf der Auswertung. Im Detail unterscheidet sich im weiteren Verlauf die Auswertung der am MPQ gewonnenen Daten von der des MBI wie folgt.



**Abbildung 3.4:** Zur Erläuterung des prinzipiellen Ablaufs der Auswertung eines zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperiments ist das Untergrundsignal übertrieben groß dargestellt. Im oberen Bereich ist das CCD Bild, im unteren Teil jeweils eine Art Querschnitt dieses Bildes gezeigt.

Für die Auswertung wird zu jedem Verzögerungszeitpunkt zunächst der Strahlungshintergrund im CCD Signal ermittelt (1). Dieser wird vom Gesamtbild subtrahiert (2). Die zurück bleibenden Linien werden jeweils ausgeschnitten und aufsummiert um die Intensität einer Linie zu erhalten (3). Das Intensitätsverhältnis zwischen Signal- und Referenz-Linie ergibt den Messwert zum Zeitpunkt  $t=T$ .

- Für die Experimente am 10 Hz System in Garching wurde nur ein einzelner Kristall, der teilweise durch das Anreglicht gepumpt wurde, durch das Röntgenlicht abgetastet. Dadurch enthält das Bild der Kossel-Linie in der Mitte einen Bereich, bei dem die Änderung der Reflexion sichtbar sein sollte. Die nicht durch die Anregung erfassten Bereiche dienten als Referenz. Durch Summation der Signale der einzelnen Pixel in den jeweiligen Bereichen, ergeben sich die Reflexionsintensitäten  $I_{\text{Signal}}$  und  $I_{\text{Reference}}$ , deren Verhältnis dann ein Maß für die relative Änderung der Reflexionsintensität ergibt. Um verschiedene Messungen besser vergleichen zu können, wird noch so normiert, dass das Intensitätsverhältnis vor dem Zeitnullpunkt bei eins liegt.
- Am 1 kHz System des MBI wurden zwei Kristalle unabhängig voneinander auf beste Braggreflexion einjustiert. Nur einer der beiden wurde von den Anregimpulsen getroffen. Deshalb kann hier eindeutig getrennt voneinander  $I_{\text{Signal}}$  und  $I_{\text{Reference}}$  durch Integration über den jeweiligen Reflex ermittelt werden.

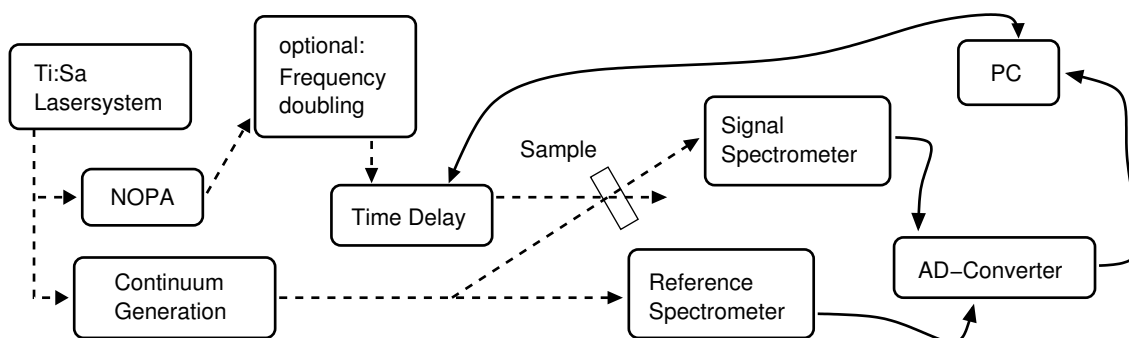
Beide Methoden, ob nun ein oder zwei Kristalle verwendet werden, haben Vor- und Nachteile. Bei nur einem Kristall ist es vorteilhaft, dass eine Relativbewegung von Kristall und Quelle während der Messung sich sowohl auf das Signal als auch auf die Referenz auswirkt. Nachteilig dabei ist, dass selbst bei großen Kristallen die Bereiche für die Intensitätsintegration klein sind und man so nur eine schlechte Statistik bekommt. Wenn man zwei Kristalle gleichzeitig auf denselben Bragg-Reflex einstellt, ist dies zwar mit erheblich mehr Justageaufwand verbunden, dadurch können zur Messung aber auch dünne, kleine Kristalle verwendet werden, bei denen die Eindringtiefen von UV-Anregung und Röntgen-Abtastung besser aufeinander angepasst werden können (s. auch Kapitel 4.2.2 und 4.2.3). Durch die klare Trennung der beiden Signale ist auch die Statistik besser. Man muss allerdings sorgfältigst darauf achten, dass keiner der Kristalle während der Messung sein Beugungssignal durch einen Drift seiner Position verändert. Dieser Signalbeitrag ist im Nachhinein kaum mehr korrigierbar. Um derartige Fehler zusätzlich auszuschließen, wurden bei der Datenaufnahme verschiedene Strategien verfolgt (s. auch Anfang dieses Abschnitts). Die Messung der unterschiedlichen Verzögerungspositionen erfolgte dafür entweder willkürlich oder in auf- und absteigender Reihenfolge. Eine andere Möglichkeit bestand darin zusätzlich immer wieder Messpunkte bei einer Verzögerungsposition aufzunehmen, zu der noch keine Anregung der Probe erfolgte. Kristallproben, die durch die Bestrahlung mit UV- oder Röntgen-Licht sichtbar beschädigt wurden oder die Intensität ihrer Bragg-Reflexion irreversibel veränderten, wurden sofort ausgetauscht.

## 3.2 Zeitaufgelöste UV/VIS Experimente

### Experimenteller Aufbau

Parallel zum Aufbau der ersten Röntgenexperimente sollte durch transiente Absorptionsexperimente im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich die Zeitskala der zu erwartenden Prozesse aufgeklärt werden. Hierbei stellte sich schnell heraus, dass im Festkörper zusätzlich ablaufende Prozesse die Signale dominieren. Um die besten Anregungsbedingungen zu finden wurde daher ein bereits zu Beginn dieser Arbeit bestehendes Anreg-Abtast-Experiment dahingehend erweitert, die Wellenlänge der für die Photoanregung verwendeten Lichtimpulse in einem weiten Spektralbereich möglichst flexibel einstellen zu können. Im Folgenden soll die Femtosekundenpulsquelle kurz charakterisiert und das transiente Absorptionsexperiment vorgestellt werden.

Ein Titan-Saphir System aus Oszillator und regenerativem Verstärker, das bereits vor einigen Jahren von Mitarbeitern des BMO (Lehrstuhl für BioMolekulare Optik) entwickelt wurde, lieferte bei einer Repetitionsrate von 1 kHz Lichtimpulse mit 90 fs Dauer. Jeder einzelne Lichtimpuls besaß eine Energie von etwa 700  $\mu\text{J}$  bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm. Da damit gleichzeitig noch ein anderes Experi-



**Abbildung 3.5:** Prinzipieller Aufbau des Experiments zur Messung der transienten Absorption im UV/VIS Spektralbereich

ment betrieben wurde, standen in der Regel  $250 \mu\text{J}$  bis  $350 \mu\text{J}$  an Pulsenergie für die hier vorgestellten Messungen zur Verfügung. Einzelheiten zur Konstruktion des Oszillators, der Gitterkompressoren und -strecke, sowie des regenerativen Verstärkers finden sich in den Arbeiten [145, 99, 69].

Aus den vom Lasersystem generierten Lichtimpulsen müssen durch nicht lineare optische Prozesse Impulse in den benötigten Spektralbereichen erzeugt werden. Zum einen braucht man einen relativ starken Anregimpuls, mit dem photochemische Änderungen in den Probemolekülen ausgelöst werden können, zum anderen einen vergleichsweise schwachen Lichtimpuls, mit dem diese Änderungen detektiert werden können. Damit so zeitaufgelöste Messungen möglich werden, wird dieser Ablauf aus Anregung und Abtasten mehrfach wiederholt. Dabei wird jedes Mal die Zeit, die zwischen dem Eintreffen der beiden Lichtimpulse auf die Probe verstreicht, variiert.

Bis zu den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten wurden zur Messung eines Datenpunktes zunächst mehrere tausend Anreg-Abtast Abfolgen direkt nacheinander aufgenommen und gemittelt. Anschließend wurde bei geblockter Anregung eine ebenso große Zahl an aufeinander folgenden Abtast-Impulsen gemessen. Daraus kann die Transmissionsänderung der Probe dann berechnet werden [69]. Da die Signaländerungen an Molekülkristallen aber im Allgemeinen nicht größer als 2 mOD waren, wurde das Signal zu Rausch Verhältnis durch kurzzeitige Schwankungen des Systems stark in Mitleidenschaft gezogen. Durch den Einbau eines Unterbrechers (Chopper) der jeden zweiten Anregimpuls ausblendet, konnte die Messung mit Anregung und die Messung ohne Anregung quasi parallel durchgeführt werden. Das Signal zu Rausch Verhältnis wurde auf diese Weise deutlich verbessert.

Für die Erzeugung der Pump-Impulse wird auf das am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik entwickelte Prinzip der nicht kollinearen optisch parametrischen Verstärkung (NOPA) zurückgegriffen [166, 97, 112, 118]. Mit dieser Technik können kurze Lichtimpulse mit Anregwellenlängen zwischen 480 nm und 700 nm innerhalb kurzer Zeit und mit wenigen Handgriffen eingestellt werden. Viele der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen benötigten allerdings kurzwelligere UV Anregungen bei 270 nm

und 350 nm. Dazu wurde die Frequenz der Ausgangsimpulse der parametrischen Verstärkerstufe in einem BBO Kristall (Dicke: 100  $\mu\text{m}$ ,  $\theta=35^\circ$ , Typ I) verdoppelt. Für Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 400 nm wurde direkt auf die zweite Harmonische des Ti:Sa Lasersystems zurückgegriffen.

Zum Abtasten der Transmissionsänderungen wurde ein Weißlichtimpuls generiert, indem man die Fundamente des Lasers bei 800 nm in ein Kalziumfluorid-Plättchen fokussiert. Hierzu finden sich weitere Informationen in [68]. Mit diesen Impulsen ist eine spektral breitbandige Detektion von 350 nm bis 700 nm möglich. Einzelheiten der verwendeten Dioden, der Verstärker, des AD-Wandlers und der weiteren Elektronik können in [67, 136, 179] nachgeschlagen werden.

## Datenbehandlung

Die in den transienten Absorptionsmessungen aufgenommenen Daten im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich wurden mit einem speziell auf das Experiment abgestimmten Programmpaket korrigiert und analysiert. Die einzelnen Teile der Software sind mit ihren Möglichkeiten ausführlich in den Arbeiten [145, 69] beschrieben.

Im Allgemeinen wurden für jede Probe etwa 5- bis 10-mal im interessierenden Zeitbereich das Transmissionsverhalten aufgenommen und gemittelt, so dass jeder gemessene Verzögerungszeitpunkt sich aus etwa 10.000 bis 15.000 Einzelschussmessungen durch Mittelung ergibt. Die Verschiebung des Zeitnullpunktes in den einzelnen Messkanälen, verursacht durch unterschiedliche Laufzeiten des Abtastlichtes bei verschiedenen Wellenlängen, wurde korrigiert. Bei den Messungen in Lösung wurde zudem das Signal des Lösungsmittels extra gemessen und bei der Auswertung vom Signal der Probenlösung subtrahiert.

## 3.3 Stationäre Charakterisierung

### Polarisationsmikroskopie

Die nicht kubische Kristallsymmetrie der Proben führt zu einer Richtungsabhängigkeit der dielektrischen Polarisation. Triklone, monokline und orthorombische Kristallsysteme sind biaxial doppelbrechend, während trigonale, tetragonale und hexagonale Kristalle uniaxial doppelbrechend sind [14]. Eine Überprüfung der doppelbrechenden Eigenschaften und das Ausmessen der optischen Achsen kann daher als Nachweis einer einkristallinen Struktur verwendet werden. So kann man Wachstumsfehler, wie zum Beispiel Zwillingskristalle, ausschließen. Für die Messung wurden die Proben zwischen zwei gekreuzte Polarisationsfolien in einem Transmissionsmikroskop beobachtet. Bei der Rotation der Proben um eine Achse parallel zur Beobachtungsachse konnten bei allen untersuchten Kristallen zwei Einstellungen gefunden werden, bei denen keine weitere Drehung der Polarisationsebene auftrat. Dies wurde als Hinweis auf korrektes, einkristallines Wachstum angesehen.

## Dickenbestimmung

Für eine mechanische Abmessung der Dicken der hergestellten Kristallproben sind diese zu fragil und insbesondere die Stärke dünnerer Kristalle konnte per Auge nur grob abgeschätzt werden. In [15] wird eine interferometrische Methode zur Dickenabmessung beschrieben, bei der in einem Strahlzweig eines Interferometers eine Kristallprobe verkippt wird. Dabei werden die auftretenden Maxima und Minima gegen den Drehwinkel bestimmt, was es, bei entsprechend großem Winkelbereich, ermöglicht gleichzeitig den Brechungsindex und die Kristalldicke zu bestimmen. Leider war die optische Qualität der Proben nicht gut genug um zu streifendem Einfall hin die Interferenzen noch auflösen zu können.

Verlässlichen Werten der Kristalldicken konnten aber durch Abmessung der Anzahl der darin enthaltenen Moleküle bestimmt werden. Für ein einfaches Abwiegen der Proben reichte die Genauigkeit der zur Verfügung stehenden Waage allerdings nicht aus. So wurde bei einigen repräsentativen Kristallen zunächst deren Fläche  $F$  vermessen. Anschließend wurden sie in einigen Millilitern Ethanol aufgelöst und die Konzentration der jeweiligen Lösung mittels stationärer Absorptionsspektroskopie und dem bekannten Extinktionskoeffizienten der Probenmoleküle bestimmt. Damit war die Zahl der Moleküle, aus denen der Kristall aufgebaut war, bekannt. Mit Hilfe der Kristallstrukturdaten konnte dann auf sein ursprüngliches Volumen  $V$  geschlossen werden. Unter der Annahme einer homogenen Dicke ergibt sich diese dann als  $d = V/F$ .

## Stationäre Emissionsspektren

Die stationären Emissionsspektren wurden an einem kommerziellen Fluoreszenzspektrometer Fluorolog (Hersteller: Spex) in so genannter Front Face Geometrie durchgeführt. Da die Eindringtiefe der anregenden Strahlung in den Proben sehr gering ist, ist diese zur Emissionsdetektion deutlich besser geeignet als der übliche Nachweis unter rechtem Winkel zur Anregung. Als Festkörperproben stand im Falle von DIABN ein ausreichend großer Einkristall zur Verfügung. DMABN wurde als kristallines Pulver nach einer Sublimationsreinigung in einer 2 mm Quarzglasküvette vermessen. Für die Fluoreszenzmessungen an Farbstoffmolekülen in Lösung wurde eine Quarzküvette mit 1 mm Schichtdicke gewählt.

## Stationäre Absorptionsspektren

Für stationäre Absorptionsspektroskopie stand ein Lambda 19 Spektrometer der Firma Perkin Elmer zur Verfügung. Lösungen wurden damit in 0,1 mm, 1 mm, 20 mm und 50 mm Quarzglasküvetten gemessen. Für die Messungen an einkristallinen Proben wurden repositionierbare Aluminiumblenden mit Lochdurchmessern zwischen 1,5 mm und 3,0 mm gefertigt. Die Kristallplättchen wurden darauf so angebracht, dass sie ein passendes Loch vollständig bedeckten.

## Stationäre Röntgenbeugung

Einfache Versuche, wie das Ausmessen von Reflexintensitäten und die Justage zweier unabhängiger Kristalle auf optimale Reflexion desselben Bragg-Reflexes wurden an einer stationären Röntgenquelle durchgeführt (Oxford XTG Ultrabright Microfocus X-Ray Source). Der mittlere Photonenfluss dieser Mikrofokusröhre ist vergleichbar mit dem der gepulsten Plasmaquellen aus Kapitel 3.1. Bei einer Fokusgröße zwischen  $12\ \mu\text{m}$  und  $40\ \mu\text{m}$  Durchmesser wurde  $\text{Cu K}_\alpha$  Strahlung für die Beugung verwendet. Auch die Abmessungen Quelle-Probe und Probe-Detektor entsprachen wie im zeitaufgelösten Experiment einer 1:1 Geometrie. Als Detektor wurde eine CCD Kamera (Andor DO-434) verwendet.

## 3.4 Kristallzucht

Die untersuchten Molekülkristalle aus DMABN und DIABN wurden in der Arbeitsgruppe Zinth selbst hergestellt. Dazu mussten verschiedene Kristallzuchtverfahren erprobt und, falls sie sich als geeignet erwiesen, für den jeweiligen Zweck optimiert werden. Als Ausgangsmaterial für die Kristallzucht wurde DMABN kommerziell als grau-braunes Pulver bei Lancaster erworben und vor der weiteren Verwendung durch Sublimation gereinigt. DIABN wurde als Auftragssynthese von den Chemischen Laboratorien Dr. Christoph Mark (Worms) bezogen. Wegen der hier nur beschränkt vorhandenen Menge wurde auf die zusätzliche, verlustreiche Aufreinigung mittels Sublimation allerdings verzichtet.

Im einzelnen wurden folgende Verfahren zur Kristallzucht eingesetzt: Abkühlen einer gesättigten Lösung, Verdunsten eines Lösungsmittels und Sublimation.

- Wenn man eine gesättigte Lösung der Moleküle über mehrere Stunden von Raumtemperatur auf etwa  $8\ ^\circ\text{C}$  abkühlt, bilden sich aufgefächerte Plattenstrukturen aus dem Ausgangsmaterial. Die gelösten Moleküle fallen dabei aus der Lösung aus, weil in diesem Fall die Löslichkeit mit sinkender Temperatur abnimmt. Bei genauerer Betrachtung sind die einzelnen Platten aber nicht homogen. Auch wenn das Abkühlen langsam, über mehrere Tage hinweg angewendet wird, ergibt sich keine sichtbare Qualitätsverbesserung. Hinzu kommt, dass das Herausnehmen dieser Kristallplatten aus der Lösung nicht großflächig möglich ist. Aus diesem Grund wurde nach mehreren erfolglosen Versuchen diese Kristallzuchtmethode schließlich eingestellt und ausschließlich die beiden folgenden Verfahren eingesetzt.
- Die erste erfolgreiche und technisch nicht allzu aufwändige Möglichkeit zur Kristallzucht besteht darin aus einer gesättigten Lösung das Lösungsmittel abdampfen zu lassen. Wenn dies langsam genug passiert, fallen die Moleküle aus der Lösung in einer kristallin orientierten Ordnung aus. Oft ist es von Vorteil der Lösung bei diesem Prozess einen Impfkristall als Keim für die weitere Abscheidung anzubieten.

Bereits nach wenigen Versuchen konnte mit einigen Feinheiten diese Methode erfolgreich zur Herstellung von DMABN und DIABN Kristallen eingesetzt werden. Als Lösungsmittel wurde Cyclopentan verwendet, das, wegen der besseren Löslichkeit bei höherer Temperatur, auf etwa 50 °C erwärmt wurde, um möglichst viel Probe lösen zu können. Die typische Probenkonzentration lag dabei bei etwa 15 g/l. Die warme Lösung wurde anschließend filtriert und zum Kristallisieren in Portionen von etwa 50 ml in Erlenmeyer-Kolben abgefüllt. Durch ihre spezielle Gefäßform mit der sich verjüngenden Öffnung wird das Verdampfen des Lösungsmittels stark verlangsamt. Die Kristalle bilden sich dann bevorzugt am flachen Gefäßboden. Damit dieser Prozess möglichst ungestört abläuft, wurde der Kolben für 4-8 Tage unter leichtem Stickstoffstrom bei Raumtemperatur in einen Exsikkator gestellt. Besonders große Kristalle, die in einigen Fällen nötig waren, wurden gezüchtet, indem das bereits einmal verwendete Gefäß mit den Kristallen wieder mit etwa 50 ml gesättigter Lösung aufgefüllt wurde. Die mit dieser Methode gewonnenen Kristalle haben im Allgemeinen Kantenlängen von etwa 5 mm - große Exemplare: etwa 10 mm - und eine Dicke von 1 mm.

- Die zweite erfolgreich eingesetzte Kristallzuchtmethode, Sublimation in Gasphase, verläuft über einen Temperaturgradienten in einem Glasrohr. Dieses Glasrohr ist an einem Ende geschlossen. Dort wird das Ausgangsmaterial für die Kristallzucht angebracht und durch einen Rohrofen beheizt, so dass sich an dieser Stelle die Temperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes von DMABN oder DIABN einstellt. Das sublimierte Ausgangsmaterial diffundiert dann in Richtung des offenen Rohrendes. Dabei scheidet es sich an der auf Raumtemperatur befindlichen Innenseite des Glasrohres wieder ab und bildet in einigen Fällen kleine einkristalline Plättchen. Dieser Prozess sollte für etwa 10-14 Tage ungestört bleiben. Es hat sich außerdem als vorteilhaft herausgestellt vor jedem neuen Zuchtansatz das verwendete Glasrohr mit Aceton gründlich zu reinigen. Die Verwendung von Impfkristallen in Form von Resten aus einer früheren Zucht führte im Allgemeinen zu keiner Ertragssteigerung. Ebenso wenig war es möglich durch längere Zucht wesentlich größere Kristalle mit dieser Methode zu ziehen.

Für die Messungen und weiteren Experimente wurden alle Kristalle so verwendet, wie sie aus der Zucht hervorgingen. Die Bearbeitung, insbesondere die Versuche möglichst dünne Proben durch Abschleifen herzustellen, mussten wegen der Brüchigkeit der Proben bereits in einem frühen Stadium eingestellt werden.



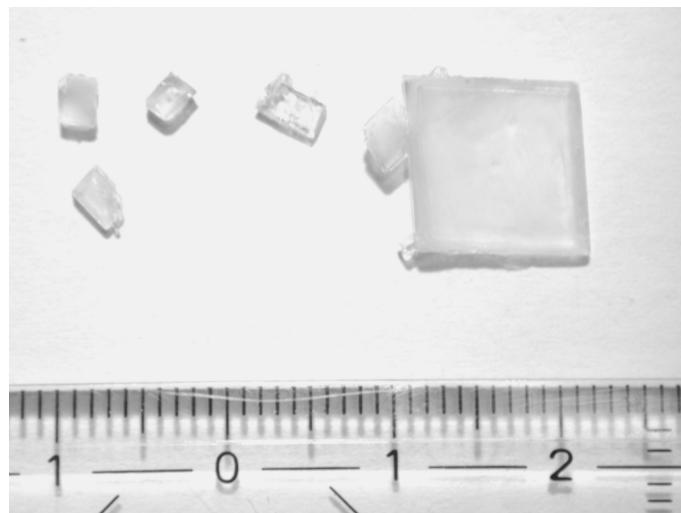
## 4 Ergebnisse und Diskussion

Wegen der Vielzahl der an 4-Dimethylaminobenzonitril (DMABN) und 4-(Diisopropylamino)benzonitril (DIABN) unternommenen Experimente folgt in diesem Kapitel der Darstellung der Ergebnisse unmittelbar die entsprechende Diskussion der Daten. Im Fokus stehen hierbei die zeitaufgelösten transienten Absorptionsexperimente an kristallinen Festkörpern, sowie die Versuche zur zeitaufgelösten Bragg-Beugung. Vorab werden Ergebnisse allgemeiner optischer und struktureller Eigenschaften der Proben dargestellt und besprochen.

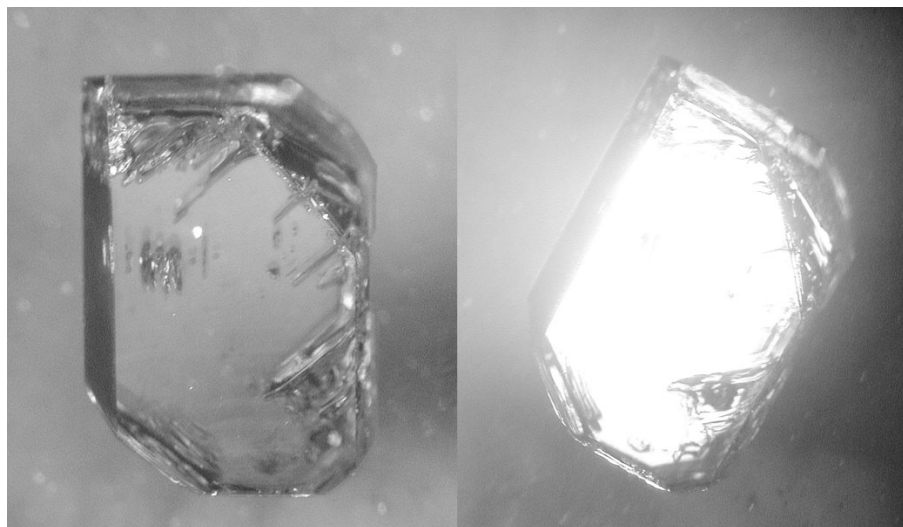
### 4.1 Kristallzucht

Mit den in Kapitel 3.4 beschriebenen Verfahren der Lösungsmittel und der Sublimationszucht können sowohl von DMABN als auch von DIABN erfolgreich einkristalline Proben hergestellt werden. Beide Zuchtmethoden liefern Kristalle mit identischer Kristallstruktur. Polymorphismus kann also ausgeschlossen werden, obwohl Abmessung, Form und Qualität der Kristalle deutlich voneinander abweichen.

Die Zucht aus der Lösung führt im Allgemeinen zu Kristallen, die 0,5 mm bis 1 mm dick sind und eine Fläche von bis zu  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  aufweisen. Abbildung 4.1 zeigt einige dieser Resultate. Man erkennt dort auch, dass gute optische Qualität der



**Abbildung 4.1:** Einige typische Kristalle von DIABN aus der Lösungsmittelzucht. Insbesondere bei der Probe rechts ist die teilweise schlechte optische Qualität erkennbar.



**Abbildung 4.2:** Doppelbrechende Eigenschaften von Kristallen können zum Nachweis ihres einkristallinen Aufbaus verwendet werden. Hier handelt es sich um DMABN aus der Lösungsmittelzucht.

Proben nicht immer gegeben ist. Insbesondere große Proben sind, obwohl gleichmäßig gewachsen, an einigen Stellen fleckig und trüb. Eine Nachbearbeitung der Kristalle wie zum Beispiel Polieren ist nicht möglich.

Dünnere Kristalle mit günstigeren Eigenschaften für die angestrebten Untersuchungen lassen sich durch die Sublimationszucht in einem Rohrofen (Kapitel 3.4) herstellen. Gute Proben sind hier optisch klare, farblose Plättchen mit einer Fläche von etwa  $2 \times 4 \text{ mm}^2$  und einer Dicke von etwa  $50 \mu\text{m}$ . Die einzelnen Ergebnisse der Dickenmessung nach der in Kapitel 3.3 beschriebenen Methode sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Abbildung 4.2 zeigt Aufnahmen unter dem Polarisationsmikroskop (s. Kapitel 3.3). Für alle Proben lässt sich so die einkristalline Struktur sichtbar machen. Beide morphologischen Formen dieser Kristalle wurden sowohl für die zeitaufgelösten UV/VIS Messungen als auch für die Röntgenbeugungsmessungen eingesetzt. In beiden Fällen zeigen Proben aus der Sublimationszucht die besseren Ergebnisse. Allerdings ist ihre Handhabung schwieriger und die Messung, insbesondere der Röntgenbeugung, mit größerem Justageaufwand verbunden.

	1	2	3	4	5	6	Ø
Fläche [ $\text{mm}^2$ ]	7,22	19,4	17,8	6,54	6,43	5,61	10,5
Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	74	77	63	53	26	51	57

**Tabelle 4.1:** Ergebnisse der Flächen und Dickenmessung an DIABN Kristallen aus der Sublimationszucht

## 4.2 Stationäre Charakterisierung

### 4.2.1 Strukturaufklärung

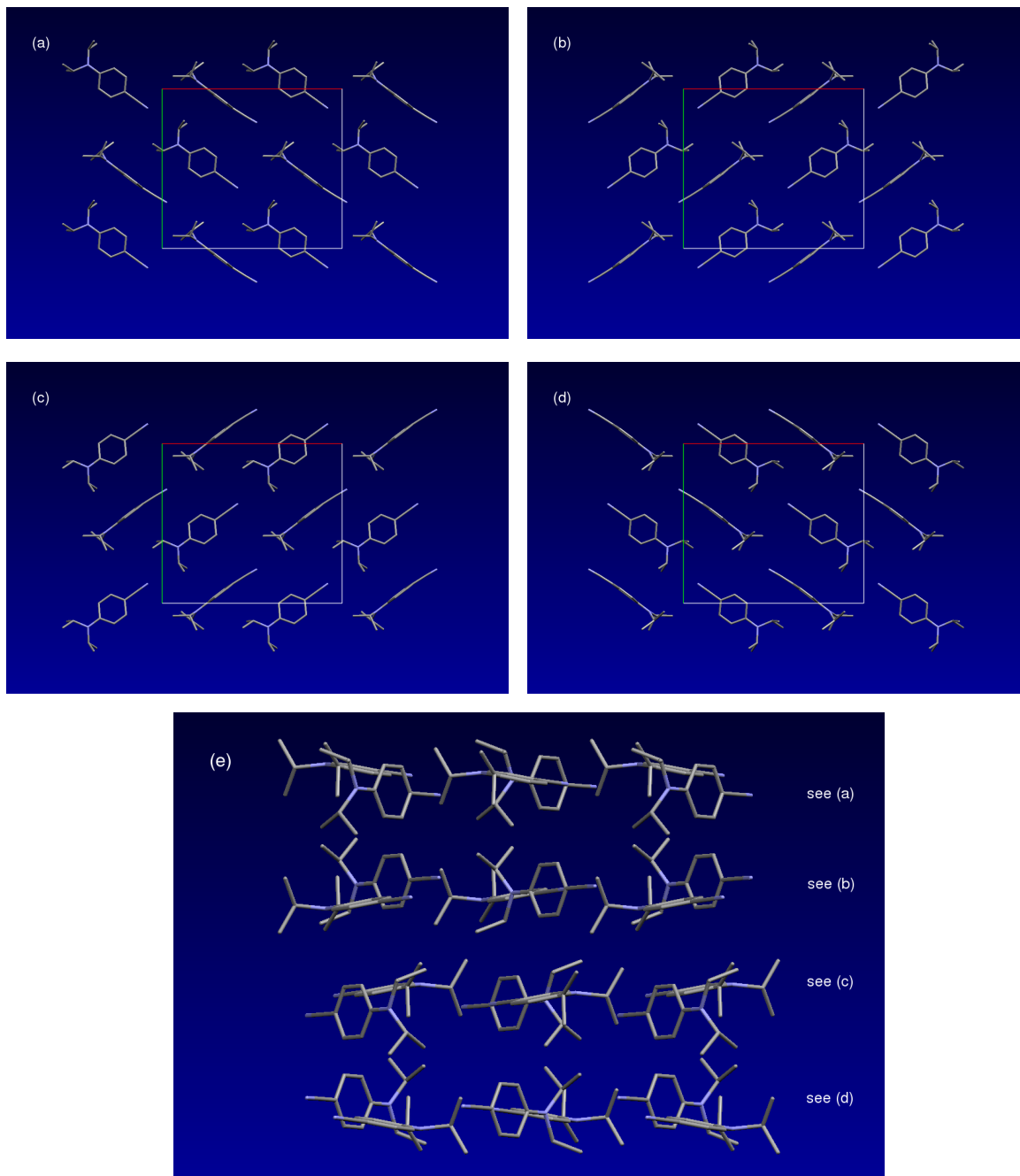
Die kristalline Struktur von DMABN war zu Beginn dieser Arbeit bereits bekannt [63]. Die wesentlichen Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Der Vergleich eines anhand dieser Daten berechneten Pulverspektrums [83] mit Röntgenmessungen an selbst hergestellten DMABN Kristallen ergibt eine sehr gute Übereinstimmung. Aus Bragg-Beugungs-Experimenten resultiert ferner die wichtige Information, dass die immer als flache Quader oder Plättchen wachsenden Kristalle so orientiert sind, dass ihre „große“ Fläche der kristallographischen a-b-Ebene entspricht. Wenn man sich also auf Bragg-Reflexionen an a-b-Ebenen beschränkt, hat dies für die zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperimente zwei Vorteile. Zum einen kann der Kristallwinkel durch einen HeNe-Laserlicht-Reflex an der Kristalloberfläche relativ einfach voreingestellt werden, zum anderen entfällt eine aufwändige zusätzliche Justage der kristallographischen a- und b-Achse.

	DMABN [63]	DIABN [50]
Summenformel	$C_9H_{10}N_2$	$C_{13}H_{18}N_2$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C12/c1$ (Nr. 15)
a	6,304 Å	16,657 Å
b	7,937 Å	14,714 Å
c	17,203 Å	20,725 Å
$\beta$	91,59°	92,73°
V	860,4 Å <sup>3</sup>	5073,7 Å <sup>3</sup>
Z	4	16
Temperatur	293 K	293 K

**Tabelle 4.2:** Strukturdaten der Einheitszellen für Kristalle aus DMABN und DIABN. a, b und c bezeichnen die Kristallachsen,  $\beta$  ist der Winkel zwischen der a- und der c-Achse. V ist das Volumen der Einheitszelle und Z die Anzahl der darin enthaltenen Moleküle.

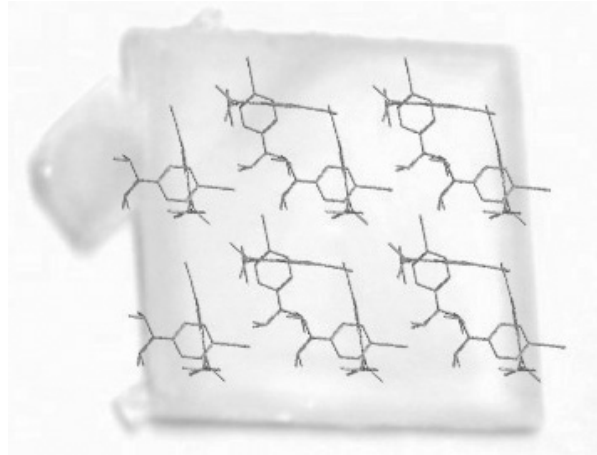
DIABN ist zwar molekular ähnlich zu DMABN, kristallisiert aber in einer anderen Struktur [50]. Die beiden verwendeten Kristallzuchtmethoden (Lösungs- und Sublimationszucht) führen zu übereinstimmenden Kristallstrukturen<sup>1</sup>. In Abbildung 4.3 auf Seite 36 ist die schichtweise vorliegende Ausrichtung der Moleküle im Kristallverbund erkennbar. Die wesentlichen Parameter sind ebenfalls in Tabelle 4.2 zu finden. Für die Experimente in dieser Arbeit stellt sich glücklicherweise heraus, dass wie im oben beschriebenen Fall die groß gewachsene Fläche der Kristalle der a-b-Ebene entspricht. Für die Winkel-Justage in Bragg-Reflexions-Experimenten gelten

<sup>1</sup>Das aus der Synthese hervorgehende Pulver liegt in einer anderen (Kristall-)Struktur vor.



**Abbildung 4.3:** Die Kristallstruktur von DIABN aus verschiedenen Richtungen betrachtet. Die Bilder (a) bis (d) zeigen einen Blick entlang der kristallographischen c-Achse. Die vier Bilder zeigen eine Abfolge der „monomolekularen Lagen“ in der Kristallstruktur. In Bild (e) ist beim Blick senkrecht auf die bc-Ebene dieser Schichtaufbau gut zu erkennen. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoff-Atome bei allen Molekülen weggelassen.

daher dieselben Bedingungen wie für DMABN. Die Orientierung der a- und b-Achse bezüglich der Kanten der Kristalle lässt sich nur an wenigen gleichmäßig gewachsenen Proben aus der Lösungsmittelzucht bestimmen. Messungen an dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Aufbau und Polfiguren zeigen, dass die Seitenflächen der Kristalle aus der Lösungsmittelzucht kristallographische 110 Ebenen sind. Diese beiden Achsen sind also bezogen auf die Kanten um etwa  $45^\circ$  gedreht. Die Wachstumsverhältnisse sind in Abbildung 4.4 dargestellt.



**Abbildung 4.4:** Die auf dem Kristall eingezeichneten Schichten entsprechen zwei Ebenen aus Abb. 4.3. Man erkennt im Vergleich, dass die Orientierung der a- und b-Achse relativ zu den Kristallkanten gedreht ist.

#### 4.2.2 Stationäre Röntgenbeugung

Für einfache stationäre Röntgenbeugungsexperimente wurde das in 3.3 beschriebene Experiment mit einer Mikrofokus-Röhre als Röntgenquelle benutzt. Insbesondere die Bragg-Reflexion an den Ebenen 004 und 006, die später den Schwerpunkt der zeitaufgelösten Untersuchungen bilden, war hier von besonderem Interesse. Dafür wurden Einkristalle aus DIABN sowohl aus der Lösungsmittelzucht als auch aus der Sublimationszucht mit Belichtungszeiten zwischen 2 s und 10 s untersucht. In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Die aufgenommenen Bilder entstehen bei dem verwendeten Kameramodell dadurch, dass direkt im CCD Chip der Kamera Ladungen erzeugt werden. Deren Anzahl ist von der Energie der Röntgenphotonen abhängig. Die Bragg-Reflexion der Kristalle zeigt sich in den Bildern als Linien. Durch Mittelung der einzelnen Pixelreihen entlang der Ausdehnung der Linie erhält man die Intensität  $I$  in Abhängigkeit vom Beugungswinkel  $\theta$  - im Fachjargon als ‚Rocking Curve‘ bezeichnet. Für die folgende Auswertung werden daraus zwei Größen gewonnen, die die Intensität der gebeugten Strahlung wiedergeben sollen.

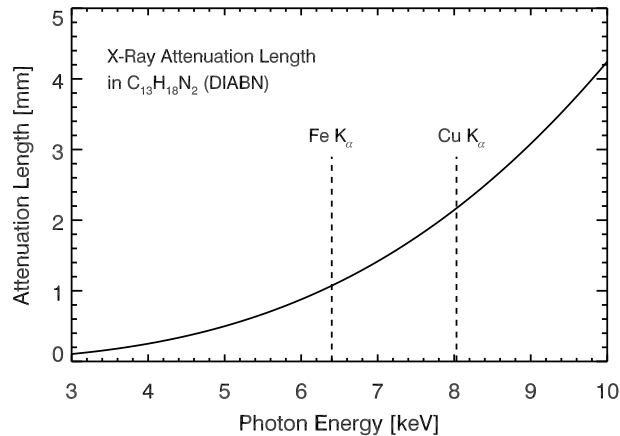
Die erste Größe  $I_{\max}$  ist das Maximum der ‚Rocking Curve‘, die zweite Größe  $I_{\text{total}}$  ist das Integral über die ‚Rocking Curve‘

Man kann hierbei zwei Dinge vergleichen: Zum einen das Intensitätsverhältnis von 004 und 006 Reflexen, wie es in Tabelle 4.3 angegeben ist. Berechnungen der Strukturdaten sagen einen Wert von 13,9 vorher. Dass dieser experimentell nicht erreicht wird liegt wohl daran, dass die Beugungswinkel manuell nicht ideal eingestellt werden können und die realen Kristalle nicht die perfekte Struktur der Berechnungen erreichen. Ein mosaischer Aufbau und zusätzliche Streuzentren sind nicht auszuschließen. Zum anderen erkennt man beim Vergleich zwischen Kristallen aus den unterschiedlichen Zuchttechniken, dass der gleiche Reflex jeweils unterschiedlich starke Beugungsintensitäten besitzt. Obwohl beide Kristalle dieselbe Struktur besitzen, sind die Ergebnisse für die Proben aus der Sublimationszucht etwa einen Faktor zwei bis fünf schwächer. Der einzige unterschiedliche Parameter der Kristalle ist ihre Dicke. Dies bedeutet, dass die 50  $\mu\text{m}$ -Proben der Sublimationszucht mit ihrem vollständigen ‚Volumen‘ zur Beugung beitragen, dabei aber dennoch nicht das maximale Beugungssignal erreichen. Die Dicke der Kristalle ist also in diesem Fall bereits kleiner als die Extinktionslänge der Röntgenstrahlung.

Für zeitaufgelöste Messungen ist eine genauere Kenntnis der Eindringtiefen von UV-Anregungslicht und Röntgenstrahlung (Abtastlicht) im Probenmaterial wichtig. Idealerweise sollten die beiden Größen sich nicht unterscheiden. Wenn dies nicht gegeben ist, kann man zwei Grenzfälle unterscheiden. Im ersten Fall, dringt der Röntgenstrahl sehr viel weniger ein als das anregende Licht. Ein großes Volumen der Kristallprobe wird also mit unnötig hoher Anregung belastet, während nur ein kleines Volumen mit dem Röntgenlicht abgetastet wird. Im zweiten Fall tastet man mit tiefer eindringender Röntgenstrahlung einen Teil des Kristalls ab, der keine Änderungen seiner Reflexionseigenschaften zeigt. Somit wird eine lichtinduzierte Signaländerung auf einem großen Untergrund liegen und deshalb schwerer nachzuweisen sein. Dies entspricht den tatsächlich im Experiment auftretenden Gegebenheiten bei Anregungswellenlängen von 270 nm und 350 nm. Eine genauere Beurteilung der

Reflex	Lösungsmittelzucht		Sublimationszucht	
	004	006	004	006
$I_{\max}$	1609 (7%)	168 (7%)	693 (2%)	93
$I_{\text{total}}$	67831 (4%)	7777 (5%)	14223 (3%)	2663
$I_{\max}(004)/I_{\max}(006)$	9,6		7,4	
$I_{\text{total}}(004)/I_{\text{total}}(006)$	8,7		5,3	

**Tabelle 4.3:** Die gemittelten Ergebnisse aus den Experimenten an der stationären Röntgenquelle. Es wird nach Reflexen und Dicke (Zuchtmethode) der Proben unterschieden. Die Zahlen sind auf eine Belichtungszeit von einer Sekunde normiert. Sofern sie angegeben werden, enthalten die Prozentangaben den relativen Fehler, der sich aus mehreren Messungen ergab.



**Abbildung 4.5:** Die schwache Absorption der Röntgenstrahlung führt zu relativ großen Eindringtiefen in die organischen Molekülkristalle. Die Berechnung wurde mit [46] durchgeführt. Unter Beugungsbedingungen ist also die Extinktion der limitierende Faktor.

Eindringtiefen der verschiedenen Anregungswellenlängen wird in 4.2.3 durchgeführt werden.

An dieser Stelle soll zunächst einmal eine Abschätzung der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung gemacht werden. In den vorliegenden Kristallproben organischer Moleküle ist die Schwächung der Röntgenstrahlung durch Absorption wegen der relativ kleinen Elektronenzahl  $Z$  der enthaltenen Atome nur gering (Abbildung 4.5). Der wesentliche Beitrag erfolgt hier durch die Beugung. Diese Form der Abschwächung ist als Extinktion bekannt. Für die folgende Abschätzung wird angenommen, dass die hergestellten Proben keine perfekten Einkristalle sind und eine gewisse Mosaizität aufweisen. In diesem Fall ergibt die kinematische Beugungstheorie für die Intensität des gebeugten Strahls [3]:

$$I = \Phi_0 r_0^2 P |F(Q)|^2 N \frac{\lambda^3}{V_c} \cdot \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (4.1)$$

$\Phi_0$  ist der einfallende Fluss,  $r_0^2 P$  der differentielle Wirkungsquerschnitt eines Elektrons,  $|F(Q)|$  der Strukturfaktor,  $N$  die Zahl der zur Beugung beitragenden Zellen,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $\theta$  der Einfallswinkel der Strahlung sowie  $V_c$  das Volumen der Einheitszelle. Für die Intensität  $I$  werden die Werte aus Tabelle 4.3 herangezogen. Da sie jeweils unter denselben experimentellen Bedingungen aufgenommen, ist die einzige variierende Größe bei den verschiedenen Proben die Zahl  $N$  der zur Beugung beitragenden Zellen. Deren Verhältnis entspricht also dem Intensitätsverhältnis desselben Braggreflexes bei unterschiedlich dicken Proben. Unter Vernachlässigung der Divergenz - schließlich ist der Abstand zwischen Quelle und Probe sehr viel größer als die Breite der Kristalle - gilt für die Anzahl der Zellen:

$$N = A \cdot d \quad (4.2)$$

Wobei  $A$  die streuende Fläche und  $d$  die Dicke des Kristalls bzw. der Schicht, in der die Beugung stattfindet, ist. Aus (4.1) und (4.2) ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \frac{I_1}{I_2} &= \frac{N_1}{N_2} = \frac{d_1}{d_2} \\ \Rightarrow d_2 &= d_1 \frac{I_2}{I_1} \end{aligned}$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich dabei auf Kristalle aus der Sublimationszucht (dünn) bzw. aus der Lösungsmittelzucht (dick). Für die weitere Auswertung wird angenommen, dass die Reflexion der dicken Proben vollständig ist, also keine Strahlung den Kristall durchdringen kann. Mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1 über die Schichtdicken der Kristallproben aus der Sublimationszucht ergibt sich so für die Tiefe aus der noch Moleküle zur Braggbeugung beitragen:

$$d^{004} = 194 \mu\text{m} \quad d^{006} = 130 \mu\text{m} \quad (4.3)$$

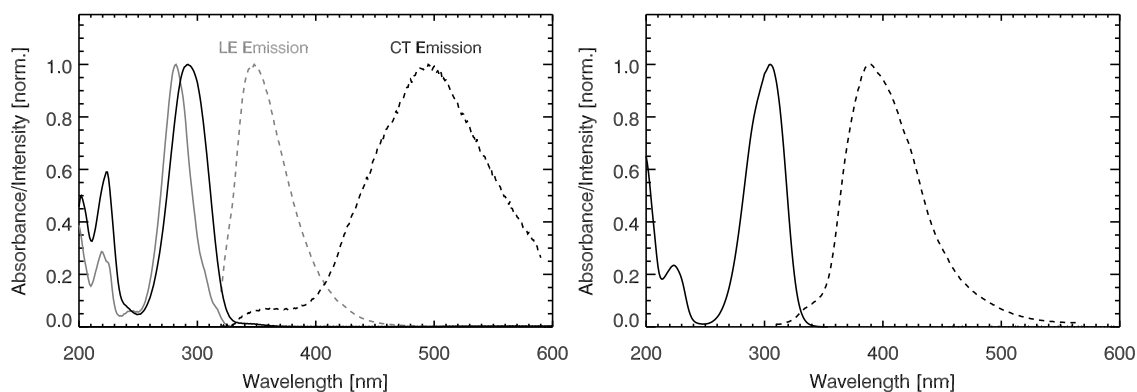
Die Extinktionslänge ist als diejenige Schichtdicke festgelegt, bei der die Intensität der einfallenden Strahlung auf die Hälfte abgenommen hat. So ergeben sich hier Werte zwischen  $60 \mu\text{m}$  und  $100 \mu\text{m}$

### 4.2.3 Stationäre Absorptions- und Emissionsspektroskopie

Abbildung 4.6 zeigt stationäre Absorptions- und Emissionsspektren von DMABN (links) und DIABN (rechts). Die Polarität des Lösungsmittels ändert die qualitative Form des Absorptionsspektrums von DMABN nur wenig. Im wesentlichen verschiebt sich die Lage der starken Absorptionsbande im nahen UV von 280 nm in n-Hexan auf 292 nm in Ethanol. Sie entspricht einem Übergang in den  $S_2$ -Zustand [162, 65, 76, 137, 171, 169, 53] mit einer Oszillatorstärke von 0,510. Der energetisch etwas tiefer liegende  $S_1$ -Zustand hat im Vergleich dazu eine Oszillatorstärke von nur 0,005 [137]. Im Fall von DMABN zeigen sich deutliche Einflüsse des Lösungsmittels auf das Emissionsverhalten. Während man in n-Hexan eine etwa 50 nm (FWHM) breite Emission mit einem Maximum bei 348 nm findet, liegt das Fluoreszenz-Maximum in Ethanol bei 495 nm bei einer Breite von 120 nm (FWHM). Dies entspricht einer Fluoreszenz aus dem lokal angeregten (Locally Excited, LE) beziehungsweise dem Ladungstransfer (Charge Transfer, CT) Zustand [95]. Eine Übersicht der Quantenausbeuten von DMABN in verschiedenen Lösungsmitteln ist in Tabelle 4.5 zusammengetragen.

Das Absorptionsspektrum von DIABN ist dem von DMABN sehr ähnlich. Sein Maximum befindet sich bei 305 nm. Die Form des Emissionsspektrums passt qualitativ zum CT Emissionsspektrum von DMABN. Das Maximum ist nun allerdings weniger rot verschoben bei 390 nm auszumachen. Diese Beobachtungen passen gut zu den in [27] veröffentlichten Zahlen für DIABN in n-Hexan. Die Absorption der Kristalle (Abbildung 4.7) wurde vermessen, indem dünne Proben optisch guter Qualität auf Blenden aufgebracht wurden. Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln ist





**Abbildung 4.6:** Stationäre Absorption und Fluoreszenz von Dimethylaminobenzonitril und Diisopropylaminobenzonitril

**Links:** Stationäre Absorptionsspektren (volle Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von DMABN in n-Hexan (grau) und Ethanol (schwarz). Während die Absorption von der Polarität des Lösungsmittels nur gering beeinflusst wird, kann in polaren Lösungsmitteln wie Ethanol ein Ladungstransferzustand eingenommen werden. Dessen Emission ist stark Stokes verschoben.

**Rechts:** Die stationäre Absorption von DIABN stimmt sehr gut mit der von DMABN überein. Die Emission zeigt unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels die Einnahme eines Ladungstransfer-Zustandes an. Das Maximum der CT Emission liegt bei etwa 390 nm. Die gezeigten Ergebnisse wurden in Ethanol aufgenommen.

es aber nicht möglich unterhalb von etwa 340 nm noch verlässliche Werte für die Absorption zu ermitteln, da diese dort bereits zu stark ist. Die gezeigten Daten wurden mit einem konstanten Wert korrigiert, um Verluste durch Reflexion und Streuung an den Proben zu berücksichtigen. Sichtbar bleiben die Kanten einer Absorption, die in beiden Fällen um 350 nm zu finden ist, und leichte Ausläufer bis in den kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektralbereichs besitzt. Der direkte Vergleich der Extinktionskoeffizienten von DIABN als Kristall und in Lösung (Tabelle 4.4) ergibt eine gute Übereinstimmung im zugänglichen Spektralbereich. Dies ist ein Argument dafür, dass bei den unterschiedlichen Anregungswellenlängen jeweils auch Zustände erreicht werden, die molekularen Ursprung haben.

In Abschnitt 4.2.2 wurde bereits begründet warum eine möglichst gute Anglei-

	270 nm	350 nm	400 nm
Ethanol	28400	43	8,6
Kristall	-	20	3,2

**Tabelle 4.4:** Die Extinktionskoeffizienten von DIABN in kristalliner Form stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit denen in Ethanol überein. Dies ist ein Hinweis darauf, dass durch die längerwellige Anregung molekulare Zustände erreicht werden. Weitere Absorptionsdaten von DIABN in Ethanol sind in Anhang A zu finden

chung der angeregten und abgetasteten Probenvolumina wichtig ist. Bezüglich der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Kristalle ist dort auch schon eine entsprechende Abschätzung gemacht worden. Die entsprechende Betrachtung für einen anregenden Lichtimpuls im ultravioletten Spektralbereich soll in den folgenden Zeilen nachgeholt werden. Die Ergebnisse aus Tabelle 4.4 sprechen dafür, dass sich durch den Einbau eines Moleküls in den Kristallverband der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  nicht wesentlich ändert. Bei einer Wellenlänge  $\lambda = 270$  nm besitzt  $\epsilon$  von DMABN und DIABN in Lösung Werte in der Größenordnung von  $10^4$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Die Konzentrationen  $c$  der Moleküle im Kristall sind 7,8 M bzw. 5,2 M. Mit Hilfe der Beziehung

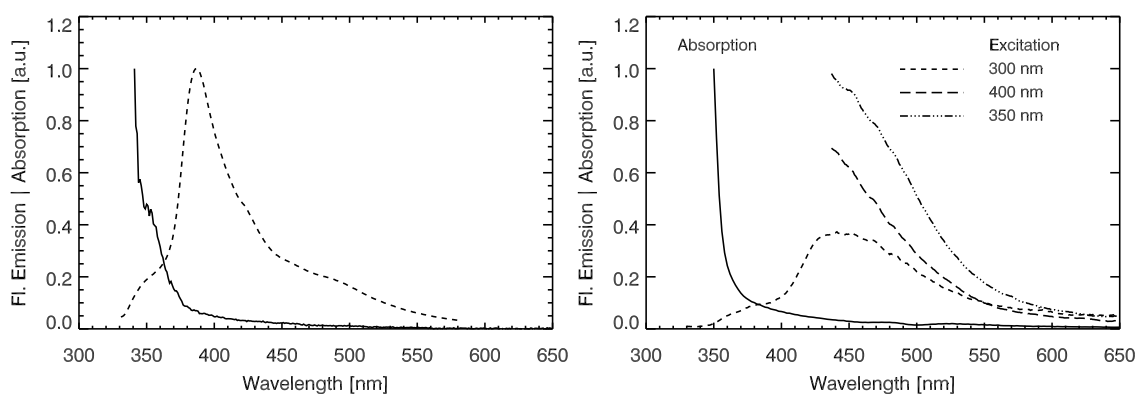
$$A = \epsilon cd, \quad (4.4)$$

folgt, dass 90% des anregenden Lichtes unter diesen Voraussetzungen in einer Schicht der Dicke  $d$  von weniger als 0,2  $\mu$ m absorbiert werden. Erst mit einer Wellenlänge von mehr als etwa 350 nm vermag Licht einen 50  $\mu$ m dicken Kristall nachweisbar zu durchdringen.

Stationäre Emissionsspektroskopie an DMABN Kristallen und Kristallpulver wurde mit einer Anregung bei 270 nm in der Resonanzabsorption der Moleküle durchgeführt. Dabei zeigt die Fluoreszenz von DMABN in kristalliner Form deutli-

Lösungsmittel	$\Phi(\text{LE})$	$\Phi(\text{CT})$	$\Phi_f$	$\Phi_{\text{ISC}}$	$\Phi_{\text{IC}}$	Ref.
Diethylether	0,001	0,025				[169]
n-Hexan	0,18	0,0		0,76 ± 0,03		[27]
p-Dioxane / Wasser						[172, 173]
100/0	0,032	0,037				
90/10	0,0020	0,025				
50/50	0,0003	0,0069				
n-Hexadecan			0,14	0,7	0,14	[31]
2-Methylpentan			0,13	-		
n-Hexan			0,14	0,76	0,10	
Cyclopentan			0,14	-		
Acetonitril			0,022	0,60	0,38	[19]
Tetrahydrofuran			0,046	0,69	0,26	
Di-n-buthylether			0,12	0,74	0,14	
1,4-Dioxan			0,076	0,63	0,29	
n-Heptan			0,13	0,73	0,14	

**Tabelle 4.5:** Die Quantenausbeuten von DMABN in verschiedenen Lösungsmitteln für die Fluoreszenz ( $\Phi_f$ ), ‚Intersystem Crossing‘ ( $\Phi_{\text{ISC}}$ ), ‚Internal Conversion‘ ( $\Phi_{\text{IC}}$ ) und die Übergänge in den LE und CT Zustand ( $\Phi(\text{LE})$  bzw.  $\Phi(\text{CT})$ ). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.



**Abbildung 4.7:** Stationäre Absorption und Fluoreszenz von DMABN und DIABN. Zur Darstellung wurden die Spektren normiert.

**Links:** Für Wellenlängen kleiner  $\approx 350$  nm tritt Absorption auf, die so stark ist, dass sie nicht weiter aufgelöst werden kann. Das Emissionsspektrum zeigt keine qualitativen Ähnlichkeiten mit der CT-Fluoreszenz in Lösung.

**Rechts:** Die stationäre Absorption von DIABN setzt ebenfalls bei  $\approx 350$  nm ein. Nach Anregung bei 300 nm ist im Festkörper noch ein Emissionsspektrum erkennbar, das dem eines Ladungstransferzustandes entspricht. Dieses Spektrum kann auch nach Anregung bei 350 nm und 400 nm beobachtet werden.

che Unterschiede zur CT Emission in Lösung aus Abbildung 4.6 (links). Aufgrund der Form des Emissionsspektrums liegt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um eine Überlagerung von LE und CT Emission handelt. Ebenso ist es möglich, dass der breite Sockel die Phosphoreszenz aus einem längerlebigen Zustand ist. Da keine zeitaufgelösten Emissionsmessungen gemacht wurden ist hierzu keine nähere Aussage möglich. Bei DIABN ist in Abbildung 4.7 (rechts) die Emission der Kristalle mit einem Maximum bei 440 nm erkennbar. Sie ist im Vergleich zu DIABN in Lösung spektral verschoben um etwa 50 nm. Die Anregung bei 350 nm und 400 nm ergibt hiermit qualitativ übereinstimmende Ergebnisse. Somit kann man davon ausgehen, dass die Anregung bei diesen Wellenlängen alle in denselben molekularen Zustand führen.

### 4.3 Zeitaufgelöste UV/VIS Messungen in Lösung

In über 40 Jahren Forschung an DMABN und verschiedenen Derivaten haben die unterschiedlichsten Experimente bereits einen vielfältigen Einblick in die molekular ablaufenden Prozesse gegeben. Während es anfangs zumeist mit Hilfe stationärer und zeitaufgelöster Emissionsspektroskopie darum ging das Phänomen der dualen Fluoreszenz zu beschreiben, sind es in der jüngeren Vergangenheit vermehrt struktursensitive Methoden wie zeitaufgelöste Resonanz Raman- und transiente Infrarot Absorptions-Experimente, die zum Einsatz kommen. Deren Schwerpunkt ist insbesondere die Aufklärung der Molekülstruktur im CT Zustand. Es ist erstaunlich, dass

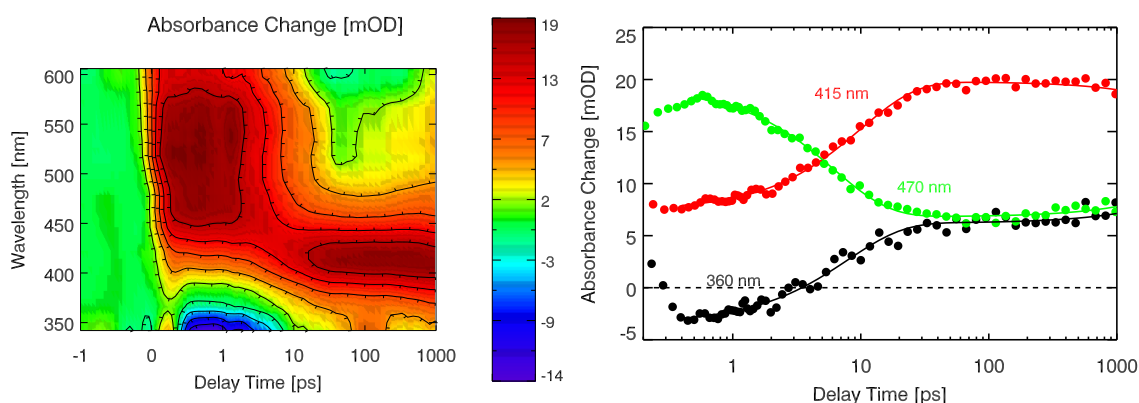
trotz dieser langen Zeit nur wenige Ergebnisse transienter Absorptionsexperimente im sichtbaren Spektralbereich veröffentlicht wurden, obwohl diese weniger aufwändig als beispielsweise Infrarot Abtast-Experimente hoher Zeitaufösung sind. Sie liefern zwar in der Regel keine strukturelle Information, aber der Einblick in die schnellsten ablaufenden Prozesse ist ein wichtiger Beitrag zu den bereits bestehenden Ergebnissen.

Um die bereits veröffentlichten Daten der transienten Absorption zu erweitern, wurden Messungen an DMABN und DIABN jeweils in Ethanol und n-Hexan durchgeführt. Die Ergebnisse dienen als Referenz für die weiteren Untersuchungen an kristallinen Festkörpern. Die Polarisation zwischen Anreg- und Abfrageimpuls wurde bei allen Experimenten in Lösung auf den magischen Winkel von  $54,7^\circ$  eingestellt [93, 45]. Bei einigen der gezeigten Daten konnte ein kleiner Teil des abgetasteten Wellenlängenbereichs nicht zufriedenstellend aufgezeichnet werden. Daher mussten hier einige der aufgezeichneten Kurven aus der Auswertung herausgenommen werden.

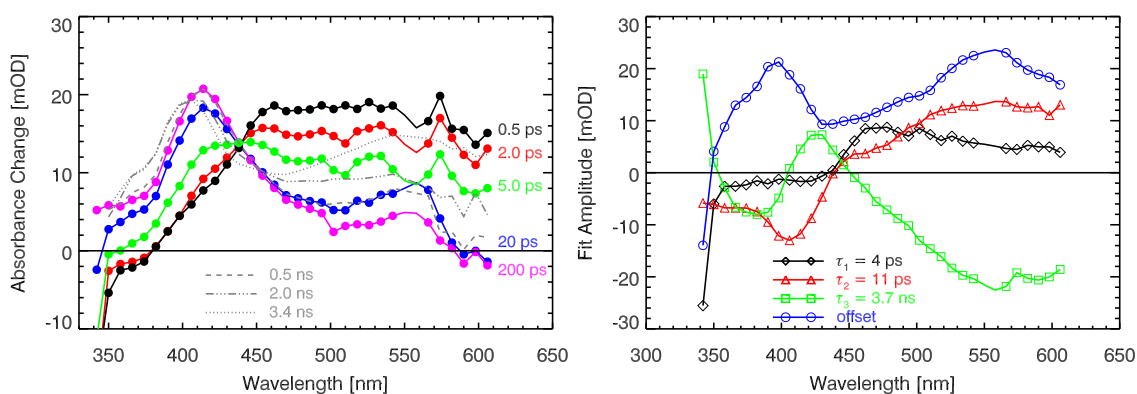
### 4.3.1 Messungen an DMABN

#### Ergebnisse in Ethanol

An DMABN konnten im polaren Lösungsmittel Ethanol im Wellenlängenbereich von 342 nm bis 606 nm transiente Absorptionsmessungen durchgeführt werden (Abbildung 4.8). In diesem Teil des Spektrums liegt keine Grundzustandsabsorption, so dass die einzigen beobachtbaren Signalbeiträge die Absorption in höhere Zustände (Excited State Absorption, ESA) und die stimulierte Emission (SE) sind. Nach Anregung bei 270 nm wird das Mess-Signal bis etwa 0,3 ps durch ein Artefakt mit positiver Absorptionsänderung dominiert. Nach dessen Abklingen verbleibt, wie in Abbildung 4.9 (links) erkennbar, eine Absorptionsänderung, die kleiner 380 nm negativ ist und ansonsten eine Absorptionszunahme aufweist. Man findet von 450 nm



**Abbildung 4.8:** Die transiente Absorptionsänderungen von DMABN in Ethanol zeigen eine deutliche Dynamik, die auf der Zeitskala weniger Picosekunden abläuft. Auch die zu späten Zeiten auftretende Verlagerung der entstandenen Absorptionsbande bei 415 nm auf 400 nm ist in ihren Anfängen noch sichtbar.



**Abbildung 4.9:** Ergebnisse der Messung und Auswertung von DMABN in Ethanol

**Links:** In der Darstellung der transienten Spektren sieht man gut, dass, nachdem die ersten Reaktionen innerhalb weniger Pikosekunden abgeschlossen sind, das Molekül lange Zeit in seinem eingenommenen Zustand verharrt. Es dauert etwa eine Nanosekunde bis weitere Änderungen spektral sichtbar werden.

**Rechts:** Die Modellierung der Ergebnisse mit Hilfe eines Ratenmodells liefert Zeitkonstanten von 4 ps, 11 ps und 3,7 ns mit den gezeigten Amplitudenspektren. Der zusätzliche Offset ist nötig, da zu Ende des sichtbaren Zeitfensters die Reaktionen im Molekül noch nicht abgeschlossen sind.

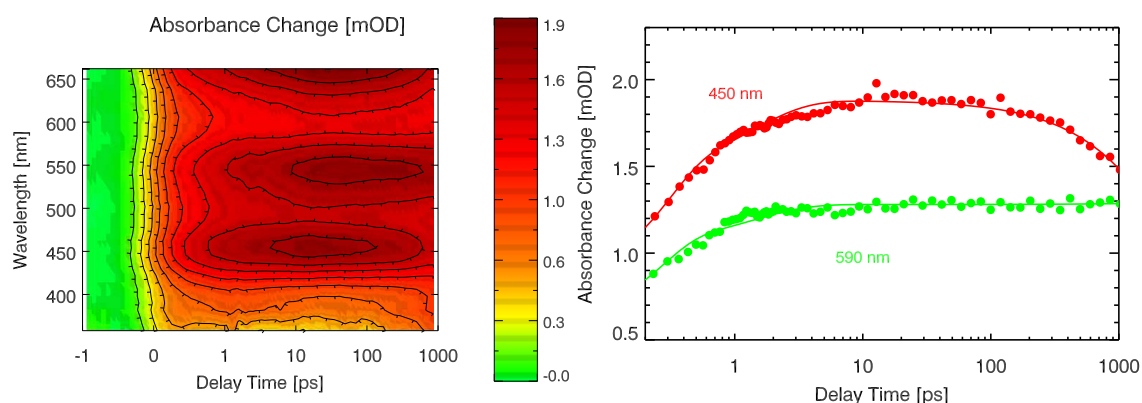
bis etwa 560 nm ein breites Plateau, das zu größeren Wellenlängen hin wieder abfällt.

Innerhalb von 50 ps verschwindet zunächst die negative Absorptionsänderung im nahen UV Spektralbereich und es entsteht eine starke Absorptionsbande mit einem Maximum bei 415 nm. Jenseits eines isosbestischen Punktes bei 440 nm nimmt dabei das Signal stark ab. Dieses Spektrum bleibt dann für einige Zeit nahezu unverändert. Erst 0,5 ns nach der Anregung ist langsam erkennbar, dass sich das Maximum bei 415 nm hypsochrom auf 400 nm verschiebt. Dabei entsteht gleichzeitig eine, diesmal allerdings sehr breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 550 nm. Dieser Prozess ist nicht mehr an den oben erwähnten isosbestischen Punkt gebunden.

Für die Anpassung der Daten an ein Ratenmodell [178] mit globalen Zerfallszeiten und wellenlängenabhängigen Amplituden reichen im Abtastzeitbereich von 0,5 ps bis 3,0 ns drei Zerfallszeiten. Die beste Modellierung ergibt sich für  $\tau_1 = 4$  ps,  $\tau_2 = 11$  ps und  $\tau_3 = 3,7$  ns. Das als ‚Offset‘ bezeichnete Spektrum berücksichtigt die Bildung eines Photoprodukts, das während des experimentell erfassten Zeitbereichs noch nicht zerfallen ist.

Sowohl die Amplitude der 4 ps Zeitkonstante, als auch die der 11 ps Dynamik besitzen einen Nulldurchgang bei etwa 440 nm. Bei kleineren Wellenlängen verzeichnen sie eine Absorptionzunahme. Dort findet man in beiden Amplitudenspektren negative Werte mit einem Minimum der 11 ps Dynamik bei etwa 405 nm. Des Weiteren ist bei etwa 480 nm im Spektrum zu  $\tau_1 = 4$  ps ein breites Maximum zu erkennen.

Das zur Zeitkonstante  $\tau_3 = 3,7$  ns durch die Datenanpassung gewonnene Spektrum zeigt deutlich die schon in den transienten Spektren gemachten Beobachtungen. Kleiner 450 nm ist das typische Signal einer sich scheinbar blau verschiebenden



**Abbildung 4.10:** Bei den transienten Absorptionsmessungen im unpolaren Lösungsmittel n-Hexan zeigen sich nach Anregung bei 270 nm bis in den Nanosekunden Zeitbereich nur kleine spektrale Veränderungen.

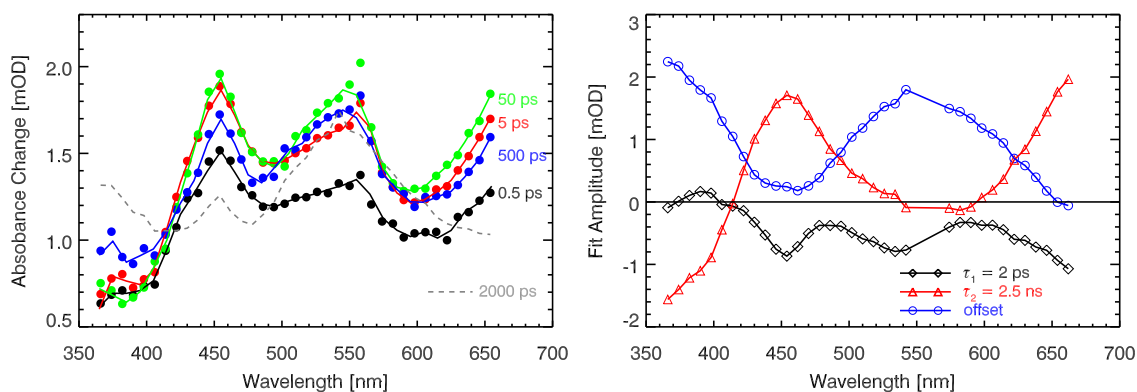
Absorption erkennbar, während längerwellig eine breite Absorptionszunahme angepasst werden kann. Da die ablaufenden Prozesse über den Zeitbereich, der durch die Messung erfasst werden konnte hinaus gehen, ist als weiteres ein so genanntes Offset-Spektrum zur Datenmodellierung nötig. Dieses ist im hier erfassten Spektralbereich positiv mit Maxima bei 445 nm und etwa 550 nm.

### Ergebnisse in n-Hexan

Das Verhalten von DMABN nach Anregung bei 270 nm in unpolarer Lösungsumgebung wurde in n-Hexan (Abbildung 4.10) und zunächst auch in Cyclohexan untersucht. Bei der Trennung zwischen den Signalen des Lösungsmittels und der darin enthaltenen Moleküle muss man im Fall von Cyclohexan beachten, dass es nach Anregung bei 270 nm in Cyclohexan selbst zu einer mehrere Pikosekunden sichtbaren Absorptionsänderung kommt. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine Darstellung dieser Daten verzichtet. Die Messungen in n-Hexan zeigen im Spektralbereich von 358 nm bis 662 nm für DMABN 0,5 ps nach der Anregung der Probe (Abbildung 4.11 (links)) eine Absorptionsänderung, die im kurzwelligen Spektralbereich geringere Änderungen besitzt. Mit dem Maximum bei 450 nm ist es dem 5 ps Spektrum von DMABN in Ethanol sehr ähnlich.

Einige hundert Pikosekunden lang ändert sich qualitativ an diesem Spektrum nur wenig. Erst im Nanosekunden Zeitbereich entwickeln sich bei etwa 375 nm und 550 nm zwei Absorptionsbanden, während gleichzeitig die anfänglich vorhandene Bande bei 450 nm nun zerfällt.

Das Spektrum der 2 ps Dynamik (Abbildung 4.11 (rechts)) ist für Wellenlängen größer 400 nm negativ und weist eine Form auf die dem breitbandigen Anstieg der Absorption in diesem Spektralbereich entspricht. Die 2,5 ns Zeitkonstante trägt im wesentlichen im Spektralbereich <500 nm zur Dynamik bei. Am kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektrums ist bis 410 nm eine Zunahme der Absorptionsänderung auf dieser Zeitskala erkennbar. Die größten Absorptionsabnahmen im Na-



**Abbildung 4.11:** DMABN im unpolaren Lösungsmittel n-Hexan

**Links:** Die transiente Spektren der Absorptionsänderungen von DMABN zeigen die vergleichsweise kleinen Änderungen, die bis einer Nanosekunde durch die Absorption in höhere Zustände verursacht werden. Erst spät verändert sich die qualitative Form der Absorptionsänderung deutlich.

**Rechts:** Die Datenanpassung durch einen globalen Fitalgorithmus führt neben einem Offset für das Produktspektrum zu zwei Zeitkonstanten von 2 ps und 2.5 ns.

nosekunden Zeitbereich sind um 450 nm zu beobachten. Zum Ende des erfassten Zeitbereichs bleibt die dem Offset-Spektrum entsprechende Absorption bestehen. Sie verschwindet am Rand des detektierten Spektralbereichs bei 660 nm und zeigt ansonsten eine starke positive Absorption mit einem Maximum bei 550 nm. Zum UV-Spektralbereich hin nimmt sie stetig zu.

### Diskussion von DMABN in Ethanol und n-Hexan

Das erste transiente Absorptions-Experiment an DMABN stammt aus dem Jahr 1987 [107]. Die Anregung erfolgte dabei bei 266 nm (vierte Harmonische eines Nd:YAG Lasers) mit 25 ps langen Lichtimpulsen. Dort werden die transienten Spektren von 400 nm bis 750 nm in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln verglichen. Als polarstes Lösungsmittel wird Acetonitril, als unpolares, Cyclohexan verwendet. Ferner findet man dort eine Abfolge transienter Spektren zwischen 30 ps und 500 ps von DMABN in 1-Pentanol. Mit einem Absorptionsmaximum bei 450 nm, einer Schulter im Bereich von 550 nm, einem Minimum bei etwa 600 nm und einem weiteren Maximum bei 700 nm stimmt das dort gezeigte transiente 100 ps-Spektrum in Cyclohexan sehr gut mit den in Abbildung 4.11 (links) gezeigten Kurven überein. Ebenso verhält es sich mit den Ergebnissen für Acetonitril im Vergleich zu Ethanol (Abbildung 4.9 (links)). In beiden Lösungsmitteln ist eine Absorptionsbande zu sehen, die etwas über 400 nm liegt, sowie zu längeren Wellenlängen hin ein relativ konstantes niedriges Absorptionsplateau besitzt. Allerdings reicht die Zeitauflösung - auch für das dort gezeigte Experiment in 1-Pentanol - nicht aus um den kompletten Übergang vom LE in den CT Zustand zu beobachten. So ist hier kein weiterer Vergleich die Reaktionsgeschwindigkeit betreffend möglich.

Neuere Ergebnisse stammen von Towrie et al. [88, 101]. In den zitierten Arbeiten wurde DMABN in Hexan und Ethanol bzw. Acetonitril von 440 nm bis 740 nm vermessen. Dabei wurde mit 1 ps langen Lichtimpulsen bei 267 nm (verdreifachte Ti:Sa Fundamentale) angeregt. In Hexan, dem apolaren Lösungsmittel, erkennt man zu den gezeigten Abtastzeiten von 2 ps, 50 ps, 250 ps und 500 ps dieselben Absorptionsbanden wie in [107]. Allerdings nimmt bis 50 ps die Absorption zunächst zu und fällt erst dann wieder ab. In Ethanol zeigt das 3 ps transiente Spektrum einen sehr ähnlichen Verlauf. Es verändert sich aber innerhalb von 50 ps so, dass bei 440 nm eine starke Absorptionsbande entsteht. Nach 500 ps ist ein Anwachsen der Absorption im Bereich von 550 nm erkennbar.

Was den UV Spektralbereich betrifft sind in [108] Ergebnisse von DMABN in Acetonitril dokumentiert, die von ca. 320 nm bis ca. 480 nm mit einem Streak Kamera System aufgenommen wurden. Das früheste gezeigte Spektrum nach 100 ps zeigt Absorptionsbanden bei 400 nm und 320 nm. Nach 5,5 ns sind diese verschwunden, dafür entsteht eine starke Bande bei 370 nm.

Man erkennt, dass die vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Ergebnisse, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zustande kamen, in den Spektral- und Zeitbereichen, die sie mit Ref. [107, 108, 88, 101] teilen, gut übereinstimmen. Sie fügen sich damit in das bisher bestehende Bild der Vorgänge in DMABN nach Photoanregung ein. Durch die bessere Zeitauflösung (Kreuzkorrelationsbreite: 0,2 ps) und die zusammenhängende Messung von -1 ps bis 3,6 ns sind jetzt sowohl schnellste Kinetiken auf der Pikosekunden-Zeitskala, als auch die langsameren Dynamiken aus [100] sichtbar.

Die Ergebnisse führen zu folgender Interpretation, die in Abbildung 4.12 graphisch dargestellt ist. Die Anregung bei 270 nm führt das Molekül in seinen  $S_2$  Zustand [162, 65, 76, 137, 171, 169, 53]. Der CT und der LE Zustand liegen aber auf der  $S_1$  Potentialfläche. Daher muss eine Relaxation in den  $S_1$  stattfinden [162, 117, 137]. Dies ist durch einen konischen Schnitt der beiden Potentialflächen in Form eines Saaumes möglich [53]. Dieser Übergang wurde bereits beobachtet [51], besitzt aber ein Zeitkonstante von  $\approx 68$  fs. Er ist somit bei der gegebenen Zeitauflösung der hier präsentierten Experimente nicht auflösbar. Die transienten Spektren (Abbildung 4.9 und 4.11) zeigen 0,5 ps nach der Anregung unabhängig vom Lösungsmittel eine weitgehend identische Absorptionsänderung. Da im abgetasteten Spektralbereich  $>340$  nm keine Grundzustandsabsorption liegt (Abbildung 4.6), können alle Signale nur von einer Absorption in höhere Zustände (ESA) oder stimulierter Emission stammen. Das negative Signal oder der nur kleine Signalbeitrag  $<380$  nm wird daher in beiden Fällen einer stimulierten Emission aus dem lokal angeregten Zustand zugeordnet. Die Polarität des Lösungsmittels hat also keinen Einfluss auf die Struktur höher angeregter Zustände im Bereich der Frank-Condon Region, sowie dem initialen Ort auf der  $S_1$  Potentialfläche.

Die transienten Spektren in Ethanol zeigen durch den isosbestischen Punkt bei



440 nm, dass ein einzelner Übergang zwischen zwei Zuständen abläuft. Zunächst verschwindet die LE Emission innerhalb von 5 ps und wie man aus den Fitamplituden ablesen kann, baut sich mit 11 ps die Absorptionsbande bei 415 nm auf. In der Literatur ist das Spektrum des Benzonitril Anions gegeben [22], das bei 410 nm ein Maximum besitzt. Zieht man dies als Referenz für den CT Zustand in DMABN heran, heißt das, dass sich die Ladungstrennung biphasisch mit Zeitkonstanten von 4 ps und 11 ps vollzieht. In Tabelle 4.7 sind einige Ergebnisse aus der Literatur für diesen Vorgang aufgeführt. Weitere Veränderungen im Signal der transienten Absorption sieht man erst nach 0,5 ns. Was auf den ersten Blick wie eine Verschiebung der 415 nm Bande mit mit einer Zeitkonstante von 3,7 ns aussieht, ist bei genauerer Betrachtung das Verschwinden dieser Bande und das zeitgleiche Auftauchen einer Absorption bei etwa 370 nm. Diese ist in der transienten Spektren zu späten Verzögerungszeiten schon als Schulter erkennbar. Der Ursprung dieser Bande ist eine  $T_1 \rightarrow T_n$  Absorption [161, 80, 20]. Dieser Übergang  $S_1 \rightarrow T_1$  ist nach den maximal beobachteten 3,6 ns noch nicht abgeschlossen [108]. Die durch den Anpassungsalgorithmus gefundene Zeitkonstante  $\tau_3$  fügt sich sehr gut in das bisherige Bild von DMABN in polaren Lösungsmitteln ein, wie man beim Vergleich mit den Werten in den Tabellen 4.7 und 4.6 feststellt.

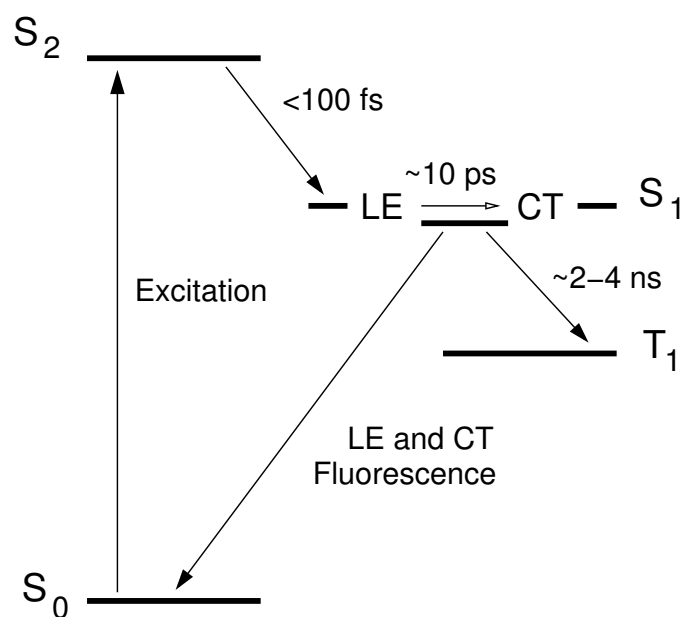
Lösungsmittel	DMABN			Offset
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	
Ethanol	4 ps	11 ps	3,7 ns	Offset
n-Hexan	2 ps	2,5 ns		Offset

**Tabelle 4.6:** Ein Anpassungsalgorithmus findet, basierend auf einem Modell mit exponentiellen Zerfällen mehrere Zeitkonstanten in den aufgenommenen Daten. Hier sind die Ergebnisse für DMABN im polaren Lösungsmittel Ethanol und im apolaren Lösungsmittel n-Hexan angegeben.

Der größte Teil der Untersuchungen zum Verhalten von DMABN nach Photoanregung konzentriert sich auf eine detaillierte Analyse der dynamischen Abläufe in polaren Lösungsmitteln. In unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan sind nur wenige Ergebnisse veröffentlicht. Meist handelt es sich dabei um zeitaufgelöste Fluoreszenz-Experimente. Diese scheinen zu belegen, dass der LE Zustand ein Vor- oder Zwischenprodukte auf dem Weg in den CT Zustand ist, da die Abklingzeit aus dem LE Zustand sehr gut den Anklingen der Fluoreszenzemission des ladungstrennten Moleküls entsprechen. Was transiente Absorption im sichtbaren Spektralbereich betrifft, widmet sich nur Ref. [88] Untersuchungen in unpolaren Lösungsmitteln. Die zentrale Aussage, die dort gemacht wird, ist die (umgekehrte) Bildung des LE aus dem ICT, also ein Gleichgewicht zwischen beiden Zuständen, was auch in [134, 92] herausgearbeitet wird. In den zuvor gezeigten Ergebnissen dieser Arbeit ist ein solches Verhalten in unpolaren Lösungsmitteln nicht nachweisbar gewesen.

Lösungsmittel	T [K]	$\lambda_{exc}$ [nm]	$\lambda_{fl}$ [nm]	Anstiegszeiten	Zerfallszeiten	Ref.
Propanol	293	264	350	-	19±3 ps, 2,3±0,2 ns	[162]
Methanol	293	266	350	-	<10 ps	[70]
1-Propanol			>520	<10 ps	1,4 ns	
1-Pentanol			350	-	10 ps, 50 ps	
1-Hexanol			>520	10 ps, 50 ps	3,15 ns	
1-Decanol			350	-	10 ps, 80 ps	
Acetonitril			>520	10 ps, 85 ps	3,6 ns	
			350	-	15 ps, 105 ps	
			>520	10 ps, 110 ps	3,4 ns	
			350	-	70 ps, 400 ps	
			>520	60 ps, 400 ps	3,7 ns	
			350	-	<10 ps	
			>520	<10 ps	3,7 ns	
Cyclohexan + 0,4 M Ethanol	k.A.	293	340	-	1,1-1,4 ns, 2,6-3,3 ns	[74]
Cyclohexan + 0,8 M Ethanol	k.A.	293	340	1,5 ns	3,5 ns	
Methylcyclohexan- Isopentan-Gemisch (1:4)	293	300	347	-	0,7-0,9 ns, 2,5-2,9 ns	
Diethylether	293	296	380	-	3,3 ns	
Acetonitril			LE	-	2,18 ns	[122]
versch. Ethanol- Hexan-Gemische	k.A.	k.A.	350	25 ps	25 ps, 3,28 ns	[169]
n-Hexadecan	298	276	460	-	3,28 ns	
2-Methylpentan		und		-	16 ps, 257 ps, 3,42 ns	
n-Hexan	298	298		-	0,5-1,0 ns	[91]
Cyclopentan	298	297	LE	-	3,5 ns	
-				-	3,43 ns	[31]
				-	3,42 ns	
				-	3,45 ns	
				-	3,26 ns	
				-	4,25 ns	[28]

**Tabelle 4.7:** Ergebnisse verschiedener Arbeiten zu Zerfalls- und Entstehungszeiten der Emissionsbanden von DMABN. Aufgeführt sind nur Messungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Wenn zwei Zeitkonstanten für einen Vorgang angegeben werden, folgen diese aus einer biexponentiellen Anpassung der Daten. Im direkten Vergleich mit 4.6 erkennt man die gute Übereinstimmung dieser Literatur Werte mit den Ergebnissen der transienten Absorption dieser Arbeit.



**Abbildung 4.12:** Nach Anregung in den  $S_2$  Zustand erfolgt ein schneller Wechsel auf die  $S_1$  Potentialfläche. Dort etabliert sich, abhängig von den Lösungsmiteleigenschaften, der LE oder der CT Zustand. Anschließend kommt es mit hoher Quantenausbeute zum Wechsel in den untersten Triplett Zustand  $T_1$ . Die Einnahme des Grundzustand ist in den Messungen nicht sichtbar, da er spektral außerhalb des detektierten Bereichs liegt.

Wie bereits weiter oben festgestellt wurde, liegt in DMABN in beiden Lösungsmitteln unmittelbar nach der Relaxation auf die  $S_1$  Potentialfläche der gleiche Zustand vor. Erst hier trennen sich die Reaktionswege. Während in Ethanol auf der Zeitskala einiger Pikosekunden der Übergang in den CT Zustand beobachtet werden kann, wird der initial besetzte Zustand im apolaren n-Hexan mit einer Zeitkonstante von wenigen Pikosekunden noch verstärkt. Ein Anwachsen des Signals in polaren Lösungsmitteln innerhalb der ersten 50 ps, das [88] als vorübergehende Einnahme des CT Zustands deutet, ist nicht erkennbar. Am kurzwelligen Rand des erfassten Spektralbereiches ist das absolute Signal vergleichsweise gering. Es ist möglich, dass sich hier die Absorption in höhere Zustände und stimulierte Emission aus dem LE Zustand überlagern und gegenseitig auslöschen. Im Rahmen der Zeitauflösung des Experiments ist der lokal angeregte Zustand von Anfang an besetzt und wird noch zusätzlich bevölkert.

Die Fitamplitude der weiteren gefundenen Zeit  $\tau_2 = 2,5$  ns enthält das Anwachsen von Banden um 550 nm und kleiner 410 nm. Ein solches Spektrum wurde schon bei den Reaktionen in Ethanol dem Übergang vom  $T_1$  in den  $T_n$  Zustand zugeschrieben. Somit ist ein solches ISC auch in unpolaren Lösungsmitteln möglich. Alle im Rahmen der Datenanpassung ermittelten Zeitkonstanten sind in Tabelle 4.6 nochmals aufgelistet.

### 4.3.2 Messungen an DIABN

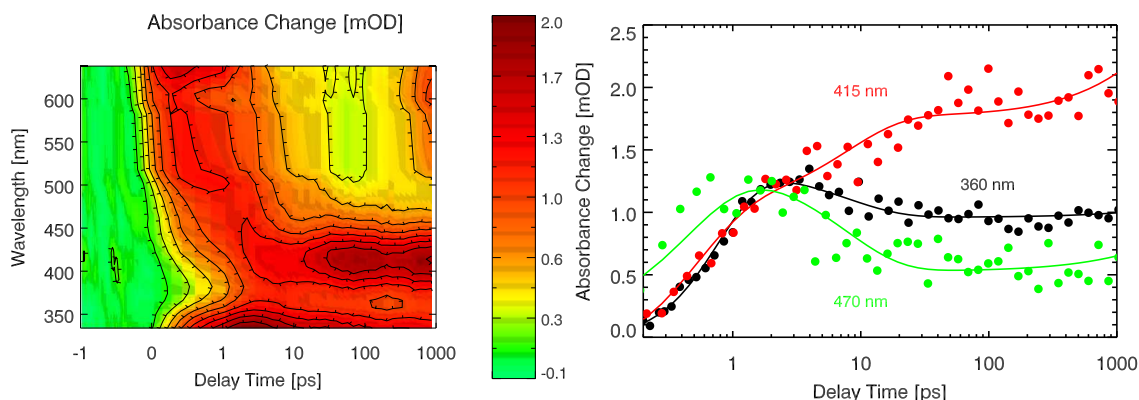
#### Ergebnisse

Im Spektralbereich von 342 nm bis 640 nm sind für DIABN in Ethanol als Signalbeiträge zur transienten Absorption nur ESA und SE zu erwarten. Nach der Anregung bei 270 nm ist eine Zunahme der Absorption nicht im gesamten Spektralbereich, der abgetastet werden konnte, erkennbar. Besonders um 390 nm ist ein verzögerter Anstieg zu sehen (Abbildung 4.13).

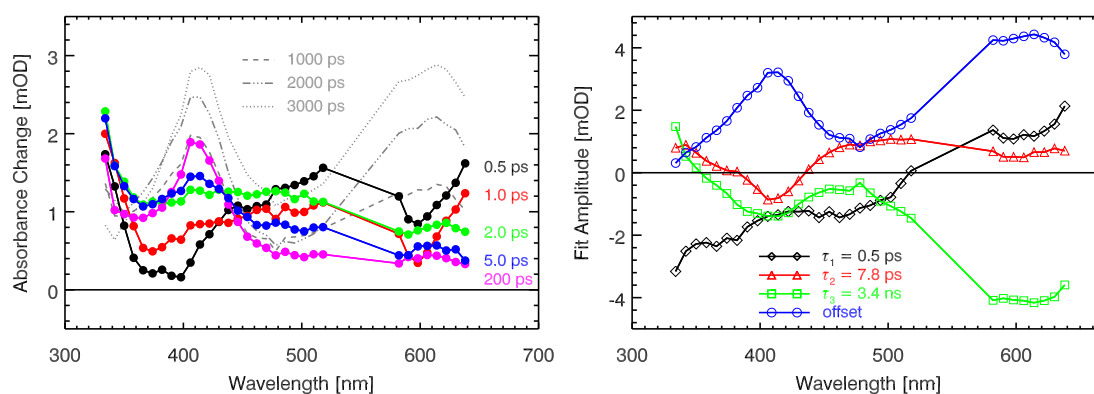
Mit der Zunahme der Absorption auf einer Zeitskala von wenigen Pikosekunden in diesem Spektralbereich zerfällt in den restlichen Spektralbereichen die anfängliche ESA. Nach etwa 10 ps bildet sich bei um 410 nm ein Maximum der transienten Absorption. Dieses bleibt bis in den Nanosekunden Zeitbereich konstant und gewinnt erst dann wieder deutlich an Stärke. Zugleich ist um 610 nm nach etwa 1 ns das Anwachsen einer breiten Absorptionsbande zu beobachten.

Die globale Anpassung der Daten führt bei Verwendung von drei Zeitkonstanten und einem zusätzlichen Endprodukt („Offset Spektrum“) für zu einer guten Übereinstimmung mit den Messdaten. Zu den in Abbildung 4.14 gezeigten Amplitudenspektren gehören Zerfallszeiten  $\tau_1 = 0,5$  ps,  $\tau_2 = 7,8$  ps und  $\tau_3 = 3,4$  ns, wobei die absolute Größe der Nanosekundenkinetik aufgrund der wenigen Messpunkte und der Datenqualität noch einigen Spielraum besitzt. Zur Beschreibung ist eine Dynamik auf dieser Skala aber absolut unerlässlich.

Das zu  $\tau_1 = 0,5$  ps gehörende Fitamplituden-Spektrum besitzt einen Nulldurchgang bei etwa 500 nm. Zwischen 400 nm und 500 nm findet man ein breites Plateau. Für kleinere Wellenlängen ist die Fit-Amplitude nochmals deutlich negativer. Der negative Anteil von 388 nm bis 434 nm des Amplitudenspektrums der 7,8 ps Dynamik entspricht der bereits vorher erwähnten Zunahme der Absorption um 410 nm. Im restlichen detektierten Spektralbereich findet mit dieser Zeitkonstante der Zerfall einer Absorption statt.



**Abbildung 4.13:** Die Ergebnisse der transienten Absorption an DIABN in Ethanol zeigen deutlich eine Dynamik im Pikosekundenbereich, die man der Einnahme des CT Zustandes zuordnen kann. Einzelheiten dazu werden im Text erläutert.



**Abbildung 4.14:** Transiente Absorption von DIABN in Ethanol

**Links:** In den Zeitschnitten der Absorptionsänderungen von DIABN in Ethanol ist deutlich erkennbar, wie nach den ersten Reaktionen im sub-10 ps Zeitbereich der erreichte Zustand lange Zeit stabil ist. Nach etwa einer Nanosekunde ist von dort aus ein weiterer Übergang sichtbar.

**Rechts:** Die beste Nachbildung der Daten mit einem zugrunde gelegten Ratenmodell ergibt vier Zeitkonstanten. Dabei ergeben sich die dargestellten Spektren von  $\tau_1 = 0,5$  ps,  $\tau_2 = 7,8$  ps und  $\tau_3 = 3,4$  ns. Das als Offset bezeichnete Spektrum enthält die Absorption des Photoprodukts nach 3,7 ns.

Das Amplituden-Spektrum der Nanosekunden-Zeitkonstante  $\tau_3$  besitzt Minima bei 410 nm und 610 nm. Im Spektralbereich von 360 nm bis 640 nm findet der Anpassungsalgorithmus eine Absorptions-Zunahme auf dieser Zeitskala. Sein Beitrag zur gesamten Kinetik ist im Vergleich mit den anderen auftretenden Dynamiken in weiten Bereichen dominierend. Das Endprodukt, in Abb. 4.14 durch das „Offset Spektrum“ beschrieben, hat ein positives Amplituden-Spektrum. Man findet Maxima bei 410 nm und 610 nm. Im unpolaren Lösungsmittel n-Hexan ergibt sich ein ähnliches Bild der Vorgänge. Die entsprechenden Daten sind im Anhang B zu dieser Arbeit zu finden.

## Diskussion

Verglichen mit DMABN ist die Forschung an DIABN noch relativ jung. Daher wird es bisher nur in wenigen Veröffentlichungen behandelt. Aus zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen von Zachariasse und Mitarbeitern [27] lässt sich ablesen, dass DIABN in n-Hexan in ca. 2,7 ps seinen CT Zustand einnimmt, der mit einer Zeitkonstante von 0,9 ns und hoher Quantenausbeute ( $\Phi=0,94$ ) in den Triplett Zustand zerfällt. Referenz [89] enthält einen Vergleich transienter Absorptionsspektren verschiedener Aminobenzonitrile bei einer Verzögerungszeit von 50 ps. Aus deren Ähnlichkeit wird dort geschlossen, dass alle Derivate den gleichen Zustand und insbesondere auch die gleiche Struktur einnehmen.

Vergleicht man in den Abbildungen 4.9 und 4.14 die Amplitudenspektren von DMABN und DIABN in Ethanol, sieht man sofort die in vielerlei Hinsicht gute qua-

litative Übereinstimmung der beiden. Die Tatsache, dass die absoluten Signalhöhen so verschieden sind, ist auf unterschiedliche Anregungsdichten zurückzuführen. Der auffälligste Unterschied ist, dass nun an der spektralen Position der LE Emission kein negatives Signal der Absorptionsänderung zu sehen ist. Dies deutet darauf hin, dass dieser Zustand nicht mehr eingenommen wird. Stattdessen erfolgt mit  $\tau_1=0,5$  ps und  $\tau_2=7,8$  ps ein Übergang in den CT Zustand. Dies kann man wieder daraus schließen, dass mit 7,8 ps bei etwa 410 nm eine Absorption entsteht, die dem Benzonitril Anion entspricht [22]. Die Experimente aus Ref. [27] konnten diese Dynamik nicht weiter trennen. Die Besetzung des CT Zustands scheint aufgrund der geringeren Elektronenaffinität des Diisopropyl-Donors im Vergleich zum Dimethyl nun beschleunigt zu sein.

Die dritte Dynamik, die sich aus der Datenanpassung ergibt, beschreibt Vorgänge, die sich auf einer Zeitskala von mehreren Nanosekunden abspielen. Die Zeitkonstante  $\tau_3$  wird im Fall von DIABN mit 3,4 ns bestimmt, was nur unwesentlich langsamer als 3,7 ns im Fall von DMABN ist. Mit dieser Zeit besetzen beide Moleküle einen Triplett Zustand. Im direkten Vergleich der  $\tau_3$ -Amplitude in den Abbildungen 4.9 und 4.14 erkennt man die Ähnlichkeiten der Amplituden-Spektren. Die Ergebnisse von [27] stützen diese These. Allerdings ist das Spektrum der  $T_1 \rightarrow T_n$  Absorption von DIABN um etwa 50 nm bathochrom verschoben. Eine vorherige Emission aus dem CT ist wie schon bei DMABN wegen der starken ESA nicht auszumachen. Im übereinstimmenden Offset-Spektrum sieht man, dass in beiden Molekülen nach 3,6 ns ein vergleichbarer Zustand vorliegt. In Tabelle 4.8 sind die im Rahmen der Datenmodellierung ermittelten Zeitkonstanten sowohl für diskutierten Ergebnisse in Ethanol und in n-Hexan (s. Anhang B), sowie die Resultate aus Ref. [27] angegeben.

DIABN				
Lösungsmittel	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	
Ethanol	0,5 ps	7,8 ps	3,4 ns	Offset
n-Hexan	4,5 ps	1 ns	-	Offset
n-Hexan [27]	3 ps	940 ps <sup>a</sup>	3,4 ns <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> Amplitudenverhältnis  $A(\tau_1)/A(\tau_1) > 430$

<sup>b</sup> Zerfallszeit für DMABN

**Tabelle 4.8:** DIABN zeigt in polaren und apolaren Lösungsmitteln einen intramolekularen Ladungstransfer auf der Zeitskala weniger Pikosekunden. Von diesem Zustand lebt einige Nanosekunden bevor von dort aus ein Übergang in einen Triplett Zustand erfolgt.

## Zusammenfassung

Im diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Verhaltens von DMABN und DIABN in Lösung kurz zusammengefasst, bevor im Anschluss daran die Resultate der transienten Absorption an kristallinen Proben präsentiert und diskutiert werden.

Die Anregung bei 270 nm führt in den  $S_2$ -Zustand. Von dort aus erfolgt durch einen konischen Schnitt ein ultraschneller Übergang auf die  $S_1$ -Potentialfläche [51]. Die hier zugänglichen Minima werden als lokal angeregter (LE) Zustand und Ladungstransfer-Zustand (CT) unterschieden. Die Wechselwirkung mit der Lösungsumgebung und die Donor-Akzeptor-Stärke der Diisopropyl/Dimethyl-Cyano-Gruppe führen in den einzelnen Fällen zu einer leicht veränderten Lage der CT und LE Zustände und der Barriere dazwischen. Dementsprechend ist von diesem Punkt an unter Umständen ein unterschiedliches Verhalten zu beobachten.

Die Zeitauflösung der meisten Experimente reicht nicht aus um den eben beschriebenen schnellen Wechsel der Potentialflächen  $S_2 \rightarrow S_1$  sichtbar zu machen. So kommt es, dass in der Regel die „sofortige“ Einnahme des LE Zustandes beobachtet wird, aus dem heraus innerhalb einiger Pikosekunden ein Wechsel in den CT Zustand erfolgen kann [162, 70]. DMABN ist der CT Zustand nur in polaren Lösungsmitteln zugänglich, bei DIABN ist dieses Verhalten unabhängig davon. Die Fluoreszenzlebensdauer des CT und des LE Zustands beträgt einige Nanosekunden. Ein alternativer Reaktionskanal führt nicht in den Grundzustand, sondern in den ersten angeregten Triplett Zustand  $T_1$  [61].

Es werden verschiedene Reaktions-Modelle diskutiert, die den Wechsel von LE in den CT Zustand mit einer molekularen Bewegung in Verbindung bringen. Die Ergebnisse zeitaufgelöster IR- und Raman-Experimente unterstützen dabei die These des TICT [61, 86, 87]. Bei diesem Modell aus den 1970er Jahren von Grabowski soll der ladungstrennte Zustand durch eine Verdrehung der Dimethyl-Gruppe bzw. Isopropyl-Gruppe relativ zur Ebene des Phenyl-Rings stabilisiert werden [57]. Ebenso existieren aber auch Argumente für einen planaren intramolekularen Ladungstransfer (PICT). In jüngeren theoretischen Arbeiten wird das Verhalten in Gasphase im Hinblick auf diese beiden Modelle analysiert [137, 53]. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass im Verlauf der Reaktion beide Strukturen (vorübergehend) eingenommen werden können.

## 4.4 Zeitaufgelöste UV/VIS Messungen im kristallinen Festkörper

Die Versuche zur zeitaufgelösten Röntgenbeugung, die in 4.5 beschrieben werden, sind in vielerlei Hinsicht wissenschaftliches Neuland. Es müssen nicht nur die experimentellen Aufbauten entwickelt, sondern auch die gewonnenen Daten interpretiert werden. Daher ist es ratsam bereits im Vorfeld eine Auswahl der zu untersuchenden Proben zu machen. So verhindert man einerseits unnötige Messungen, andererseits sind für die Interpretation dann mehr Informationen verfügbar. Des Weiteren können so die besten Rahmenparameter für das spätere Experiment herausgearbeitet werden.

Die zeitaufgelösten transienten Absorptionsmessungen sind unter eben diesen

Gesichtspunkten zu sehen. Sie sollen vor allem ermitteln unter welchen Voraussetzungen die zu beobachtenden Prozesse ablaufen, wie schnell diese sind und als wie haltbar sich die Proben unter den experimentellen Bedingungen erweisen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Experimenten mit unterschiedlicher Anregungswellenlänge unternommen. Die Absorption und die Zerstörschwelle des Kristalls geben dabei die Grenzen vor.

### 4.4.1 Anregung bei 270 nm

#### Ergebnisse

Ausgehend von den in Kapitel 4.3 gezeigten und diskutierten Messungen in Lösung wurden zunächst transiente Absorptionsexperimente mit einer Wellenlänge von 270 nm des Anregimpulses durchgeführt. Dieser besaß typischerweise eine Energie von 500 nJ und wurde mit einem Bündeldurchmesser von  $\approx 150 \mu\text{m}$  auf die Kristalle fokussiert. Eine grobe Abschätzung der Eindringtiefe der Anregimpulse ergibt Werte von weniger als  $0,2 \mu\text{m}$  (Abschnitt 4.2.3).

Im abgetasteten Spektralbereich von 380 nm bis 660 nm ergibt sich für DMABN mit der Anregung eine sofortige Absorptionzunahme, die zwar bei 450 nm ein Maximum besitzt und zu größeren Wellenlängen hin ebenfalls stärker wird, aber sonst keinerlei Struktur aufweist (Abbildung 4.15). Die Größe des Signals zeigt in verschiedenen Messreihen keine Abhängigkeit von der relativen Orientierung zwischen Kristall und Polarisation des anregenden Lichtimpulses. Der sich anschließende Zerfall dieser ESA dauert bis über den maximal detektierten Zeitpunkt von 1 ns an und besitzt keinerlei Ähnlichkeit mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.3. Eine globale Anpassung durch ein Ratenmodell mit wenigen Zeitkonstanten ist nicht möglich.

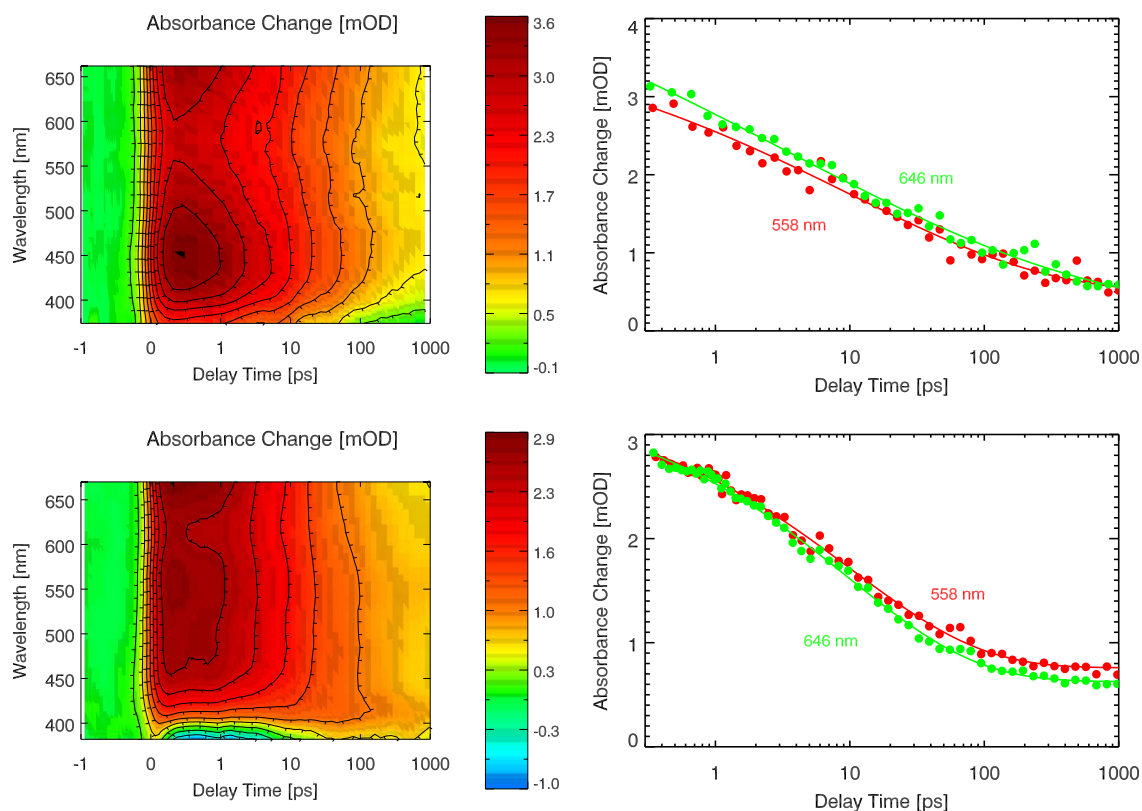
DIABN zeigt unter diesen Bedingungen ein Absorptionsverhalten, das in markanten Eigenschaften mit dem von DMABN übereinstimmt. Im Spektralbereich größer 400 nm ist nur eine strukturlose Absorptionzunahme mit der Anregung zu beobachten. Unterhalb dieses Wellenlängenbereichs erkennt man allerdings einen negativen Signalbeitrag, der auf einer Zeitskala von etwa 10 ps verschwindet. Nach dem Zerfall der anfänglichen Signale bleibt nach 3,6 ns eine Absorptionsbande bei 410 nm und eine spektral breite ESA bestehen.

#### Folgerungen

Eine Messung an Naphthalin bietet eine Möglichkeit zum Vergleich (Abb. 4.16). Dieses Molekül besitzt ein ähnliches Absorptionsspektrum wie DMABN und DIABN, zeigt aber nach Anregung bei 270 nm in Lösung ein völlig anderes Verhalten. Nach der Anregung erfolgt ein schneller Wechsel in einen langlebigen Zustand, der über den detektierbaren Zeitbereich hinaus nicht zerfällt.

Unter identischen experimentellen Bedingungen wie die Kristalle aus DMABN und DIABN wurden Messungen an kristallinen, ebenfalls aus einer Sublimationszucht





**Abbildung 4.15:** DMABN und DIABN nach Anregung bei 270 nm. In beiden Experimenten zeigt sich ein Verhalten, dass nicht zu den Ergebnissen in polarer oder apolarer Lösungsumgebung passt.

**Oben:** Die transienten Absorptionsexperimente an DMABN Kristalle nach Anregung bei 270 nm zeigen keine spektrale Signatur, die aus den Messungen in Lösung schon bekannt wäre. Das einzig sichtbare Signal ist eine Absorption in höhere Zustände, deren Zerfall nicht exponentiell abläuft.

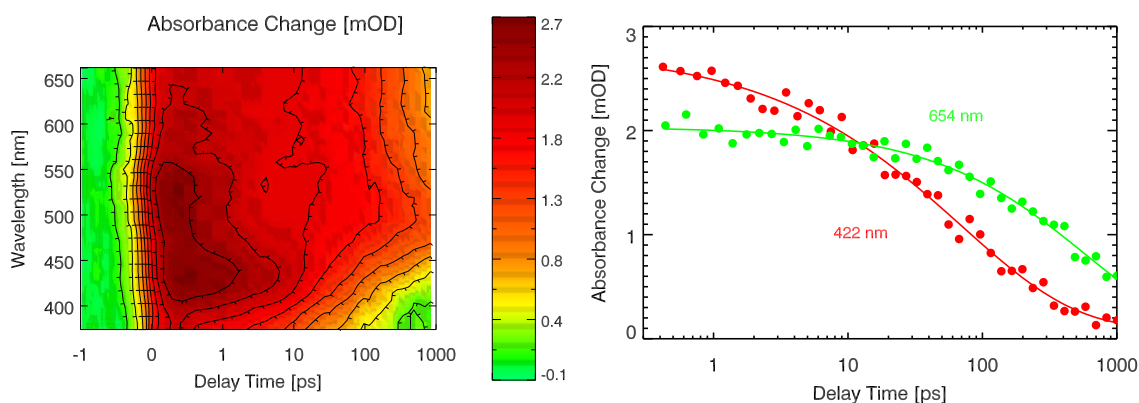
**Unten:** Anders als bei DMABN zeigt sich bei DIABN eine Emission im kurzwelligen Teil des aufgenommenen Spektralbereichs. Diese stimulierte Emission verschwindet auf einer Zeitskala von etwa 10 ps, kann aber nicht eindeutig dem CT oder dem LE Zustand zugeordnet werden.

stammenden, Proben aus Naphthalin durchgeführt. Die resultierende transiente Absorption weicht deutlich vom Verhalten in Lösung ab. Sie ist nun gekennzeichnet durch einen spektral breiten, in seiner Form eher unspezifischen Zerfall einer instantanen Absorptionzunahme. Dieser Zerfall ist den Ergebnissen von DMABN und DIABN sehr ähnlich. Sein zeitliches Verhalten ist ebenso nicht durch ein Ratenmodell anzupassen. Aufgrund dieser Übereinstimmungen liegt der Schluss nahe, dass die Ursache für dieses Verhalten nicht bei den Molekülen selbst zu suchen ist. Vielmehr scheint die dichte Packung in der Kristallstruktur dafür verantwortlich zu sein.

Der genaue Ursprung dieser Ergebnisse sind speziell für DMABN und DIABN in der Literatur bisher nicht diskutiert. Eine Reihe von Veröffentlichungen behandelt

transiente Absorption an molekularen Kristallen aus beispielsweise Pyren und dünnen Polymer-Schichten [168, 133, 35, 13, 60]. Typischerweise werden dabei ebenfalls nicht exponentielle Absorptionszerfälle beobachtet, die abhängig vom molekularen System Exzitonen und Exziton-Annihilation [23, 140] oder Excimer Bildung zugeschrieben werden. Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie an molekularen Festkörpern ist auch aktuell noch Gegenstand der Forschung [155]. Für die weitergehende Analyse der Prozesse an kristallinem DMABN und DIABN sind zusätzliche Untersuchungen nötig.

Mit den vorhandenen Ergebnissen lässt sich feststellen, dass die Einnahme eines CT Zustandes unter den experimentellen Bedingungen des vorhergehenden Abschnitts nicht eindeutig sichtbar ist. Eine spektrale Signatur molekularen Ursprungs die ein solches Verhalten untermauern würde ist nicht sicher auszumachen. Die Verwendung anderer Anregewellenlängen soll Bedingungen schaffen, bei denen eine weiterhin gleich bleibend hohe Anzahl von Molekülen angeregt wird, die sich dann aber homogener über das gesamte Kristallvolumen verteilen. Ferner wird nach (eindeutigen) Beiträgen eines molekularen Signals in den Messungen der transienten Absorption gesucht.

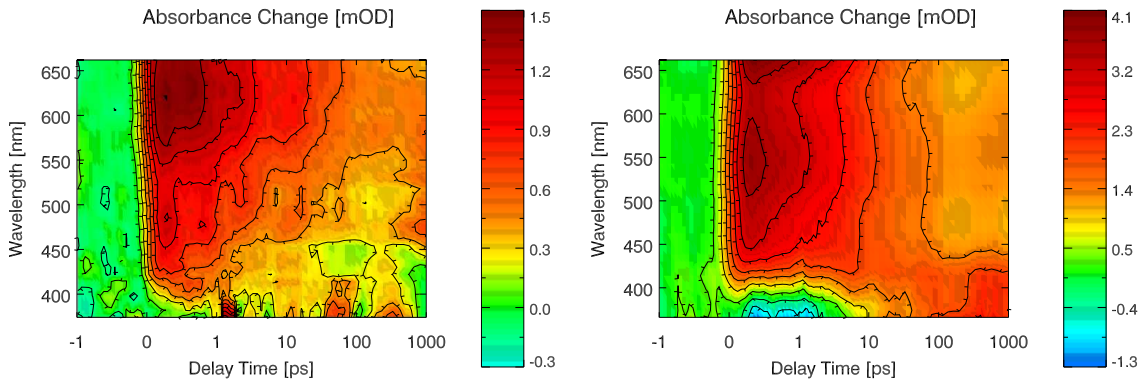


**Abbildung 4.16:** Eine Vergleichsmessung an Kristallen aus Naphthalin zeigt ähnliche spektrale Zerfälle. In Lösung lässt sich eine mehrere Nanosekunden existierende Absorptionzunahme nachweisen.

### 4.4.2 Anregung bei 350 nm

#### Ergebnisse

Die stationären Absorptionsspektren von DMABN und DIABN zeigen eine Absorptionskante bei  $\approx 350$  nm. Die Verwendung von Anregimpulsen dieser Wellenlänge, einer Pulsdauer von etwa 0,2 ps und einer Energie von 200 nJ ergibt die in den Abbildungen 4.17 gezeigten Ergebnisse. In beiden Fällen konnte ein Wellenlängenbereich von 370 nm bis 662 nm abgetastet werden, wobei das dominierende Signal die schon zuvor beobachtete breite, spektral eher unspezifische ESA ist, deren Zerfall nach 3 ns noch nicht abgeschlossen ist. Zusätzlich ist im Spektralbereich kleiner etwa



**Abbildung 4.17:** Transiente Absorptionsmessungen an Kristallen bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm. Der Zeitverlauf einiger Transienten ist in Abb. 4.18 gegeben.

**Links:** Nach Anregung in der Absorptionskante bei 350 nm ist in der transienten Absorption von DMABN im Wellenlängenbereich kleiner 400 nm erkennbar, dass der breiten Absorptionzunahme ein zweites Signal überlagert ist. Ansonsten wird der abgetastete Spektralbereich von einer ESA beherrscht.

**Rechts:** In DIABN hat die Anregung bei 350 nm insbesondere eine stimulierte Emission zur Folge, die unterhalb 400 nm die ESA während der ersten 10 ps überlagert.

400 nm erkennbar, dass der Absorptionzunahme ein zweites Signal überlagert ist. Für DIABN ist dieser Beitrag bis etwa 10 ps so stark, dass insgesamt eine negative Absorptionsänderung resultiert.

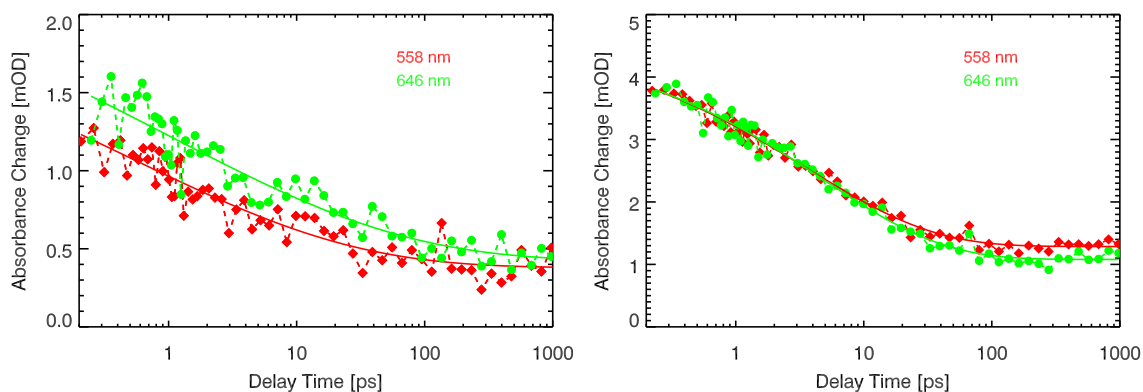
### Folgerungen

Auch in diesem Fall ist eine globale Anpassung der Daten mit rein exponentiellen Zerfällen nicht erfolgreich. Es zeigt sich aber, dass bei beliebig ausgewählten Wellenlängen die Modellierung der Absorptionsabnahmen mit einer Funktion der Form

$$A = A_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] + A^*$$

jeweils sehr gut Ergebnisse hat. In der folgenden Tabelle sind exemplarisch die herausgearbeiteten Parametersätze für jeweils zwei abgetastete Wellenlängen zusammengefasst. Die sich daraus ergebenden Kurven sind zusammen mit den Ergebnissen der Experimente in Abbildung 4.18 wiedergegeben.

$\lambda_{\text{Probe}}$	DMABN		DIABN	
	558 nm	646 nm	558 nm	646 nm
$A_0$ [mOD]	1,90	2,20	3,40	3,49
$\beta$	0,24	0,22	0,43	0,45
$\tau$ [ps]	0,51	0,97	3,61	4,78
$A^*$ [mOD]	0,38	0,42	1,29	1,08



**Abbildung 4.18:** Exemplarische Datenanpassung der Messergebnisse bei einigen Wellenlängen nach Anregung bei 350 nm. Zur Anpassung der Daten wird eine gestreckte Exponentialfunktion verwendet.

**Links:** Die zur Modellierung benutzte Funktion kann den Verlauf der Absorption für DMABN gut wiedergeben. Die Datenqualität würde aber auch eine Anpassung der Daten dem Potenzgesetz folgend erlauben.

**Rechts:** Für DIABN lässt die gute Qualität der Daten kaum eine andere Möglichkeit offen die Ergebnisse anzupassen. Zerfälle in Form eines Ratenmodells oder eines Potenzgesetzes sind nicht in der Lage den Absorptionsverlauf geeignet nachzuzeichnen.

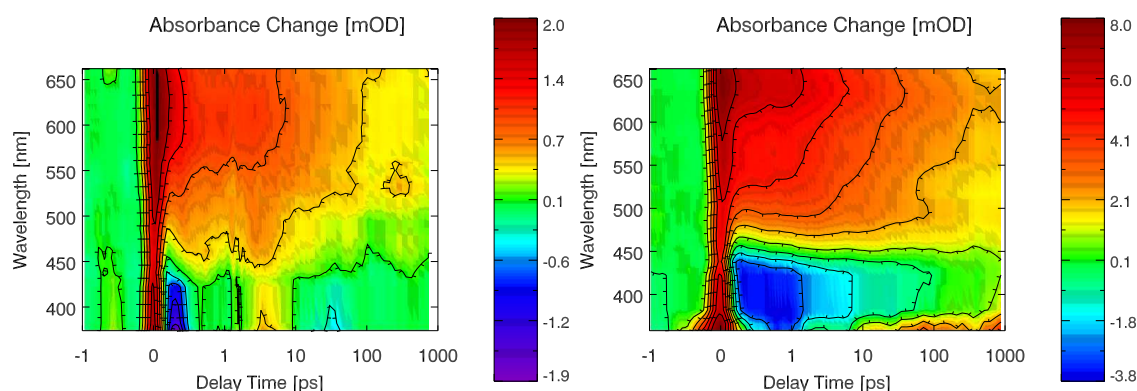
Die Erweiterung der Exponentialfunktion um den Faktor  $\beta$  beschreibt einen Signalarückgang, der als gestreckte Exponentialfunktion (stretched exponential) oder Kohlrausch-Williams-Watts Zerfall [81, 167] in der Literatur geführt wird. Diese Form der Datenanpassung ist in polymeren und glasartigen Festkörpern eine übliche Vorgehensweise, der das Modell eines ‚random walk‘ zugrunde liegt [138, 12]. Dabei könnte man sich im speziellen Fall von DMABN und DIABN vorstellen, dass sich Exzitonen bei ihrer Begegnung im Kristall gegenseitig vernichten. Eine weitergehende Analyse der Daten und weitere Experimente zur Aufklärung dieser Prozesse wären zwar interessant, sind aber nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Zusammenfassend liefern die transienten Absorptionsexperimente mit einer Anregung bei 350 nm als Kernaussage im Hinblick auf die mögliche Einnahme des CT Zustandes lediglich die stimulierte Emission im Spektralbereich von 370 nm bis etwa 410 nm.

### 4.4.3 Anregung bei 400 nm

#### Ergebnisse

Im Absorptionsspektrum der DMABN und DIABN Kristalle erkennt man in Abbildung 4.7 in beiden Fällen einen schwachen Ausläufer oberhalb der Absorptionskante von 350 nm. Die nahe liegende Weiterführung der zuvor beschriebenen Experimente besteht darin mit Licht einer Wellenlänge von 400 nm anzuregen, um die Anregungsdichte noch weiter herabzusetzen.

Aufgrund von Streuung zeigen alle stationären Absorptionsmessungen im ge-



**Abbildung 4.19:** Ergebnisse der transienten Absorptionsspektroskopie an DMABN und DIABN nach Anregung bei 400 nm.

**Links:** Nach Anregung bei 400 nm ist ein Signal der 2-Photonen Absorption im DMABN Kristall erkennbar. Damit der Rest der Änderungen noch sichtbar ist, wurde es aus dem von der Farbskala erfassten Bereich herausgenommen.

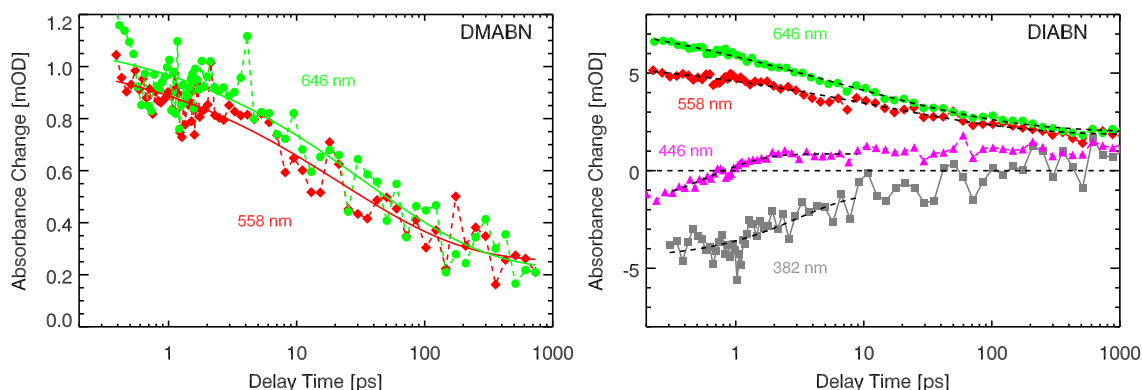
**Rechts:** Kristalle aus DIABN zeigen nach Anregung mit Lichtimpulsen einer Wellenlänge von 400nm nach Abklingen des starken 2-Photonen Signals die schon mehrfach beobachtete positive Absorptionsänderung, die durch eine gestreckte Exponentialfunktion angepasst werden kann. Zusätzlich ist bei diesen Experimenten noch eine stimulierte Emission im kurzwelligen Teil des erfassten Spektralbereiches erkennbar.

samt den aufgenommenen Spektralbereich ein konstantes Untergrundsignal. Dieses wurde unter der Annahme korrigiert, dass die augenscheinlich klaren Kristalle im sichtbaren Spektralbereich keine ausgeprägte Absorption aufweisen. So verbleibt für einen durchschnittlichen Kristall (Dicke:  $55 \mu\text{m} \pm 15 \mu\text{m}$ ) eine Absorption von  $0,08 \pm 0,02$  OD bei 400 nm. Dies entspricht einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = (3, 2 \pm 1, 6) \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , was für Anreg-Abtast-Experimente in Lösung nicht ausreichend wäre. Dort regt man zu untersuchende Proben in der Regel bei Wellenlängen an, bei denen ein  $\epsilon$  von typischerweise einigen tausend  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  vorliegt. Die Konzentration der Chromophore ist im Festkörper jedoch um Größenordnungen höher und gleicht den Extinktionskoeffizienten in Gleichung (4.4) nahezu aus. Obwohl das angeregte Volumen nun wesentlich größer ist, zeigen die Experimente, dass die Energie der anregenden Lichtimpulse deutlich unter  $1 \mu\text{J}$  bleiben muss, da es sonst zur dauerhaften Beschädigung der Proben kommt.

Für die transienten Absorptionsmessungen im UV/VIS Bereich wurde zur Anregung die zweite Harmonische des Ti:Sa Lasersystems auf eine Pulsenergie von 500 nJ abgeschwächt mit einem Bündeldurchmesser von etwa  $150 \mu\text{m}$  am Probenort verwendet. Das breitbandige Abtasten der Absorptionsänderung lieferte von 360 nm bis 610 nm verwertbare Messungen. Lediglich in einem sehr schmalen Spektralbereich um 400 nm konnten wegen der Einstreuerung des Pump-Impulses keine aussagekräftigen Daten erzeugt werden.

In den Darstellungen der Ergebnisse für DMABN und DIABN (Abbildung: 4.19) erkennt man wie bereits zuvor, eine Reihe von Gemeinsamkeiten. Zunächst kommt

es beim gleichzeitigen Eintreffen von Anreg- und Abtastimpuls zu einer starken Absorptionzunahme, die ihren Ursprung in einer 2-Photonen-Absorption hat. Nach ca. 300 fs ist dieses Signal komplett abgeklungen und es verbleibt in beiden Proben oberhalb von 450 nm eine positive Absorptionsänderung, die in bekannter Weise bis zum Ende des detektierten Zeitfensters zerfällt. Im Spektralbereich unterhalb 450 nm wurde für DMABN nur der Zeitbereich bis 50 ps ausgewertet. Zu späteren Verzögerungszeiten sind die Ergebnisse aufgrund der schleichenden Beschädigung der Kristalle während der Messung uneinheitlich. Eine ausgeprägte Absorptionsänderung ist jedoch nicht zu erkennen. Man sieht einen deutlichen Unterschied zu den Resultaten von DIABN. Zunächst zeigen beide Messungen eine Absorptionsabnahme, die bei Betrachtung der einzelnen Transienten bis 490 nm sichtbar ist (Abbildung: 4.20). Sie wird allerdings ab 450 nm zu längeren Wellenlängen hin von der Dynamik der positiven Absorptionsänderung überlagert. In DMABN zeigt diese negative Signatur einer Emission nur bis etwa 0,5 ps, während sie bei DIABN über mehrere Pikosekunden des detektierten Zeitfensters ausgemacht werden kann.



**Abbildung 4.20:** Bei der Datenanpassung von DMABN und DIABN, hier für einige der aufgenommenen Wellenlängen gezeigt, werden reine Exponentialfunktionen und Funktionen der Form  $\propto \exp[(t/\tau)^\beta]$  verwendet.

**Links:** Die Anpassung der Daten mit einer gestreckten Exponentialfunktion liefert in beiden dargestellten Fällen  $\tau \approx 27$  ps und  $\beta \approx 0,23$ .

**Rechts:** Das Signal der stimulierten Emission kann bis 10 ps durch eine reine Exponentialfunktion wiedergegeben werden. Ein globaler Datenanpassungsalgorithmus findet eine Zeitkonstante von etwa 6 ps. In den Spektralbereichen, in denen die anfängliche Absorptionzunahme zerfällt, muss eine gestreckte Exponentialfunktion angelegt werden.

## Folgerungen

Wie bereits bei den zuvor präsentierten Ergebnissen der Messungen mit Anregwellenlängen von 270 nm und 350 nm führt die Datenanpassung mit rein exponentiellen Beiträgen auch im Fall der Anregung mit 400 nm zu keiner interpretierbaren Analyse. Im Spektralbereich der positiven Absorptionsänderung führt eine gestreckte Exponentialfunktion wieder zu guten Ergebnissen. In Abbildung 4.20 ist dies für

zwei exemplarisch ausgewählte Wellenlängen gezeigt. In den Spektralbereichen, wo stimulierte Emission vorhanden ist und das positive Absorptionssignal überlagert, ist eine gestreckte Exponentialfunktion nicht ausreichend, den gesamten zeitlichen Verlauf wiederzugeben. Für den Zeitbereich bis etwa 10 ps nach der Anregung ist eine zusätzliche exponentielle Dynamik in der Lage den Verlauf der Absorptionsänderung zu beschreiben.

Diejenigen Prozesse, die eine anfängliche Absorptionzunahme hervorrufen, wurden bereits in den Messungen mit kürzeren Anregungswellenlängen beobachtet. Die zusätzlich auftretende Emission, die zumindest in Kristallen aus DIABN über mehrere Pikosekunden sichtbar ist, fällt spektral mit der Emission aus dem LE Zustand zusammen. Die zugehörige Zerfallszeit liegt in der Größenordnung von 6 ps und wird durch unabhängige Experimente von Zachariasse et al. [32] bestätigt. Mittels zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen wurde der Zerfall der LE und der zeitgleiche Aufbau der CT Emission von DIABN mit 11 ps bestimmt. Die weiteren dort gefundenen Zeitkonstanten sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

Ref	T[K]	$\lambda_{\text{exc}}$ [nm]	$\lambda_{\text{fl}}$ [nm]	Anstieg	Zerfall
[32]	298	328	373	-	11 ps, (44 ps), (444 ps), 2,92 ns
			473	11 ps	(44 ps), (444 ps), 2,92 ns

**Tabelle 4.9:** Für die Bildung des ICT Zustandes in kristallinem DIABN wird in der Literatur eine Zeitkonstante von 11 ps bei Raumtemperatur angegeben. Die Zahlen in Klammern werden Defekten in der Kristallstruktur zugeschrieben. Der Zerfall einer Emission auf dieser Zeitskala wurde im Spektralbereich der LE Fluoreszenz auch in den transienten Absorptionmessungen nach Anregung bei 400 nm beobachtet.

Für das auf diese Weise ebenfalls untersuchte DMABN wird der Ladungstransfer ausgeschlossen [28] und alle zuvor dokumentierten Ergebnisse bezüglich der Bildung des CT auf Verunreinigungen während der Synthese und Kristallzucht zurückgeführt. Dem Zerfall wird eine einzige Zeitkonstante von 4,25 ns zugeordnet [28], die Zeitauflösung der Experimente lässt es aber nicht zu Prozesse unterhalb 3-5 ps zu detektieren. Die schnelle Prozesse aus Abbildung 4.19 konnten möglicherweise übersehen werden.

Die Folgerung der Anreg-Abtast Experimente mit 270 nm, 350 nm und 400 nm sieht demzufolge so aus, dass eine möglichst geringe Anregungsdichte die Einnahme molekularer Zustände innerhalb des Kristalles favorisiert. Die gefundenen Zerfallszeiten entsprechen der Bildung des Ladungstransferzustands. Andere Zerfälle sind aber unter allen Bedingungen von Prozessen nicht-molekularen Ursprungs überlagert. Als Kompromiss zwischen einerseits möglichst geringer Anregungsdichte und andererseits möglichst vieler angeregter Moleküle stellt sich die Verwendung einer Anregungswellenlänge von 400 nm heraus.

In einer grobe Schätzung wird vom anregenden 400 nm Lichtimpuls ein Kris-

tallvolumen erfasst, das  $5 \cdot 10^{15}$  Moleküle enthält. Setzt man dies in Beziehung zur Zahl der Photonen bei einer Pulsenergie von 500 nJ ergibt sich eine Anregungsdichte von  $\approx 10^{-4}$ . Wenn man annimmt, dass eine zu erwartende Intensitätsänderung der Bragg-Reflexion in den Röntgen-Abtast Experimenten sich ebenfalls in dieser Größenordnung bewegen wird, sind dies eigentlich keine guten Voraussetzungen für die TRXRD Experimente. Da aber bei höherer Energie der anregenden Lichtimpulse die Kristalle unweigerlich in kürzester Zeit beschädigt werden, hat man hier keinen weiteren Spielraum.

Die zeitaufgelösten Röntgenbeugung mit Zeitauflösung im (sub-)Pikosekunden Zeitbereich ist eine junge Technik, die sich gegenwärtig noch in der Entwicklung befindet. Insbesondere molekulare Zustände wurden damit bisher nicht untersucht. Damit ein gegebenenfalls auftretendes Signal dabei nicht aufgrund seiner geringen Lebensdauer übersehen wird, konzentrieren sich die Untersuchungen, die in den folgenden Kapiteln gezeigt werden, auf Kristalle aus DIABN. Bei diesen wird dann das gesamte von der Röntgenstrahlung abgetastete Volumen durch Lichtimpulse mit 400 nm Wellenlänge homogen mit so hoher Lichtintensität wie möglich angeregt.

### 4.5 Zeitaufgelöste Röntgenbeugung

Die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel liefern überzeugende Argumente dafür, dass es auch bei kristallinem DIABN zu einem photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer innerhalb einiger Pikosekunden kommt. Eine Aussage zu strukturellen Änderungen der Moleküle ist damit jedoch nicht möglich. Hierfür wurden zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Zielstellung war es, eine Methode zu etablieren, um strukturelle Änderungen nachzuweisen, die sich im Festkörper auf molekularer Ebene abspielen. Im Fall von DIABN könnten Hinweise auf die mit dem Ladungstransfer möglicherweise einhergehenden strukturellen Änderungen zur Diskussion um die Modelle des TICT (Twisted intramolecular charge transfer) und PICT (Planar intramolecular charge transfer) beitragen.

Aufgrund des limitierten Photonennflusses der verwendeten Plasmaquellen, muss man sich von vornherein auf die Beobachtung weniger, repräsentativer Bragg-Reflexionen beschränken. Die vollständige Strukturinformation ist mit dem experimentellen Ansatz aus Kapitel 3.1 beim heutigen Stand der Technik noch nicht zugänglich. Eine Vorauswahl der Reflexe berücksichtigt dabei mehrere Aspekte. Die Braggbedingung sollte für verschiedene Kristalle einfach und reproduzierbar im experimentellen Aufbau eingestellt werden können. Ferner sollte die Intensität der Reflexion möglichst groß sein, um die Dauer einer einzelnen Messung möglichst kurz zu halten. Während zugleich der Einfluss eine strukturelle Änderung der Moleküle relativ starken Einfluss auf die Strukturparameter haben sollte. Mit Hilfe von Simulationsrechnungen für den Fall einer relativen Verdrehung zwischen der Diisopropyl-Gruppe und der Ebene des Phenyl-Rings, wie sie im Fall des TICT Modells vorhergesagt wird,

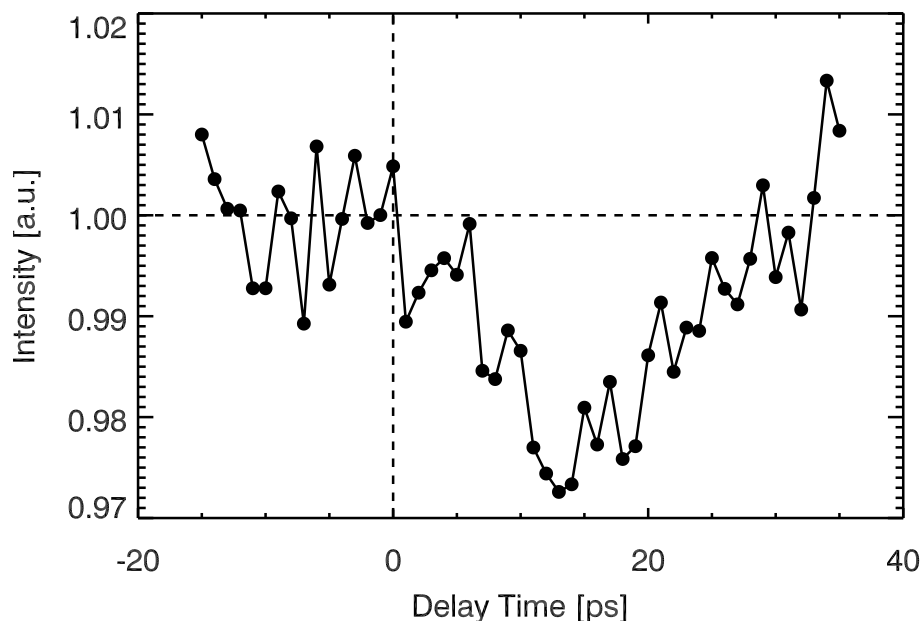


fiel daher die Wahl auf die Röntgenbeugung an den Ebenen 004 und 006.

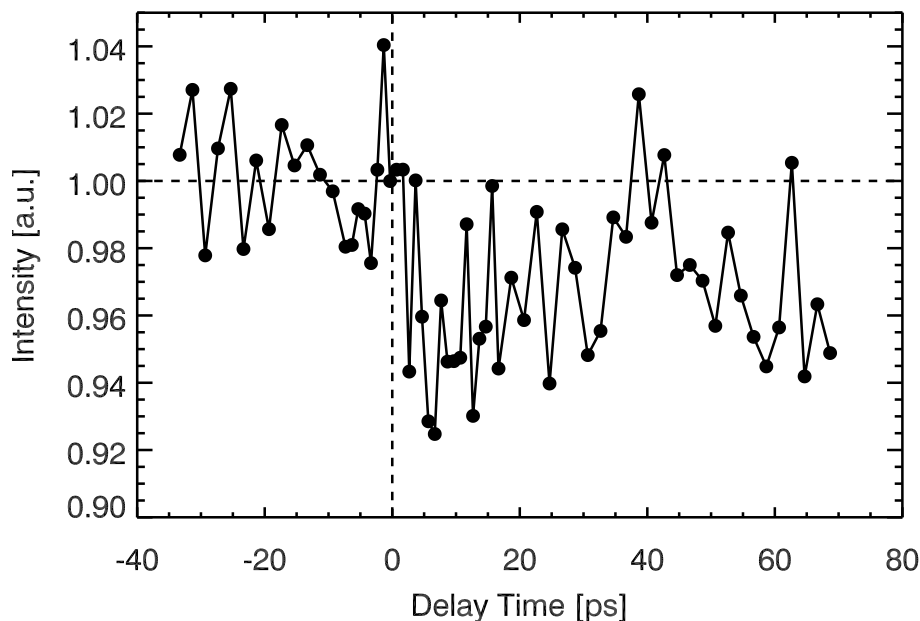
## Ergebnisse

In Abbildung 4.21 werden Ergebnisse an der 006 Reflexion von DIABN zusammengefasst, die mit einem zweiten Kristall als Referenz gewonnen wurden. Abbildung 4.22 zeigt das Resultat, wenn alternativ ein Aufbau mit fokussierender Röntgenoptik verwendet wurde (s. Kapitel 3.1). Man erkennt, dass die Intensität der 006 Reflexion nach der Anregung etwa 10 bis 15 ps lang abnimmt. Anschließend nimmt die Stärke des Signals wieder zu. Leider konnte durch die Aufnahme eines größeren Zeitbereichs nicht geklärt werden, ob dieser Zuwachs das Signal wieder auf seine ursprüngliche Größe zurückführt oder ob eine geringe Abnahme für die Dauer des untersuchten Zeitbereiches verbleibt. Die einschränkenden Faktoren dabei sind das begrenzte Verhältnis von Signal zu Rauschen, sowie die kurze Lebensdauer der Proben unter den experimentellen Bedingungen. Nach einigen Stunden intensiver Beleuchtung zeigen die Kristall-Proben eine leichte, aber irreversible braun-gelbe Verfärbung.

Die 004 Reflexion weist, verglichen mit dem zuvor gezeigten 006 Reflex, einen



**Abbildung 4.21:** Zeitaufgelöste Röntgenbeugung an DIABN (006): Nach Anregung bei 400 nm zeigen die 50  $\mu\text{m}$  dicken, einkristallinen DIABN Plättchen eine Intensitätsabnahme der Röntgenbeugungsintensität. Das gezeigte Signal ist die relative Veränderung der Beugungsintensität einer optisch angeregten Probe bezüglich einer nicht angeregten Probe, die gleichzeitig vermessen wurde. Die eingezeichneten Werte sind das gemittelte Ergebnis mehrerer Messungen.

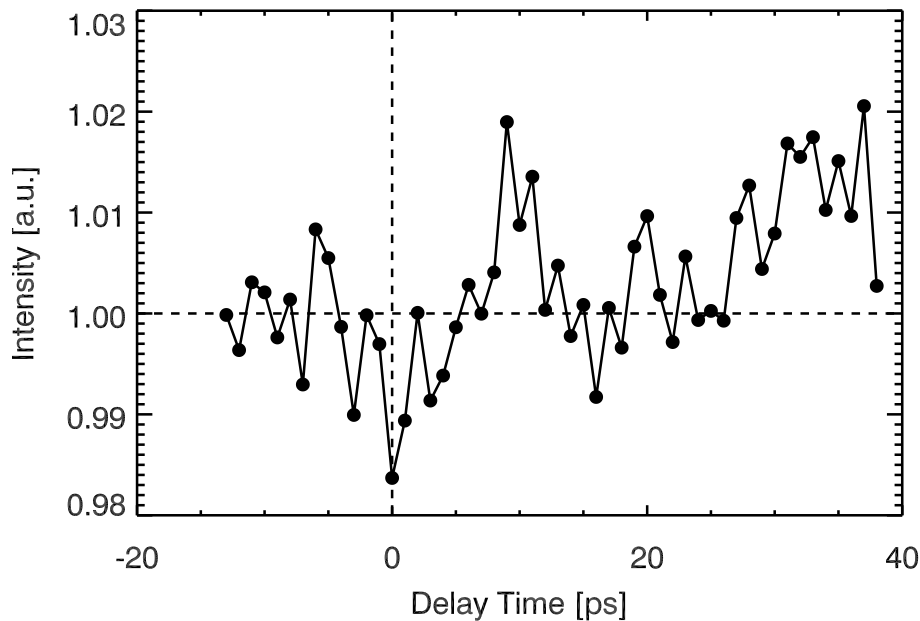


**Abbildung 4.22:** Zeitaufgelöste Röntgenbeugung an DIABN (006): Die Verwendung von Röntgenoptik führt zu keiner qualitativen Veränderung des Signals. Das größere Rauschen (im Vergleich zu Abbildung 4.21) hängt nicht damit zusammen, sondern ist auf eine unterschiedliche Stabilität der Röntgenquelle bei den verschiedenen Messungen zurückzuführen.

etwa 3,5 mal so großen Strukturfaktor auf. Entsprechend ist die absolute Intensität des Reflexes deutlich größer. Die sich in den Experimenten ergebenden relativen Änderungen in den zeitaufgelösten Messungen sind verglichen mit den Resultaten der 006 Reflexion allerdings geringer. Die Ergebnisse, die in Bild 4.23 gezeigt werden, wurden ohne zusätzliche Abbildung der Röntgenstrahlung gewonnen. Unter Zuhilfenahme einer abbildenden Röntgenoptik entstanden die Resultate aus Abbildung 4.24. Die optische Anregung führt unter beiden Bedingungen gut sichtbar zu einer insgesamt leichten Intensitätszunahme der 004 Reflexion von DIABN.

Verschiedene Strategien bei der Datenaufnahme sorgen dafür, dass Messfehler vermieden, frühzeitig erkannt und gegebenenfalls korrigiert werden können. Mehrere Fehlerquellen wurden zum Teil bereits in Kapitel 3.1 erläutert. So ist es denkbar, dass ein Kristall sich aus seiner ursprünglich justierten Lage bewegt und so eine Signaländerung vortäuscht. Intensitätsschwankungen der Quelle für die Röntgenimpulse müssen ebenso korrigiert werden. Des Weiteren konnte im Verlauf länger dauernder Experimente eine Degeneration der Proben beobachtet werden.

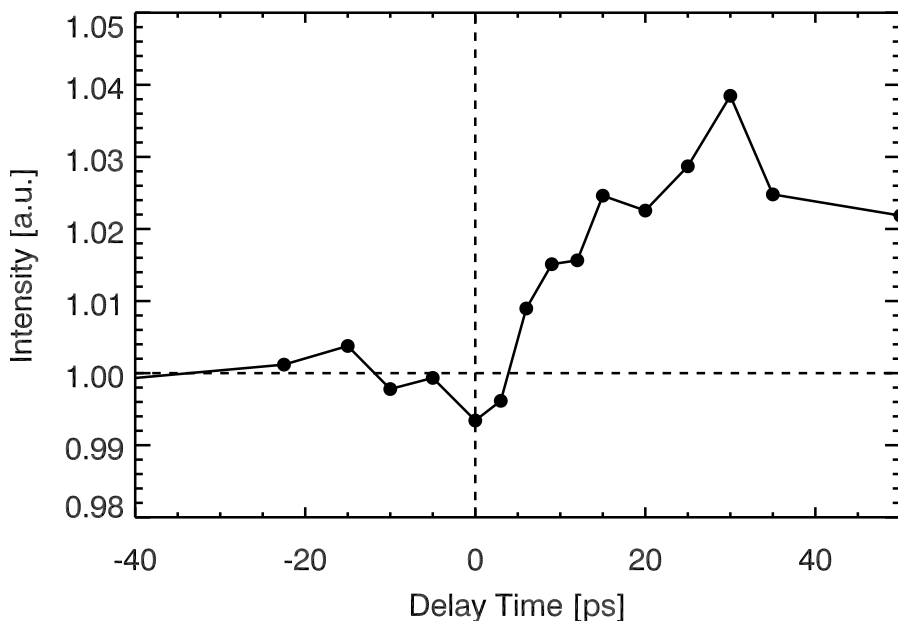
Die Intensitäts-Schwankungen der Röntgenpulsquelle und mechanische Instabilitäten der Probenaufnahme sind gut zu korrigieren und leicht bemerkbar, wenn die Bragg-Reflexion eines zweiten Kristalls als Referenz zur Verfügung steht. Bei der



**Abbildung 4.23:** Zeitaufgelöste Röntgenbeugung an DIABN (004): Die relative Erhöhung des Signals der 004 Bragg-Reflexion ist kleiner als die entsprechende Verringerung der 006 Reflexion. Eine dauerhafte relative Erniedrigung ist nicht erkennbar. Die Anregung führt zu einer Signalzunahme.

Verwendung fokussierender Röntgenoptik im Experiment ist dieses Vorgehen jedoch nicht möglich. In diesem Fall dient das durch die Probe transmittierte Röntgenlicht als Referenz. Zusätzlich ist die Reihenfolge, in der die Intensitäten zu den einzelnen Verzögerungszeiten aufgezeichnet werden, variabel wählbar. Dies ermöglicht verschiedene Messmodi. Insbesondere wurden als weitere Referenz in regelmäßigen Abständen Datenpunkte ohne vorangehende optische Anregung aufgenommen und die Reihenfolge, in der die Intensität zu einzelnen Verzögerungszeiten ausgemessen wurde, wurde ständig verändert. Durch all diese Maßnahmen war eine angemessene Nachbearbeitung und Bewertung der Daten möglich. Die beschriebenen Signaländerungen der 004 und 006 Reflexionen sind bei allen Betriebsarten sichtbar.

Ohne optische Anregung der Kristallproben können die eingesetzten Korrektur- und Referenz-Verfahren auf ihre korrekte Funktion überprüft werden. Diese Blindmessungen würden auch eine Degeneration der Proben infolge der X-Ray Bestrahlung sichtbar machen. Für die Dauer dieser Messungen konnte eine derartige Schädigung ausgeschlossen werden. In Einzelfällen sind Schwankungen der Intensität von Messpunkt zu Messpunkt zu beobachten, die so groß wie die beobachteten Signaländerungen in der Messung sind. Dies hängt aber mit der insgesamt kürzeren Messzeit der Blindmessung und somit schlechteren Photonenstatistik zusammen. Insbesondere



**Abbildung 4.24:** Die zeitaufgelöste Röntgenbeugung an DIABN (004): Die Zunahme der gebeugten Intensität der 004 Reflexion infolge der Anregung ist in den Messungen unter Einsatz einer abbildenden Röntgenoptik noch deutlicher erkennbar. Diese Daten wurden von Clemens v. Korff-Schmising überlassen.

am zeitlichen Nullpunkt ist keine Veränderung der Intensität des gebeugten Reflexes zu erkennen. Man kann also davon ausgehen, dass alle im Experiment sichtbaren Veränderungen der Reflexionsintensitäten auf Photoreaktionen infolge der optischen Anregung zurückzuführen sind.

## Diskussion

Bei den Röntgenbeugungs-Experimenten dieser Arbeit ist man technisch darauf beschränkt das zeitliche Verhalten von nur wenigen Bragg-Reflexionen auszumessen. Anders als bei Experimenten mit Synchrotron-Strahlung [152] ist man so nicht in der Lage eine detaillierte Aussage zu möglichen strukturellen Änderungen zu machen. Die gewonnenen Daten können allerdings herangezogen werden, wenn es darum geht verschiedene Modelle auszuschließen, die nicht mit dem beobachteten Verhalten der Probe zusammenpassen. Zudem erfassen sie mit hoher Zeitauflösung die ersten 40 ps nach der Anregung. Dieser Zeitbereich konnte in Ref. [152] nicht aufgelöst werden, da am ESRF zum Abtasten Röntgenlichtimpulse mit einer Dauer von 70 ps verwendet wurden. Dieser Bereich ist deshalb besonders interessant, da der Ladungstransfer und die damit assoziierte molekulare Strukturänderung auf einer Zeitskala von etwa 10 ps stattfinden.

Die Ergebnisse der zeitaufgelösten Experimente im sichtbaren Spektralbereich lassen den Schluss zu, dass die günstigsten Anregungsbedingungen vorliegen, wenn man Lichtimpulse mit einer Wellenlänge von 400 nm verwendet. Dadurch wird die Zahl der angeregten Moleküle auf die gesamte Kristalldicke verteilt. So kann knapp unterhalb der Zerstörschwelle der Kristalle eine möglichst große Zahl von Molekülen angeregt werden, die im Mittel weit voneinander entfernt sind. Das Zahlenverhältnis zwischen den absorbierten Photonen und den vorhandenen Molekülen ergibt in einer groben Abschätzung Werte von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$ . Dies wird sich im Verlauf der Diskussion noch als wesentlicher Punkt herausstellen.

Einige denkbare Effekte haben eine Verringerung aller gebeugten Intensitäten zur Folge. Aufgrund der beobachteten leichten Erhöhung der Intensität der 004 Bragg-Reflexion kann man diese Einflüsse als Ursache für die Signale ausschließen. Das Schmelzen der Probe und die damit verbundene Zerstörung der kristallinen Ordnung würde eine kollektive Verringerung der Intensität aller Reflexionen erwarten lassen. Dies wird beispielsweise in den Arbeiten [119, 127] beschrieben. Auch eine ausgeprägte Erwärmung der Proben würde sich, aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Debye-Waller Faktoren, in kleineren Beugungsintensitäten niederschlagen. Beide Effekte können also ausgeschlossen werden.

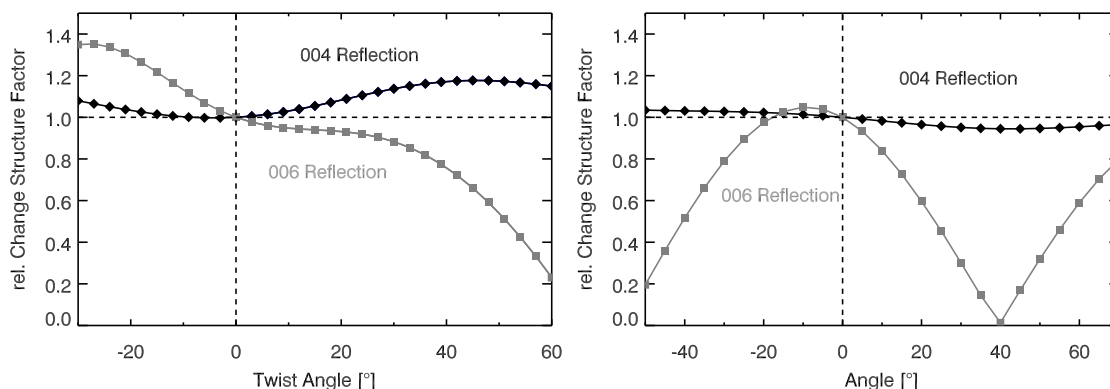
Als erster Ansatz bietet sich die Möglichkeit bestehende Modelle der intramolekularen Bewegung heranzuziehen und zu versuchen, ob eine solche Bewegung die Richtung der Signalveränderungen erklären kann. Das Modell des Twisted intramolecular charge transfer (TICT) verknüpft den Ladungstransfer mit einer  $90^\circ$  Verdrehung der Diisopropylgruppen um ihre C–N Bindung relativ zur Ebene des Benzolrings. Dem gegenüber steht das PICT Modell in dem es nach der Anregung zu einer Planarisierung des Moleküls kommt. Techert und Zachariasse [152] interpretieren die von ihnen gefundenen Ergebnisse in diese Weise. Sie sagen aufgrund ihrer Daten eine kleine Verdrehung in Richtung einer Planarisierung der DIABN Moleküle voraus.

Bei der Simulationen einer TICT Bewegung ergibt sich die Schwierigkeit, dass innerhalb der Kristallstruktur nicht klar ist, wie sich eine solche Relativbewegung auswirkt. Denkbar ist, dass sich beide Teile des Moleküls bewegen oder ein Teil relativ starr in der Struktur verankert ist. Geht man in einem einfachen Szenario von der zweiten Möglichkeit aus, so findet man auch eine mögliche Bewegung, die mit den beobachteten Änderungen übereinstimmt (Abbildung: 4.25). In dieser Interpretation würde der Benzolring seine Lage nicht verändern und sich nur die Diisopropylgruppe relativ dazu bewegen. Es ist allerdings nicht plausibel, warum sich nur die vergleichsweise große Diisopropylgruppe bewegen soll. Der kleinere Benzolring besitzt größere Abstände zu den benachbarten Molekül-Teilen und hätte für eine Bewegung mehr Möglichkeiten.

Den schwerwiegendsten Einwand gegen die Interpretation der Ergebnisse als Signale, denen einzig eine molekulare Bewegung zugrunde liegt, liefert die Betrachtung der Signalhöhen. Die Ergebnisse, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zustande kamen, wurden mit Lichtimpulsen bei 400 nm durchgeführt.

Die dabei verwendete Pulsenergie ergibt eine Anregungsdichte von etwa  $10^{-4}$ . Den Gleichungen von Kapitel 2.2 folgend sollte das zu erwartende Signal aber in der selben Größenordnung wie die Anregungsdichte liegen. Dennoch findet man beispielsweise für die 006 Bragg-Reflexion eine maximale Variation der Intensität zwischen 2% und 5%. Techert und Zachariasse zeigen in Ref. [152] Änderungen der Intensität der beobachteten Reflexionen, die zwischen 2% und 8% liegen. Sie verwendeten für die optische Anregung Lichtimpulse von 100 fs mit einer Wellenlänge von 267 nm. Die Signalhöhen schreiben sie entsprechend hohen Anregungsdichten im Experiment zu. Dabei ist es aber nicht einsichtig warum die Anregung bei 267 nm zu einer statistischen Verteilung angeregter Moleküle über die gesamte Probendicke kommt. Des Weiteren zeigt die vorliegende Arbeit, dass schon wesentlich geringere Anregungsdichten zu vergleichbar hohen Änderungen der Reflexintensitäten führen. Sofern also eine molekulare Bewegung in den Änderungen der Intensitäten der 006 und der 004 Reflexion enthalten ist, wird sie von einem wesentlich stärkeren Effekt überdeckt. Eine so große Variation der Intensität ist mit einem Modell der intramolekularen Bewegung nicht zu erklären.

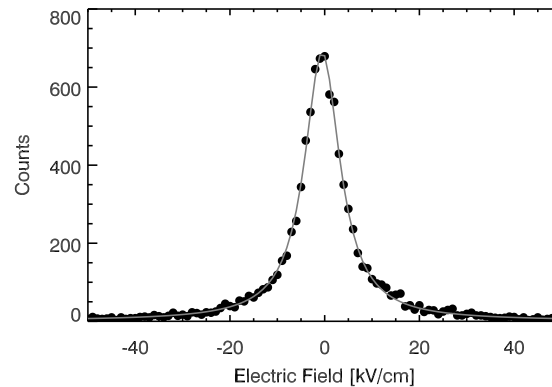
Eine mögliche Interpretation, die alle Beobachtungen berücksichtigt, wird im Folgenden beschrieben. Dabei kommt es durch Zunahme des Dipolmoments der angeregten Moleküle zu einem elektrischen Feld innerhalb des Kristalls. Dies beeinflusst die Periodizität des schichtweisen Aufbaus der Kristallstruktur, die dadurch verzerrt



**Abbildung 4.25:** Die relative Änderung der Strukturfaktoren infolge molekularer Bewegungen. Für die Simulationsrechnung mit Powdercell [83] musste angenommen werden, dass sich alle Moleküle bewegen. Die Diisopropyl-Gruppe und der Benzolring sind im Kristall bereits leicht verdreht zueinander eingebaut. Positive Drehwinkel bedeuten daher, dass sich die entsprechenden Gruppen weiter in diese Richtung drehen.

**Links:** Eine Verdrehung der Diisopropyl-Gruppe bei fester Lage des Benzonitril-Teils im Kristall kann den Strukturfaktor so verändern, dass die Richtung der Veränderung mit den Beobachtungen übereinstimmt.

**Rechts:** Die Bewegung des Benzonitril-Rings, die sterisch weniger behindert zu sein scheint, kann die Ergebnisse nicht erklären.



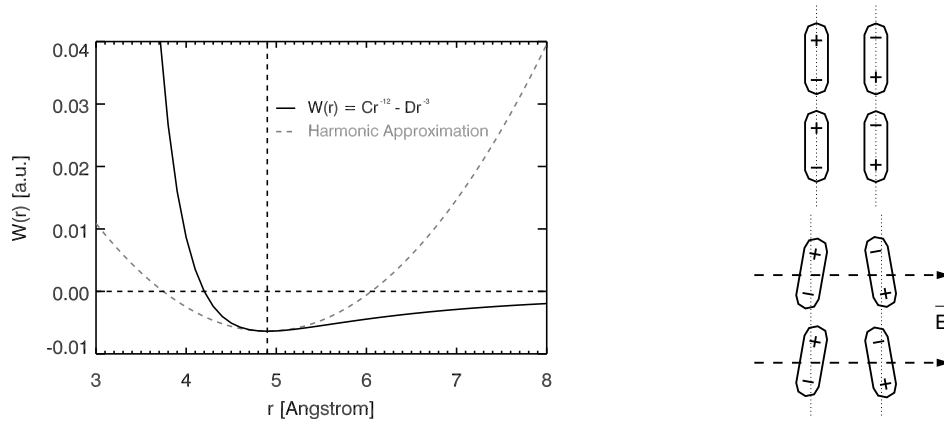
**Abbildung 4.26:** Die Abbildung fasst die Ergebnisse des lokalen elektrischen Feldes für 10.000 statistische Verteilungen von angeregten Molekülen zusammen. Das elektrische Feld bezieht sich dabei auf seine Komponente senkrecht zur a-b-Ebene der Kristalle. Der mittlere Betrag des elektrischen Feldes ergibt sich in dieser Simulation zu  $7,1 \text{ kV cm}^{-1}$

wird.

Innerhalb der Einheitszelle sind die Schichten der Moleküle in der a-b-Ebene, so wie sie in Abbildung 4.3 zu sehen sind, bei genauerer Betrachtung nicht äquidistant. Durch die unterschiedliche Orientierung der Moleküle von Schicht zu Schicht ist die Dipolwechselwirkung jeweils unterschiedlich stark. Durch die teilweise antiparallele Anordnung ergibt sich so eine leichte Paarung von jeweils zwei aufeinander folgenden Lagen. In Abbildung 4.3 trifft dies beispielsweise auf die in (b) und (c) sowie (a) und (d) gezeichneten Schichten zu. Der Abstand zwischen den antiparallel orientierten Schichten beträgt jeweils etwa  $4,9 \text{ \AA}$ , im anderen Fall sind es  $5,3 \text{ \AA}$ . Man kann sich also vorstellen, dass die Moleküle in Richtung senkrecht zu den a-b-Schichten in Potentialen liegen, wie sie in Abbildung 4.28 skizziert sind. Diese Potentiale sind nicht symmetrisch bezüglich ihres Minimums. Das durch die Anregung zusätzlich erzeugte Potential wird der Einfachheit halber linear angenommen. Die Überlagerung beider Potentiale wird dann zu einer Verschiebung der Minima führen. In Richtung der steileren Seite des Potentials wird diese geringer ausfallen als zur anderen Seite. Somit kommt es zu einer veränderten Gleichgewichtslage, bei der sich die zuvor gepaarten Ebenen voneinander wegbewegen. Diese Bewegung ist unabhängig von der Richtung des durch die Anregung der Moleküle induzierten Potentials.

Wenn man davon ausgeht, dass bei der optischen Anregung ein Ladungstransfer stattfindet, ändern die angeregten Moleküle ihr Dipolmoment von  $7 \text{ D}$  auf  $17 \text{ D}$  [54]. Ein Dipol im Gitter kann in seiner Nähe, am Ort benachbarter Moleküle sehr große Feldstärken erzeugen. Auch über sehr große Abstände im Kristall berechnet man für eine statistische Verteilung von angeregten Molekülen mit einer Anregungsdichte von  $10^{-4}$  starke Felder von mehr als  $10^4 \text{ V cm}^{-1}$ . In Abbildung 4.26 ist das Histogramm von 10.000 Durchläufen einer solchen Simulationsrechnungen mit zufälliger Verteilung der angeregten Moleküle gezeigt. Das elektrische Feld ist dabei auf seine

## 4 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.27:** Die Form des Potentials wie es für die Abschätzung verwendet wurde und die Wechselwirkung der Moleküle mit einem zusätzlichen elektrischen Feld.

**Links:** Zur Modellierung der Wechselwirkung zwischen zwei Ebenen wird ein Potential verwendet, das sich aus einem abstoßenden Term ( $\propto r^{-12}$ ) und einem anziehenden Term der beiden Dipole ( $\propto r^{-3}$ ) zusammensetzt.

**Rechts:** Das wirkende Kräftepaar und die sterische Hinderung der Drehung resultieren in einer Abstoßung benachbarter Ebenen.

Komponente senkrecht zu den kristallographischen a-b-Ebene reduziert. Dieses Feld führt zu einer veränderten Lage dieser Ebenen.

Mit dem folgenden Modell soll die Größenordnung der Verschiebung abgeschätzt werden. Das effektive Potential  $W(r)$ , das zwischen zwei Schichten wirkt wird dabei als

$$W(r) = C r^{-12} - D r^{-3} \quad (4.5)$$

angesetzt. Der erste Term beschreibt analog zum bekannten Lennard-Jones Potential eine abstoßende Wechselwirkung, während der zweite Term die Anziehung zweier Dipole enthält. Hier ist  $D = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0}$ , wobei  $\mu_{1,2} = 7 D$  das Dipolmoment der Moleküle ist.

Aus der Bedingung  $\frac{dW}{dr}(r_0) = 0$  ergibt sich bei bekanntem  $r_0 = 4,9 \text{ \AA}$ :

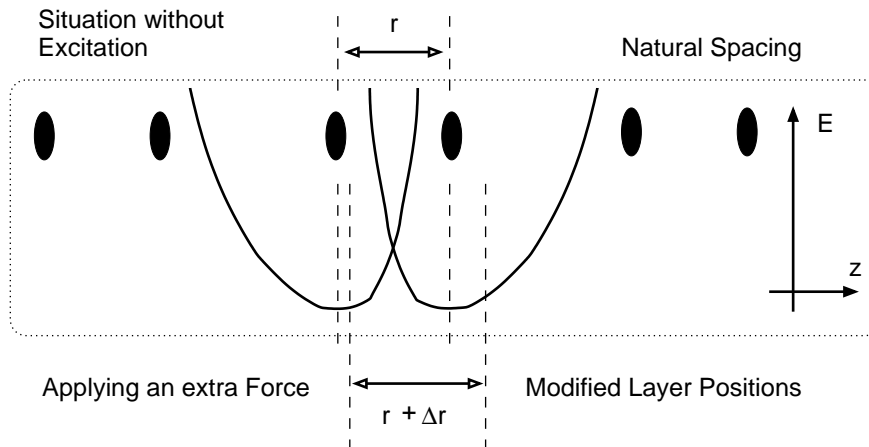
$$C = \frac{D}{4} r_0^9 \quad (4.6)$$

Mit einer Entwicklung von  $W(r)$  um  $r = r_0$  kann man das Potential harmonisch nähern,

$$W(r_0 + x) = W(r_0) + \frac{1}{2} (156 C r_0^{-14} - 12 D r_0^{-5}) x^2, \quad (4.7)$$

und mit einem linearen Feld  $E$ , das durch die statistisch verteilten angeregten Moleküle hervorgerufen wird überlagern. Dies führt zu einem Kräftepaar, und einem Drehmoment auf jeden Dipol. Aufgrund ihrer antiparallelen Orientierung ist auch die Drehrichtung der einzelnen Dipole in benachbarten Schichten entgegengesetzt. Eine Annäherung der Moleküle ist aus sterischen Gründen kaum möglich, so dass die Schwerpunkte der Moleküle in den Schichten ihren Abstand vergrößern werden.





**Abbildung 4.28:** Das Potential in dem sich eine Ebene senkrecht zu ihrer Ausdehnung bewegen kann ist durch die Wechselwirkung mit seinen Nachbar-Ebenen gegeben. Dieses Potential ist nicht symmetrisch bezüglich seines Minimums. Durch die Einwirkung eines „äußeren“ Feldes verschieben sich die Gleichgewichtslagen. Durch die Asymmetrie kommt es zu einem vergrößerten Abstand der Potentialminima.

Für die weitere Abschätzung wird nur eine Komponente des Kräftepaars betrachtet. Eine Ladung  $q$  am Ende eines Moleküls befindet sich dann in einem Potential der Form:

$$\widetilde{W}(x) = W(r_0 + x) + qEx$$

Eine Parabel der allgemeinen Form  $f(x) = ax^2 + bx + c$  besitzt ihren Scheitel bei  $x = -\frac{b}{2a}$ . Die Verschiebung  $x_0$  des Minimums von (4.5) infolge des zusätzlichen E-Feldes ergibt sich somit näherungsweise zu:

$$x_0 = -\frac{E}{156 Cr_0^{-14} - 12 Dr_0^{-5}}$$

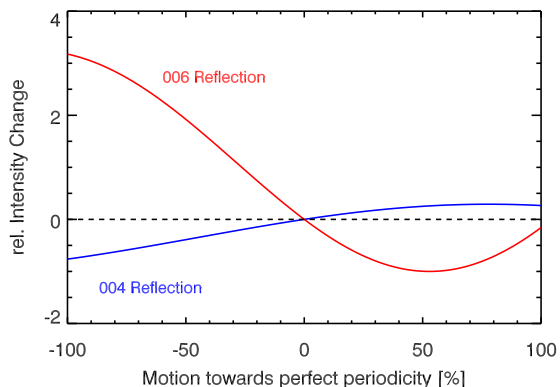
Dieser Ausdruck lässt sich mit Gleichung (4.6) und der Annahme  $q \approx e$  sowie den aus Messungen bekannten Werten für  $r_0$  und  $\mu_{1,2}$  vereinfachen zu:

$$|x_0| = \frac{4}{27} \pi \epsilon_0 \frac{q \cdot r_0^5}{\mu_1 \mu_2} E = 3,4 \cdot 10^{-5} \cdot E \frac{\text{cm}}{\text{kV}} \text{ \AA}.$$

Diese grobe Abschätzung und Modellierung der Verhältnisse lässt somit für die Veränderung des Abstands zwischen den gepaarten Schichten Werte erwarten die in der Größenordnung von  $\text{m\AA}$  liegen.

Simulationsrechnungen mit der Struktur von DIABN zeigen, dass die beobachteten Bragg-Reflexionen 004 und 006 auf eine derartige Veränderung in der Kristallstruktur besonders empfindlich reagieren. Weitere Simulationsrechnungen (Abbildung: 4.29) zeigen, dass eine Verschiebungen der Molekül-Schichten in Richtung einer gleichmäßigeren Anordnung dieser Ebenen zu Intensitätsänderungen

dieser Reflexe führen kann, deren tendenzielle Veränderungen mit den weiter oben beschriebenen Beobachtungen übereinstimmen.



**Abbildung 4.29:** Die 004 und 006 Bragg-Reflexionen reagieren sehr empfindlich auf die Verschiebung der in der a-b-Ebene liegenden Kristallschichten in Richtung einer besseren Periodisierung. Die Richtung der berechneten Änderungen entspricht dabei den Beobachtungen im Experiment.

Aufgrund der Missverhältnisse zwischen Anregungsdichte und gemessener Signaländerung muss man davon ausgehen, dass die Intensitätsänderung der Röntgenbeugung nicht allein auf eine molekulare Strukturänderung zurückgeführt werden kann. Das in den vorangehenden Absätzen beschriebenen Modell bietet eine mögliche Erklärung für die Beobachtungen an. In diesem Fall hätte man es nicht mit einer intramolekularen Bewegung zu tun, sondern vielmehr mit einer intermolekularen Wechselwirkungen, die die kristalline Ordnung stört. Eine Strukturänderung der DIABN Moleküle infolge der Photoanregung ist mit den derzeitigen technischen Möglichkeiten nicht von anderen Einflüssen auf die Röntgenbeugungs-Intensität zu trennen. Bei der zukünftigen Auswahl von geeigneten Proben-Systemen für die zeitaufgelöste Röntgenbeugung wird man von Anfang an solche Effekte in Betracht ziehen müssen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde mit zwei unterschiedlichen experimentellen Ansätzen das zeitliche Verhalten von organischen Molekülkristallen mit (sub) Pikosekunden Zeitauflösung studiert. Dabei kam einerseits die etablierte Technik der transienten Absorptionsspektroskopie zum Einsatz und andererseits wurde parallel dazu ein Röntgenbeugungsexperiment im Stil der Anreg-Abtast Technik entwickelt.

Die untersuchten Proben Dimethylaminobenzonitril (DMABN) und Diisopropylaminobenzonitril (DIABN) können nach Photoanregung einen intramolekularen Ladungstransfer durchführen. Damit einhergehend wird eine strukturelle Änderung des Moleküls vorausgesagt. Der Ladungsübertrag konnte in Lösung als Prozess nachgewiesen werden, der auf der Zeitskala weniger Pikosekunden stattfindet. Für weitergehende strukturelle Untersuchungen mittels Röntgenbeugungs-Experimenten wurden kristalline Proben benötigt. Gefordert waren hier möglichst dünne und gleichzeitig großflächige einkristalline Proben, zu deren Herstellung verschiedene, bekannte Kristallzuchtverfahren im Hinblick auf Qualität und Quantität der Probenausbeute optimiert wurden.

Die transienten Absorptionmessungen im UV/VIS Spektralbereich wurden an einem bereits zu Beginn der Arbeit existierenden Vielkanal-Detektionssystem durchgeführt. Vor Beginn der Messreihen konnte hier durch Veränderung der Datenaufnahme die Dauer einer einzelnen Messung reduziert bzw. die Größe der noch auflösbaren Signale gesenkt werden. Die unterschiedlichen benötigten Wellenlängen der anregenden Lichtimpulse wurden unter Verwendung von nicht-linearen Prozessen erzeugt. Die spektralen Veränderungen konnten bis in den Nanosekunden-Zeitbereich verfolgt werden. Dabei wurde eine Zeitauflösung von 0,2 ps erreicht.

Die Anregungsbedingungen der transienten Absorptions-Experimente sind hinsichtlich der Anregungsdichte identisch mit denen der zeitaufgelösten Röntgenbeugung. Dabei zeigt sich, dass weite Teile des abgetasteten Spektralbereichs von Effekten beherrscht werden, deren Ursprung in der kristallinen Struktur und dichten Packung der Moleküle zu suchen ist. Erst durch gezielte Einstellung der Anregungswellenlänge ist es möglich diesen Einfluss zugunsten eines molekularen Beitrags zum Signal zurückzudrängen.

Hoch zeitaufgelöste Röntgenbeugung ist erst kürzlich durch die Entwicklung von entsprechenden Röntgenimpulsquellen möglich geworden. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Plasmaquellen eingesetzt. In Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Quantenoptik (Garching) wurde damit ein experimenteller Aufbau mit Anregung der Proben im ultravioletten Spektralbereich entworfen. Damit wurden eine Reihe von Testmessungen durchgeführt. Vor dem Abschluss aussagekräftiger Ergebnisse musste dieses Projekt aber aufgrund von Umstrukturierungsmaßnahmen

in den dort genutzten Laboren unterbrochen werden.

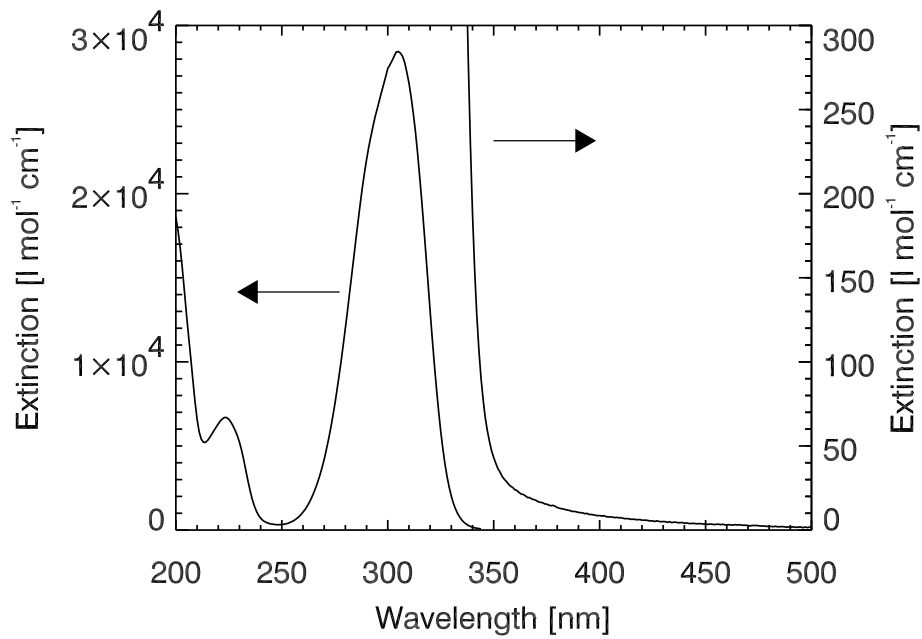
Als Alternative bot es sich an im Rahmen des DFG Schwerpunkts ‚Aufklärung transienter Strukturen in kondensierter Materie mit Ultrakurzzeit-Röntgenmethoden‘ Kapazitäten am Max-Born-Institut in Berlin zu nutzen. Mit dem dort etwa zur gleichen Zeit entwickelten experimentellen Aufbau konnten erfolgreich zeitaufgelöste Messungen der 004 und der 006 Bragg-Reflexion von DIABN durchgeführt werden. Die gewonnenen Resultate können die These einer molekularen Veränderung der Probemoleküle innerhalb der Kristallstruktur nicht unterstützen aber auch nicht widerlegen. Aufgrund der Stärke der Veränderung ist davon auszugehen, dass der Ursprung der beobachteten Effekte an anderer Stelle zu suchen ist. Eine mögliche Ursache kann in der Verzerrung der Kristallstruktur in Folge der Anregung der Moleküle bestehen.

Die Abfolge der Lagen in dem schichtweise aufgebauten Kristall ist im relaxierten Zustand nicht vollständig periodisch. Dies liegt an einer unterschiedlich starken elektrostatischen Anziehung der verschiedenen Schichten. Ein Abrücken von dieser Ordnung hin zu einer gleichmäßigeren Abfolge führt zu Veränderungen der Intensität der beobachteten Reflexe, die mit den Beobachtungen übereinstimmen. Die Überlagerung der elektrischen Felder, die durch Anregung der DIABN Moleküle entstehen, mit dem Potential der Moleküle innerhalb des Kristallverbands kann eine solche intermolekulare Veränderung hervorrufen. Dieses Signals ist so groß, dass es jeden Hinweis auf eine mögliche intramolekulare Veränderungen vollständig überdeckt.

Damit bleibt zwar das ursprünglich angestrebte Ziel eine mögliche intramolekulare Bewegung zu beobachten unerreicht, für die zukünftige Entwicklung wurden aber wichtige Erkenntnisse hinsichtlich der Auswahl geeigneter Proben gewonnen. Der nächste Schritt wird darin bestehen die entworfene Theorie anhand speziell dotierter DIABN Kristalle zu überprüfen. Die gezielt eingebrachten Gast-Moleküle können unabhängig von den umgebenden DIABN Molekülen angeregt werden, vollziehen aber genauso eine intramolekulare Ladungstransfer. Dem hier diskutierten Modell entsprechend wird erwartet, dass dies im Röntgenbeugungsexperiment zu den gleichen Veränderungen der Intensität führt.

Für weitere geplante Projekte scheint es vorteilhaft zu sein Systeme zu untersuchen, die weniger dicht gepackt sind, also einen größeren Abstand der molekularen Einheiten zueinander aufweisen, so dass festkörperspezifische Effekte unterdrückt werden. Denkbar sind hierbei verschiedene Ansätze. Zum einen kann die Probe in geordneter Orientierung in eine möglichst inerte Matrix, beispielsweise einen Kristall anderer Moleküle oder Zeolithe, eingebracht werden. Zum anderen könnten große biologische Moleküle wie Myoglobin als Beobachtungsobjekte besser geeignet sein. Der lichtangeregte Teil jedes einzelnen Moleküls ist hier durch eine große Proteinhülle von den benachbarten Molekülen abgeschirmt und weit entfernt.

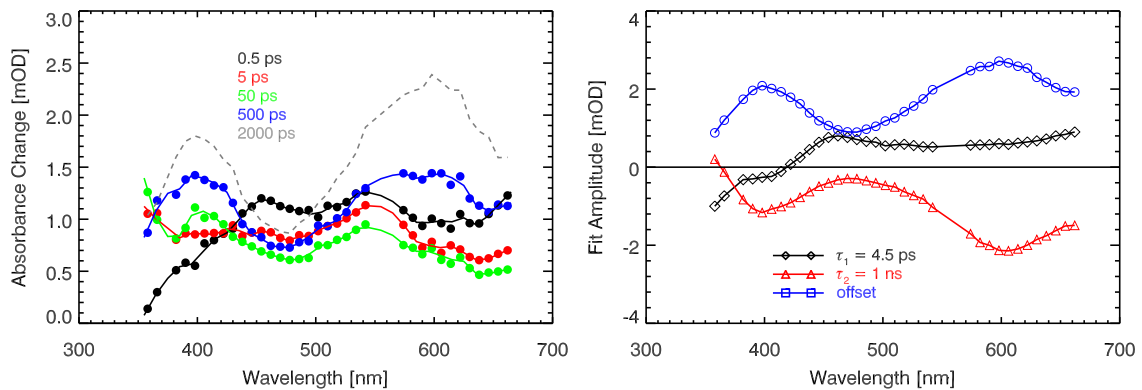
## A Absorption von DIABN in Ethanol



**Abbildung A.1:** Absorptionsmessungen von DIABN in Ethanol zeigen, dass auch längerwellig als  $\approx 350$  nm eine nachweisbarer Extinktionskoeffizient vorliegt. In Lösung und im Kristall ergeben sich bei 350 nm und bei 400 nm annähernd übereinstimmende Werte.



## B DIABN in n-Hexan



**Abbildung B.1:** Transiente Absorption von DIABN in n-Hexan

**Links:** Die Zeitschnitte zeigen nach etwa 10 ps den Zerfall des angeregten Zustands. Das Spektrum des Benzonitril-Anions ist, anders als in Ethanol, nicht so stark ausgeprägt. Auf der Zeitskala etwa einer Nanosekunde ist das charakteristische Spektrum der Triplett-Absorption dominierend.

**Rechts:** Die Anpassung der Daten an ein Ratenmodell ergibt gute Übereinstimmung bei Verwendung von zwei Zeitkonstanten. Es ergeben sich daraus die dargestellten Spektren von  $\tau_1 = 4,5$  ps und  $\tau_2 = 1,0$  ns. Das als Offset bezeichnete Spektrum enthält die Absorption des Photoprodukts zum Ende des aufgezeichneten Zeitbereichs. Die Besetzung des Ladungstransferzustands konnte nicht so deutlich wie im polaren Lösungsmittel Ethanol herausgearbeitet werden.





# Abbildungsverzeichnis

2.1	Strukturformeln von DMABN und DIABN . . . . .	3
2.2	DMABN, DIABN: Stationäre Absorption und Emission Lösung - Bandenzuordnung und Bezeichnungen . . . . .	4
2.3	Schema der Potentialflächen von DMABN . . . . .	5
2.4	Funktionsweise einer Röntgenröhre . . . . .	8
2.5	Beugungsbedingung nach Bragg . . . . .	10
3.1	Experimenteller Aufbau zur zeitaufgelösten Röntgenbeugung am MPQ	21
3.2	Bandtarget am MPQ-Aufbau . . . . .	23
3.3	TRXRD Aufbau in Berlin . . . . .	25
3.4	Datenauswertung im Röntgenbeugungs-Experiment . . . . .	26
3.5	Skizze des Aufbaus zur Messung der transienten Absorption . . . . .	28
4.1	DIABN aus der Lösungsmittelzucht . . . . .	33
4.2	DMABN im Polarisationsmikroskop . . . . .	34
4.3	Aufbau der DIABN Kristallstruktur . . . . .	36
4.4	DIABN Kristallwachstum . . . . .	37
4.5	Röntgenabsorption in DIABN . . . . .	39
4.6	DMABN, DIABN: Stationäre Absorption und Emission Lösung . . . . .	41
4.7	DMABN, DIABN: Stationäre Absorption und Emission von Kristallen	43
4.8	DMABN: Zeitaufgelösten transiente Absorption in Ethanol . . . . .	44
4.9	DMABN: Amplituden- und transiente Spektren in Ethanol . . . . .	45
4.10	DMABN: Zeitaufgelöste transiente Absorption in n-Hexan . . . . .	46
4.11	DMABN: Amplituden- und transiente Spektren in n-Hexan . . . . .	47
4.12	DMABN: Reaktionsschema in Lösung . . . . .	51
4.13	DIABN: Zeitaufgelöste transiente Absorption in Ethanol . . . . .	52
4.14	DIABN: Amplituden- und transiente Spektren in Ethanol . . . . .	53
4.15	DMABN, DIABN: Transiente Absorption an Kristallen mit Anregung bei 270 nm . . . . .	57
4.16	Naphthalin: Zeitaufgelöste transiente Absorption im Kristall . . . . .	58
4.17	DMABN, DIABN: Transiente Absorption im Kristall nach Anregung bei 350 nm . . . . .	59
4.18	DMABN, DIABN: Datenanpassung für Anregung bei 350 nm . . . . .	60
4.19	DMABN, DIABN: Transiente Absorption im Kristall nach Anregung bei 400 nm . . . . .	61

4.20	DMABN, DIABN: Datenanpassung für Anregung bei 400 nm . . . . .	62
4.21	DIABN (006): Zeitaufgelöste Röntgenbeugung . . . . .	65
4.22	DIABN (006): Zeitaufgelöste Röntgenbeugung (mit Röntgenoptik) . .	66
4.23	DIABN (004): Zeitaufgelöste Röntgenbeugung . . . . .	67
4.24	DIABN (004): Zeitaufgelöste Röntgenbeugung (mit Röntgenoptik) . .	68
4.25	Simulationsrechnungen zur veränderten Molekülstruktur . . . . .	70
4.26	lokales E-Feld durch statistisch verteilte Dipole . . . . .	71
4.27	Wechselwirkung zwischen zwei Schichten des Kristalls . . . . .	72
4.28	Einfluss des zusätzlichen E-Feldes auf die Struktur . . . . .	73
4.29	Reflexintensitäten in Abhängigkeit von der Periodizität der Ebenen .	74
A.1	DIABN: Absorption in Ethanol . . . . .	77
B.1	DIABN: Amplituden- und transiente Spektren in n-Hexan . . . . .	79

# Tabellenverzeichnis

2.1	Gesetzliche Grenzwerte der Dosisleistung . . . . .	17
3.1	Leistungsdaten der Röntgenquelle am MPQ . . . . .	20
3.2	Leistungsdaten der Röntgenquelle am MBI . . . . .	24
4.1	Dicken und Flächen für Kristalle aus der Sublimationszucht . . . . .	34
4.2	Kristallstrukturdaten für DMABN und DIABN . . . . .	35
4.3	Stationäre Beugung an DMABN und DIABN . . . . .	38
4.4	DIABN: Extinktion in Lösung und Kristall . . . . .	41
4.5	Fluoreszenzquantenausbeuten . . . . .	42
4.6	Zeitaufgelöste transiente Absorption an DMABN . . . . .	49
4.7	Zeitaufgelöste Fluoreszenz an DMABN . . . . .	50
4.8	Zeitaufgelöste transiente Absorption an DIABN . . . . .	54
4.9	Zeitkonstanten aus SPC Experimenten an DIABN . . . . .	63



## Literaturverzeichnis

- [1] *Lexikon der Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2000. 7
- [2] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung StrlSchV), 2001. 17
- [3] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & sons Ltd, 2001. 9, 13, 39
- [4] T. Anderson, I.V. Tomov, and P.M. Rentzepis. A high-repetition-rate, picosecond hard X-ray system, and its application to time-resolved X-ray-diffraction. *Journal of Chemical Physics*, 99:869–875, 1993. 13
- [5] U. Andiel, K. Eidmann, and K. Witte. Time-resolved X-ray K-shell spectra from high density plasmas generated by ultrashort laser pulses. *Physical Review E*, 63:026407, 2001. 16
- [6] U. Andiel, K. Eidmann, K. Witte, I. Uschmann, and E. Forster. Comparative study of time-resolved K-shell spectra from aluminum plasmas generated by ultrashort laser pulses at 395 and 790 nm. *Applied Physics Letters*, 80(2):198–200, 2002. 16
- [7] K. Anduleit and G. Materlik. A holographic approach to point defect structure determination in inorganic crystals: Er-doped  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . *Acta Crystallographica Section A*, 59:138–142, 2003. 12
- [8] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, R. Bruch, H. Legall, H. Stiel, M. Woerner, and T. Elsaesser. Comparison of focusing optics for femtosecond X-ray diffraction. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 80:715–719, 2005. 17, 18
- [9] W. Baumann. The role of polarizabilities in the fluorescence behavior of 4-cyano-n,n-dimethylaniline. *Zeitschrift für Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences*, 36:868–875, 1981. 4
- [10] W. Baumann, H. Bischof, J.C. Frohling, C. Brittinger, W. Rettig, and K. Rotkiewicz. Considerations on the dipole-moment of molecules forming the twisted intramolecular charge-transfer state. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 64:49–72, 1992. 4

- [11] H. Bischof, W. Baumann, N. Detzer, and K. Rotkiewicz. Gas-phase dipole-moments of molecules in their fluorescent state. *Chemical Physics Letters*, 116:180–185, 1985. 6
- [12] A. Blumen, G. Zumofen, and J. Klafter. Target annihilation by random walkers. *Physical Review B*, 30:5379–5382, 1984. 60
- [13] A.M. Bock, D. Schmid, and C. Kryschi. Femtosecond probing of exciton relaxation and transport dynamics in polybithiophene. *Journal of Chemical Physics*, 111(3):1185–1190, 1999. 58
- [14] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 1992. 29
- [15] Markus Braun. Linear und nichtlinear optische Eigenschaften von Einkristallen des unsymmetrisch substituierten Diacetylen NP/4-MPU. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 1996. 30
- [16] S. Braun, L. van Loyen, H. Mai, and A. Leson. Lichtstarke Röntgenspiegel. *Laser und Photonik*, (1):18–21, April 2003. 18
- [17] F. Brunel. Not-so-resonant, resonant absorption. *Physical Review Letters*, 59(1):52–55, 1987. 15
- [18] F. Brunel. Anomalous absorption of high-intensity subpicosecond laser-pulses. *Physics of Fluids*, 31(9):2714–2719, 1988. 15
- [19] N. Chattopadhyay, J. Rommens, M. Van der Auweraer, and F.C. De Schryver. Laser-induced optoacoustic studies of the non-radiative deactivation of ICT probes DMABN and DMABA. *Chemical Physics Letters*, 264:265–272, 1997. 42
- [20] N. Chattopadhyay, C. Serpa, L.G. Arnaut, and S.J. Formosinho. Coexistence of two triplets for the twisted intramolecular charge transfer (TICT) probe 4-(dimethylamino)benzotrile in polar solvents: An experimental evidence. *Helvetica Chimica Acta*, 85:19–26, 2002. 49
- [21] C. Chudoba, A. Kummrow, J. Dreyer, J. Stenger, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, and K.A. Zachariasse. Excited state structure of 4-(dimethylamino)-benzotrile studied by femtosecond mid-infrared spectroscopy and ab initio calculations. *Chemical Physics Letters*, 309:357–363, 1999. 6
- [22] B. Chutny and A.J. Swallow. Aromatic anions and free radicals in pulse radiolysis of aqueous solutions of benzotrile. *Transactions of the Faraday Society*, 66:2847–&, 1970. 49, 54
- [23] D.P. Craig and S.H. Walmsley. *Excitons in Molecular Crystals*. Benjamin, New York, 1968. 58

- 
- [24] R. S. Craxton. Theory of high-efficiency 3rd harmonic-generation of high-power Nd-glass laser-radiation. *Optics Communications*, 34:474–478, 1980. 21
- [25] S. Dahne, W. Freyer, K. Teuchner, J. Dobkowski, and Z.R. Grabowski. Dual and Multiple Fluorescence Mechanisms of Para-dimethylaminobenzaldehyde and Its Trimethylene-bridged Double Molecule. *Journal of Luminescence*, 22:37–49, 1980. 4
- [26] M.F. DeCamp, D.A. Reis, D.M. Fritz, P.H. Bucksbaum, E.M. Dufresne, and R. Clarke. X-ray synchrotron studies of ultrafast crystalline dynamics. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12:177–192, 2005. 1
- [27] A. Demeter, S. Druzhinin, M. George, E. Haselbach, J. L. Roulin, and K.A. Zachariasse. Dual fluorescence and fast intramolecular charge transfer with 4-(diisopropylamino) benzonitrile in alkane solvents. *Chemical Physics Letters*, 323:351–360, 2000. 4, 40, 42, 53, 54
- [28] A. Demeter and K.A. Zachariasse. Fluorescence of crystalline 4-(dimethylamino)benzonitrile. absence of dual fluorescence and observation of single-exponential fluorescence decays. *Chemical Physics Letters*, 380:699–703, 2003. 6, 50, 63
- [29] Y.S. Derbenev, A.M. Kondratenko, and E.L. Saldin. On the possibility of using a free-electron laser for polarization of electrons in storage-rings. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 193:415–421, 1982. 14
- [30] R. Dietsch, T. Holz, H. Mai, C.F. Meyer, R. Scholz, and B. Wehner. High precision large area pld of X-ray optical multilayers. *Applied Surface Science*, 129:451–456, 1998. 18
- [31] S.I. Druzhinin, A. Demeter, V.A. Galievsky, T. Yoshihara, and K.A. Zachariasse. Thermally activated internal conversion with 4-(dimethylamino)benzonitrile, 4-(methylamino)benzonitrile, and 4-aminobenzonitrile in alkane solvents. no correlation with intramolecular charge transfer. *Journal of Physical Chemistry A*, 107:8075–8085, 2003. 42, 50
- [32] S.I. Druzhinin, A. Demeter, and K. A. Zachariasse. Dual fluorescence and intramolecular charge transfer with crystalline 4-(diisopropylamino)benzonitrile. *Chemical Physics Letters*, 347:421–428, 2001. 6, 63
- [33] J. Du Mond and Y.P. Youtz. Selective X-ray diffraction from artificially stratified metal films deposited by evaporation. *Physical Review*, 48:703–704, 1935. 18

- [34] J. Du Mond and Y.P. Youtz. An X-ray method of determining rates of diffusion in the solid state. *Journal of Applied Physics*, 11:357–365, 1940. 18
- [35] H. Däubler, V.I. Yudson, and P. Reinecker. Excimer formation in pyrene crystals. *Journal of Luminescence*, 72-74:909–911, 1997. 58
- [36] D.C. Eder, G. Pretzler, E. Fill, K. Eidmann, and A. Saemann. Spatial characteristics of  $K_\alpha$  radiation from weakly relativistic laser plasmas. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 70:211–217, 2000. 14, 20
- [37] A. Egbert, B.N. Chichkov, C. Fallnich, S. Zimmermann, and A. Reinhold. Femtosecond laser-driven X-ray tube. *Optical Engineering*, 41:2658–2667, 2002. 13
- [38] A. Egbert, B.N. Chichkov, and A. Ostendorf. Ultrashort X-ray source driven by femtosecond laser pulses. *Europhysics Letters*, 56:228–233, 2001. 13
- [39] A. Egbert, B. Mader, and B.N. Chichkov. Novel femtosecond laser-driven X-ray source. *Laser Physics*, 12:403–408, 2002. 13
- [40] A. Egbert, B. Mader, B. Tkachenko, C. Fallnich, B. N. Chichkov, H. Stiel, and P. V. Nickles. High-repetition rate femtosecond laser-driven hard-X-ray source. *Applied Physics Letters*, 81:2328–2330, 2002. 13
- [41] K. Estabrook and W.L. Kruer. Properties of resonantly heated electron distributions. *Physical Review Letters*, 40(1):42–45, 1978. 15
- [42] K.G. Estabrook, E.J. Valeo, and W.L. Kruer. 2-dimensional relativistic simulations of resonance-absorption. *Physics of Fluids*, 18(9):1151–1159, 1975. 15
- [43] F. Ewald, H. Schwoerer, and R. Sauerbrey.  $K_\alpha$ -radiation from relativistic laser-produced plasmas. *Europhysics Letters*, 60(5):710–716, 2002. 14, 15
- [44] E. Fill, J. Bayerl, and R. Tommasini. A novel tape target for use with repetitively pulsed lasers. *Review of Scientific Instruments*, 73:2190–2192, 2002. 14, 15, 20
- [45] G.R. Fleming, J.M. Morris, and G.W. Robinson. Direct observation of rotational diffusion by picosecond spectroscopy. *Chemical Physics*, 17:91–100, 1976. 44
- [46] Center for X-Ray Optics (Berkeley Lab), 2005. [http://www-cxro.lbl.gov/optical\\_constants/atten2.html](http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/atten2.html). 39
- [47] D.W. Forslund, J.M. Kindel, and K. Lee. Theory of hot-electron spectra at high laser intensity. *Physical Review Letters*, 39(5):284–288, 1977. 15



- [48] D.W. Forslund, J.M. Kindel, K. Lee, E.L. Lindman, and R.L. Morse. Theory and simulation of resonant absorption in a hot plasma. *Physical Review A*, 11(2):679–683, 1975. 15
- [49] J.P. Freidberg, R.W. Mitchell, Morse R.L., and L.I. Rudsinski. Resonant adsorption of laser light by plasma targets. *Physical Review Letters*, 28(13):795–799, 1972. 15
- [50] W. Frey, C. Root, P. Gilch, and M. Braun. Crystal structure of 4-(diisopropylamino)benzotrile,  $C_{13}H_{18}N_2$ . *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 219(3):291–292, 2004. 35
- [51] W. Fuss, K.K. Pushpa, W. Rettig, W.E. Schmid, and S.A. Trushin. Ultrafast charge transfer via a conical intersection in dimethylaminobenzotrile. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 1:255–262, 2002. 48, 55
- [52] P. Gibbon and A.R. Bell. Collisionless absorption in sharp-edged plasmas. *Physical Review Letters*, 68(10):1535–1538, 1992. 15
- [53] I. Gomez, M. Reguero, M. Boggio-Pasqua, and M.A. Robb. Intramolecular charge transfer in 4-aminobenzonitriles does not necessarily need the twist. *Journal of The American Chemical Society*, 127:7119–7129, 2005. 5, 6, 40, 48, 55
- [54] Z.R. Grabowski, K. Rotkiewicz, and W. Rettig. Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: Focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures. *Chemical Reviews*, 103:3899–4031, 2003. 5, 71
- [55] Z.R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, and E. Kirkorkaminska. Spectroscopy and kinetics of the twisted internal charge-transfer (TICT) excited-state formation in p-substituted dialkylanilines. *Acta Physica Polonica A*, 54:767–776, 1978. 5, 6
- [56] Z.R. Grabowski, K. Rotkiewicz, and A. Siemiarczuk. Dual fluorescence of donor-acceptor molecules and the twisted intra-molecular charge-transfer (TICT) states. *Journal of Luminescence*, 18-9:420–424, 1979. 5
- [57] Z.R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D.J. Cowley, and W. Baumann. Twisted intra-molecular charge-transfer states (TICT) - new class of excited-states with a full charge separation. *Nouveau Journal de Chimie-New Journal of Chemistry*, 3:443–454, 1979. 6, 55
- [58] J.D. Hares, Kilkenny J.D., Key M.H., and J.G. Lunney. Measurement of fast electron spectra and preheating in laser-irradiated targets. *Physical Review Letters*, 42(18):1216–1219, 1979. 15

- [59] Y. Hartman, A.K. Freund, I. Snigireva, A. Souvorov, and A. Snigirev. Two-dimensional X-ray microfocusing using a curved crystal bragg-fresnel lens. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 385:371–375, 1997. 17
- [60] H. Hartschuh, H. Port, and H.C. Wolf. Polarized fs transient absorption of CT states in An-PMDA crystals—Excitonic strings? *Journal of Luminescence*, 94-95:441–445, 2001. 58
- [61] M. Hashimoto and H. Hamaguchi. Structure of the twisted-intramolecular-charge-transfer excited singlet and triplet-states of 4-(dimethylamino)benzonitrile as studied by nanosecond time-resolved infrared-spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 99:7875–7877, 1995. 6, 55
- [62] S.P. Hau-Riege, H. Szoke, H.N. Chapman, A. Szoke, S. Marchesini, A. Noy, H.F. He, M. Howells, U. Weierstall, and J.C.H. Spence. Speden: reconstructing single particles from their diffraction patterns. *Acta Crystallographica Section A*, 60:294–305, 2004. 12
- [63] A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, W. Kühnle, and K.A. Zachariasse. Structure and crystal packing of 4-aminobenzonitriles and 4-amino-3,5-dimethylbenzonitriles at various temperatures. *Acta Crystallographica*, B50:363–373, 1994. 35
- [64] F. Heisel and J.A. Miehe. Dynamical study of twisted intramolecular charge-transfer in para-dimethylaminobenzonitrile solutions. *Chemical Physics Letters*, 100:183–188, 1983. 6
- [65] J. Herbich, K. Rotkiewicz, J. Waluk, B. Andresen, and E.W. Thulstrup. Transition-moment directions and molecular-structure of some para-cyano-n,n-dimethylaniline derivatives. *Chemical Physics*, 138:105–113, 1989. 40, 48
- [66] U. Hinze, A. Egbert, B. Chichkov, and K. Eidmann. Generation of picosecond hard-X-ray pulses in a femtosecond-laser-driven X-ray diode. *Optics Letters*, 29:2079–2081, 2004. 13
- [67] Randolph Hoche. Aufbau einer Vielkanaldetektion zur Messung transienter Absorptionsänderungen im Femtosekundenbereich und erste Anwendungen. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1996. 29
- [68] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, and J. Wachtveitl. Noncollinear optical parametric amplifiers with output parameters improved by the application of a white light continuum generated in CaF<sub>2</sub>. *Optics Communications*, 194:443–448, 2001. 29

- 
- [69] Robert Huber. *Elektronentransfer an Farbstoff-Halbleiter-Grenzflächen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002. 28, 29
- [70] D. Huppert, S.D. Rand, P.M. Rentzepis, P.F. Barbara, W.S. Struve, and Z.R. Grabowski. Picosecond kinetics of para-dimethylaminobenzonitrile. *Journal of Chemical Physics*, 75:5714–5719, 1981. 6, 50, 55
- [71] D. Huppert, S.D. Rand, P.M. Rentzepis, P.F. Barbara, W.S. Struve, and Z.R. Grabowski. Dynamics of the dual fluorescences of para-dimethylaminobenzonitrile. *Journal of Photochemistry*, 18:89–95, 1982. 6
- [72] L. Jiang, B. Verman, B. Kim, Y. Platonov, Z. Al-Mosheky, R. Smith, and N. Grupido. Application of multilayer optics to X-ray diffraction systems. *The Rigaku Journal*, 18(2):13–22, 2001. 18
- [73] Q. Johnson, A.C. Mitchell, and I.D. Smith. Flash X-ray tube for diffraction studies on a 2-stage light-gas gun. *Review of Scientific Instruments*, 51:741–749, 1980. 13
- [74] A.C. Jones and D. Phillips. Laser Induced Fluorescence of 4-N, N-Dimethylaminobenzonitril (DMABN) and Related Compounds. *Laser Chemistry*, 9:317–337, 1988. 6, 50
- [75] N. Kamijo, S. Tamura, Y. Suzuki, K. Handa, A. Takeuchi, S. Yamamoto, M. Ando, K. Ohsumi, and H. Kihara. Fabrication of a hard X-ray sputtered-sliced fresnel phase zone plate. *Review of Scientific Instruments*, 68:14–16, 1997. 17
- [76] S. Kato and Y. Amatatsu. A theoretical-study on the mechanism of charge-transfer state formation of 4-(n,n-dimethylamino)benzonitrile in an aqueous solution. *Journal of Chemical Physics*, 92:7241–7257, 1990. 40, 48
- [77] J.C. Kieffer, P. Audebert, M. Chaker, J.P. Matte, H. Pepin, T.W. Johnston, P. Maine, D. Meyerhofer, J. Delettrez, D. Strickland, P. Bado, and G. Mourou. Short-pulse laser-absorption in very steep plasma-density gradients. *Physical Review Letters*, 62(7):760–763, 1989. 15
- [78] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, Wien, 12. edition, 1999. 9
- [79] J.D. Kmetec, C.L. Gordon, J.J. MacKlin, B.E. Lemoff, G.S. Brown, and S.E. Harris. MeV X-ray generation with a femtosecond laser. *Physical Review Letters*, 68:1527–1530, 1992. 16
- [80] G. Kohler, G. Grabner, and K. Rotkiewicz. Nonradiative deactivation and triplet-states in donor aryl acceptor compounds (dialkylaminobenzonitriles). *Chemical Physics*, 173:275–290, 1993. 49

- [81] R. Kohlrausch. *Annalen der Physik*, 12:393, 1847. 60
- [82] W. Kossel, V. Loeck, and H. Voges. Die Richtungsverteilung der in einem Kristall entstandenen charakteristischen Röntgenstrahlung. *Zeitschrift für Physik*, 94:139–144, 1935. 21
- [83] W. Kraus and G. Nolze. POWDER CELL - a programm for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*, 29:301–303, 1996. 35, 70
- [84] A. Kummrow, J. Dreyer, C. Chudoba, J. Stenger, E. Theodorus, J. Nibbering, and T. Elsaesser. Ultrafast charge transfer studied by femtosecond ir-spectroscopy and ab initio calculations. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 47:721–728, 2000. 6
- [85] W.M. Kwok, C. Ma, M.W. George, D.C. Grills, P. Matousek, A.W. Parker, D. Phillips, W.T. Toner, and M. Towrie. Further time-resolved spectroscopic investigations on the intramolecular charge transfer state of 4-dimethylaminobenzonitrile (DMABN) and its derivatives, 4-diethylaminobenzonitrile (DEABN) and 4-dimethylamino-3,5-dimethylbenzonitrile (TMABN). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5:1043–1050, 2003. 6
- [86] W.M. Kwok, C. Ma, P. Matousek, A. W. Parker, D. Phillips, W.T. Toner, and M. Towrie. Time-resolved resonance Raman spectra of the intramolecular charge transfer state of DMABN. *Chemical Physics Letters*, 322:395–400, 2000. 6, 55
- [87] W.M. Kwok, C. Ma, P. Matousek, A.W. Parker, D. Phillips, W.T. Toner, M. Towrie, and S. Umaphathy. A determination of the structure of the intramolecular charge transfer state of 4-dimethylaminobenzonitrile (DMABN) by time-resolved resonance Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 105:984–990, 2001. 6, 55
- [88] W.M. Kwok, C. Ma, D. Phillips, P. Matousek, A.W. Parker, and M. Towrie. Picosecond time-resolved study of 4-dimethylaminobenzonitrile in polar and nonpolar solvents. *Journal of Physical Chemistry A*, 104:4188–4197, 2000. 48, 49, 51
- [89] W.M. Kwok, C. Ma, D. Phillips, P. Matousek, A.W. Parker, M. Towrie, and W.T. Toner. Transient Absorption and Kerr gated TR<sup>3</sup> study of DMABN and its derivatives. *Central Laser Facility Annual Report 2002/2003*, pages 105–106, 2003. 53

- [90] W.M. Kwok, C.S. Ma, P. Matousek, A.W. Parker, D. Phillips, M. Towrie, and W.T. Toner. Time-resolved resonance Raman studies of the intramolecular charge transfer (ICT) state of 4-dimethylaminobenzonitrile (DMABN). *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 222:219, 2001. 6
- [91] G. Köhler, K. Rechthaler, K. Rotkiewicz, and W. Rettig. Formation and stabilization of twisted intramolecular charge transfer states in binary mixed solvents. *Chemical Physics*, 207:85–101, 1996. 50
- [92] U. Leinhos, W. Kuhnle, and K.A. Zachariasse. Intramolecular charge-transfer and thermal exciplex dissociation with para-aminobenzonitriles in toluene. *Journal of Physical Chemistry*, 95:2013–2021, 1991. 49
- [93] H.E. Lessing and A. von Jena. Separation of rotational diffusion and level kinetics in transient absorption spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 42(2):213–217, 1976. 44
- [94] Advanced Light Source (ALS), 2005. [http://www-als.lbl.gov/als/synchrotron\\_sources.html](http://www-als.lbl.gov/als/synchrotron_sources.html). 14
- [95] E. Lippert, W. Lüder, and H. Boos. In A. Mangini, editor, *Advances in Molecular Spectroscopy*, page 443. Pergamon Press, Oxford, 1962. 2, 3, 4, 40
- [96] E. Lippert, W. Rettig, V. Bonacickoutecky, F. Heisel, and J. A. Mieke. Photophysics of internal twisting. *Advances in Chemical Physics*, 68:1–173, 1987. 5
- [97] S. Lochbrunner, T. Wilhelm, J. Piel, S. Spörlein, and E. Riedle. Sub-20-fs tunable pulses in the visible and NIR by noncollinear parametric amplification (NOPA). In M.M. Fejer, H. Injeyan, and U. Keller, editors, *OSA Trends in Optics and Photonics*, volume 26, page 366. OSA, 1999. 28
- [98] K. Lonsdale. Divergent-beam X-ray photography of crystals. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 240:219–252, 1947. 21
- [99] Ingo Lutz. *Vielkanal Femtosekundenspektroskopie der Primärreaktionen von archaebakteriellen Retinalproteinen im sichtbaren Spektralbereich*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001. 28
- [100] C. Ma, W.M. Kwok, P. Matousek, A. W. Parker, D. Phillips, W.T. Toner, and M. Towrie. Time-resolved study of the triplet state of 4-dimethylaminobenzonitrile (DMABN). *Journal of Physical Chemistry A*, 105:4648–4652, 2001. 48

- [101] C. Ma, W.M. Kwok, P. Matousek, A. W. Parker, D. Phillips, W.T. Toner, and M. Towrie. Excited states of 4-aminobenzonitrile (ABN) and 4-dimethylaminobenzonitrile (DMABN): Time-resolved resonance Raman, transient absorption, fluorescence, and ab initio calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, 106:3294–3305, 2002. 6, 48
- [102] G.J. Maalouf, J.C. Hoch, A.S. Stern, H. Szoke, and A. Szoke. Holographic methods in X-ray crystallography. III. 1st numerical results. *Acta Crystallographica Section A*, 49:866–871, 1993. 12
- [103] T. Missalla, I. Uschmann, E. Forster, G. Jenke, and D. von der Linde. Monochromatic focusing of subpicosecond X-ray pulses in the keV range. *Review of Scientific Instruments*, 70:1288–1299, 1999. 18
- [104] J.B. Murphy and C. Pellegrini. Generation of high-intensity coherent radiation in the soft-X-ray and vacuum ultraviolet region. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 2:259–264, 1985. 14
- [105] H. Nakano, T. Nishikawa, H. Ahn, and N. Uesugi. Temporal evolution of soft X-ray pulse emitted from aluminum plasma produced by a pair of Ti:sapphire laser pulses. *Applied Physics Letters*, 69(20):2992–2994, 1996. 14
- [106] M. Nantel, G. Ma, S. Gu, C.Y. Cote, J. Itatani, and D. Umstadter. Pressure ionization and line merging in strongly coupled plasmas produced by 100-fs laser pulses. *Physical Review Letters*, 80(20):4442–4445, 1998. 16
- [107] T. Okada, N. Mataga, and W. Baumann.  $S_n \leftarrow S_1$  absorption-spectra of 4-(n,n-dimethylamino)benzonitrile in various solvents - confirmation of the intramolecular ion-pair state in polar-solvent. *Journal of Physical Chemistry*, 91:760–762, 1987. 47, 48
- [108] T. Okada, M. Uesugi, G. Kohler, K. Rechthaler, K. Rotkiewicz, W. Rettig, and G. Grabner. Time-resolved spectroscopy of DMABN and its cage derivatives 6-cyanobenzquinuclidine (CBQ) and benzquinuclidine (BQ). *Chemical Physics*, 241:327–337, 1999. 48, 49
- [109] H. Okamoto. Picosecond transient infrared spectrum of 4-(dimethylamino)-benzonitrile in the fingerprint region. *Journal of Physical Chemistry A*, 104:4182–4187, 2000. 6
- [110] H. Okamoto, H. Inishi, Y. Nakamura, S. Kohtani, and R. Nakagaki. Picosecond infrared spectra of isotope-substituted 4-(dimethylamino)benzonitriles and molecular structure of the charge-transfer singlet excited state. *Journal of Physical Chemistry A*, 105:4182–4188, 2001. 6

- 
- [111] A. Passner. Laser driven high-power pulsed X-ray tube. *Review of Scientific Instruments*, 43:1640–1643, 1972. 13
- [112] J. Piel, M. Beutter, and E. Riedle. 20-50-fs pulses tunable across the near infrared from a blue-pumped noncollinear parametric amplifier. *Optics Letters*, 25:180–182, 2000. 28
- [113] J.R. Platt. Classification of spectra of cata-condensed hydrocarbons. *Journal of Chemical Physics*, 17:484–495, 1949. 4
- [114] G. Pretzler, F. Brandl, J. Stein, E. Fill, and J. Kuba. High-intensity regime of X-ray generation from relativistic laser plasmas. *Applied Physics Letters*, 82(21):3623–3625, 2003. 16
- [115] C. Reich, P. Gibbon, I. Uschmann, and E. Forster. Yield optimization and time structure of femtosecond laser plasma  $K_{\alpha}$  sources. *Physical Review Letters*, 84(21):4846–4849, 2000. 15
- [116] W. Rettig, K. Rotkiewicz, and W. Rubaszewska. Twist angle dependent mesomerism and spectroscopy in substituted anilines - absorption and fluorescence-spectra of indoline derivatives as planar model compounds. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 40:241–249, 1984. 6
- [117] W. Rettig and G. Wermuth. The kinetics of formation of twisted intramolecular charge-transfer (TICT) states in para-substituted dialkylanilines - consequences of conical intersections along the reaction coordinate. *Journal of Photochemistry*, 28:351–366, 1985. 4, 48
- [118] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Sporlein, and W. Zinth. Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 71:457–465, 2000. 28
- [119] C. Rischel, A. Rousse, I. Uschmann, P.A. Albouy, J.P. Geindre, P. Audebert, J.C. Gauthier, E. Forster, J.L. Martin, and A. Antonetti. Femtosecond time-resolved X-ray diffraction from laser-heated organic films. *Nature*, 390:490–492, 1997. 69
- [120] K. Rotkiewicz, Z.R. Grabowski, A. Krowczynski, and W. Kuhnle. Picosecond chemical relaxation of excited para-cyano-n, n-dialkylanilines. *Journal of Luminescence*, 12:877–885, 1976. 6
- [121] K. Rotkiewicz., K.H. Grellmann, and Z.R. Grabowski. Reinterpretation of anomalous fluorescence of para-n,n-dimethylamino-benzonitrile. *Chemical Physics Letters*, 19:315–318, 1973. 5, 6

- [122] K. Rotkiewicz, H. Leismann, and W. Rettig. Fluorescence lifetime study of p-cyano-n,n-dialkylaniline self-complexes in non-polar solvents. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 49:347–367, 1989. 6, 50
- [123] K. Rotkiewicz and W. Rubaszewska. Intramolecular electron-transfer excited-state in 6-cyanobenzquinuclidine. *Chemical Physics Letters*, 70:444–448, 1980. 6
- [124] K. Rotkiewicz and W. Rubaszewska. Intramolecular charge-transfer state and unusual fluorescence from an upper excited singlet of a nonplanar derivative of p-cyano-n, n-dimethylaniline. *Journal of Luminescence*, 27:221–230, 1982. 6
- [125] A. Rouse, P. Audebert, J.P. Geindre, F. Fallies, J.C. Gauthier, A. Mysyrowicz, G. Grillon, and A. Antonetti. Efficient  $K_{\alpha}$ -X-ray source from femtosecond laser-produced plasmas. *Physical Review E*, 50(3):2200–2207, 1994. 15
- [126] A. Rouse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, E. Forster, P. Audebert, J.P. Geindre, J.C. Gauthier, and D. Hulin. Time-resolved femtosecond X-ray diffraction by an ultra-short pulse produced by a laser. *Measurement Science & Technology*, 12:1841–1846, 2001. 14
- [127] A. Rouse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, Ph. Balcou, E. Förster, Geindre J.P., P. Audebert, J.C. Gauthier, and D. Hulin. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. *Nature*, 410:65–68, 2001. 69
- [128] A. Rouse, C. Rischel, and J.C. Gauthier. Colloquium: Femtosecond X-ray crystallography. *Reviews of Modern Physics*, 73(1):17–31, 2001. 14, 21
- [129] W.C. Röntgen. Über eine neue Art von Strahlen (Vorläufige Mittheilung). In *Sitzungsberichte der physikalisch-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg*, pages 132–141, 1895. 7
- [130] W.C. Röntgen. Über eine neue Art von Strahlen, 2. Mittheilung. In *Sitzungsberichte der physikalisch-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg*, pages 11–19, 1896. 7
- [131] W.C. Röntgen. Über eine neue Art von Strahlen, 2. Mittheilung. *Annalen der Physik und Chemie*, 64:12–17, 1898. 7
- [132] W.C. Röntgen. Über eine neue Art von Strahlen (Vorläufige Mittheilung). *Annalen der Physik und Chemie*, 64:1–11, 1898. 7
- [133] H. Saigusa, S. Sun, and E.C. Lim. Excimer formation dynamics in pure and mixed naphthalene clusters. *Journal of Chemical Physics*, 97(12):9072–9080, 1992. 58



- 
- [134] W. Schuddeboom, S.A. Jonker, J.M. Warman, U. Leinhos, W. Kuhle, and K.A. Zachariasse. Excited-state dipole-moments of dual fluorescent 4-(dialkylamino)benzonitriles - influence of alkyl chain-length and effective solvent polarity. *Journal of Physical Chemistry*, 96:10809–10819, 1992. 4, 49
- [135] The Science Museum, 2004. [http://www.makingthemodernworld.org.uk/everyday\\_life/work/1880-1939/TL.0072/](http://www.makingthemodernworld.org.uk/everyday_life/work/1880-1939/TL.0072/). 8
- [136] M. Seel, E. Wildermuth, and W. Zinth. A multichannel detection system for application in ultra-fast spectroscopy. *Measurement Science and Technology*, 8:449–452, 1997. 29
- [137] L. Serrano-Andres, M. Merchán, B.O. Roos, and R. Lindh. Theoretical-study of the internal charge-transfer in aminobenzonitriles. *Journal of the American Chemical Society*, 117:3189–3204, 1995. 6, 40, 48, 55
- [138] M.F. Shlesinger and E.W. Montroll. On the williams-watts function of dielectric-relaxation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Physical Sciences*, 81:1280–1283, 1984. 60
- [139] A. Siemiarczuk, Z.R. Grabowski, and A. Krowczynski. 2 emitting states of excited para-(9-anthryl)-n,n-dimethylaniline derivatives in polar-solvents. *Chemical Physics Letters*, 51:315–320, 1977. 5
- [140] E.A. Silinsh. *Organic Molecular Crystals; Their Electronic States*. Springer Verlag, New York, 1980. 58
- [141] H. K. Sinha, S. Muralidharan, and K. Yates. Ground and excited-state dipole-moments of planar vs twisted p-n,n-(dimethylamino)benzotrile systems - maximum charge-transfer for minimum overlap. *Canadian Journal of Chemistry- Revue Canadienne de Chimie*, 70:1932–1938, 1992. 4
- [142] A. Sjogren, M. Harbst, C.G. Wahlstrom, S. Svanberg, and C. Olsson. High-repetition-rate, hard X-ray radiation from a laser-produced plasma: Photon yield and application considerations. *Review of Scientific Instruments*, 74(4):2300–2311, 2003. 14
- [143] J.R. Somoza, A. Szoke, and H. Szoke. A simple inverse method for calculating electron-density maps. *Acta Crystallographica Section A*, 57:678–680, 2001. 12
- [144] J.R. Somoza, H. Szoke, D.M. Goodman, P. Beran, D. Truckses, S. H. Kim, and A. Szoke. Holographic methods in X-ray crystallography. iv. a fast algorithm and its application to macromolecular crystallography. *Acta Crystallographica Section A*, 51:691–708, 1995. 12

- [145] Sebastian Spörlein. *Femtosekunden-Spektroskopie schnellster Strukturänderungen in Peptid-Chromophor-Komplexen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001. 28, 29
- [146] P. Suppan. Thermochromic shifts of the fluorescence-spectra of 4-n,n-dimethylaminobenzonitrile in solution. *Journal of Luminescence*, 33:29–32, 1985. 4
- [147] P. Suppan. The role of the solvent in the dual luminescence of 4-n,n-dimethylaminobenzonitrile. *Chemical Physics Letters*, 128:160–161, 1986. 4
- [148] C. Suryanarayana and M. Grand Norton. *X-Ray Diffraction - A Practical Approach*. Plenum Press, New York, 1998. 9
- [149] A. Szoke. Holographic methods in X-ray crystallography. II. Detailed theory and connection to other methods of crystallography. *Acta Crystallographica Section A*, 49:853–866, 1993. 11
- [150] A. Szoke. Time-resolved holographic diffraction at atomic resolution. *Chemical Physics Letters*, 313:777–788, 1999. 12
- [151] S. Techert, F. Schotte, and M. Wulff. Picosecond X-ray diffraction probed transient structural changes in organic solids. *Physical Review Letters*, 86:2030–2033, 2001. 6
- [152] S. Techert and K.A. Zachariasse. Structure determination of the intramolecular charge transfer state in crystalline 4-(diisopropylamino)benzonitrile from picosecond X-ray diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 126:5593–5600, 2004. 6, 68, 69, 70
- [153] U. Teubner, J. Bergmann, B. Vanwonderghem, F.P. Schafer, and R. Sauerbrey. Angle-dependent X-ray-emission and resonance-absorption in a laser-produced plasma generated by a high-intensity ultrashort pulse. *Physical Review Letters*, 70(6):794–797, 1993. 15
- [154] A. C. Thompson and D. Vaughan, editors. *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, second edition, 2001. 9, 13
- [155] V.K. Thorsmølle, Averitt R.D., J. Demsar, X. Chi, Smith D.L., Ramirez A.P., and Taylor A.J. Exciton dynamics in pentacene and tetracene studied using optical pump-probe spectroscopy. In T. Kobayashi, T. Okada, T. Kobayashi, K.A. Nelson, and S. De Silvestri, editors, *Ultrafast Phenomena XIV*, volume 79 of *Springer Series in Chemical Physics*, pages 269–271. Springer, 2005. 58
- [156] I.V. Tomov, J. Chen, X. Ding, and P.M. Rentzepis. Efficient focusing of hard X-rays generated by femtosecond laser driven plasma. *Chemical Physics Letters*, 389:363–366, 2004. 18

- 
- [157] I.V. Tomov, P. Chen, and P.M. Rentzepis. Nanosecond hard X-ray source for time-resolved X-ray-diffraction studies. *Review of Scientific Instruments*, 66:5214–5217, 1995. 13
- [158] I.V. Tomov, P. Chen, and P.M. Rentzepis. Picosecond time-resolved X-ray-diffraction during laser-pulse heating of an Au(111) crystal. *Journal of Applied Crystallography*, 28:358–362, 1995. 6
- [159] D. Umstadter, J. Workman, A. Maksimchuk, X. Liu, U. Ellenberger, J.S. Coe, and C.Y. Chien. Picosecond X-rays from subpicosecond-laser-produced hot-dense matter. *Journal of quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 54(1-2):401–411, 1995. 16
- [160] R.J. Visser and C.A.G.O. Varma. Source of anomalous fluorescence from solutions of 4-n,n-dimethylaminobenzonitrile in polar-solvents. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, 76:453–471, 1980. 4
- [161] Y. Wang. Quenching of singlet and triplet-states of p-n,n-dimethylaminobenzonitrile by tertiary-amines - intramolecular charge-transfer state and excited-state 3-electron bond. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, 84:1809–1823, 1988. 49
- [162] Y. Wang, M. McAuliffe, F. Novak, and K.B. Eisenthal. Picosecond dynamics of twisted internal charge-transfer phenomena. *Journal of Physical Chemistry*, 85:3736–3739, 1981. 6, 40, 48, 50, 55
- [163] J. Wark. X-ray diffraction - table-top picosecond sources. *Nature*, 398:284–285, 1999. 2, 14
- [164] J.S. Wark, D. Riley, N.C. Woolsey, G. Keihn, and R.R. Whitlock. Direct measurements of compressive and tensile strain during shock breakout by use of subnanosecond X-ray-diffraction. *Journal of Applied Physics*, 68:4531–4534, 1990. 6
- [165] G. Wermuth, W. Rettig, and E. Lippert. The dual fluorescence of p-substituted Dialkylanilines - The twist mechanism occurs even in inert solvents. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 85:64–70, 1981. 4
- [166] T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle. Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter. *Optics Letters*, 22:1494–1496, 1997. 28
- [167] G. Williams and D.C. Watts. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions of the Faraday Society*, 66:80, 1970. 60

- [168] L.R. Williams and K.A. Nelson. Excimer formation in pyrene molecular crystal: Femtosecond dynamics of an oriented bimolecular reaction. *Journal of Chemical Physics*, 87(12):7346–7347, 1987. 58
- [169] K.A. Zachariasse, M. Grobys, T. von der Haar, A. Hebecker, Y.V. Ilichev, Y.B. Jiang, O. Morawski, and W. Kuhnle. Intramolecular charge transfer in the excited state. kinetics and configurational changes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 102:59–70, 1996. 40, 42, 48, 50
- [170] K.A. Zachariasse, M. Grobys, T. von der Haar, A. Hebecker, Y.V. Ilichev, O. Morawski, I. Rückert, and W. Kühnle. Photoinduced intramolecular charge transfer and internal conversion in molecules with a small energy gap between  $S_1$  and  $S_2$ . Dynamics and structure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 105:373–383, 1997. 4, 5
- [171] K.A. Zachariasse, T. von der Haar, A. Hebecker, U. Leinhos, and W. Kuhnle. Intramolecular charge-transfer in aminobenzonitriles - requirements for dual fluorescence. *Pure and Applied Chemistry*, 65:1745–1750, 1993. 40, 48
- [172] K.A. Zachariasse, T. Yoshihara, and S. I. Druzhinin. Picosecond and nanosecond fluorescence decays of 4-(dimethylamino)phenylacetylene in comparison with those of 4-(dimethylamino)benzotrile. No evidence for intramolecular charge transfer and a nonfluorescing intramolecular charge-transfer state. *Journal of Physical Chemistry A*, 106:6325–6333, 2002. 42
- [173] K.A. Zachariasse, T. Yoshihara, and S.I. Druzhinin. Picosecond and nanosecond fluorescence decays of 4-(dimethylamino)phenylacetylene in comparison with those of 4-(dimethylamino)benzotrile. No evidence for intramolecular charge transfer and a nonfluorescing intramolecular charge transfer state (vol 106a, pg 6326, 2002). *Journal of Physical Chemistry A*, 106:8978, 2002. 42
- [174] N. Zhavoronkov, Y. Gritsai, M. Bargheer, M. Woerner, and T. Elsaesser. Generation of ultrashort  $K_\alpha$  radiation from quasipoint interaction area of femtosecond pulses with thin foils. *Applied Physics Letters*, 86, 2005. 14, 15, 24
- [175] N. Zhavoronkov, Y. Gritsai, G. Korn, and T. Elsaesser. Ultra-short efficient laser-driven hard X-ray source operated at a kHz repetition rate. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 79:663–667, 2004. 14, 15, 24
- [176] N. Zhavoronkov and G. Korn. Regenerative amplification of femtosecond laser pulses in Ti:sapphire at multikilohertz repetition rates. *Optics Letters*, 29:198–200, 2004. 14, 24
- [177] C. Ziener, I. Uschmann, G. Stobrawa, C. Reich, P. Gibbon, T. Feurer, A. Morak, S. Dusterer, H. Schwoerer, E. Forster, and R. Sauerbrey. Optimization of

- $K_{\alpha}$  bursts for photon energies between 1.7 and 7 keV produced by femtosecond-laser-produced plasmas of different scale length. *Physical Review E*, 65:066411, 2002. 16
- [178] W. Zinth and W. Kaiser. Ultrafast Coherent Spectroscopy. In W. Kaiser, editor, *Ultrashort Laser Pulses - Generation and Applications*, volume 60 of *Topics in Applied Physics*, pages 236–277. Springer-Verlag, zweite edition, 1992. 45
- [179] M. Zurek. Entwicklung und Charakterisierung eines Meßsystems zur präzisen Detektion kurzer Lichtimpulse . Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1992. 29



## Danksagung

Ohne die Unterstützung und die Zusammenarbeit mit einer Vielzahl von Menschen wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Daher möchte ich mich an dieser Stelle bei einigen Leuten bedanken, die direkt oder indirekt dazu beigetragen haben. Namentlich sind dies:

**Prof. Dr. Wolfgang Zinth**, der mir nach der Diplomarbeit hier am Lehrstuhl die Möglichkeit gegeben hat mit einem neuen Forschungsthema weiter zu arbeiten.

**Die DFG**, die meine Stelle im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1134 finanziert hat.

**Dr. Markus Braun und Dr. Peter Gilch**, die mir für die Planung und Durchführung meiner Arbeiten die nötige Freiheit gelassen haben, bei Fragen und Problemen aber jederzeit zur Verfügung standen. Beide haben diese Arbeit im Vorfeld durchgesehen und mit ihren Verbesserungsvorschlägen viel zur Lesbarkeit und zum Verständnis beigetragen. Unsere Reise nach Cargese zur Summerschool (und die Klärung der Frage: Wie viele Wissenschaftler bringt man in einen VW Passat?) wird mir unvergessen bleiben. Markus sei zudem für die moralische und tatkräftige Unterstützung der Mess-Wochen in Berlin gedankt.

### **Max-Planck-Institut für Quantenoptik:**

**Dr. Ernst Fill und Dr. Riccardo Tommasini:** Für die unkomplizierte und unbürokratische Zusammenarbeit. „... We have the laser tomorrow 10-13 ...“

### **Max-Born-Institut für Kurzeitspektroskopie:**

**Dr. Michael Wörner**, der weite Teile der dargestellten Interpretation entworfen und mit Simulationen unterstützt hat.

**Dr. Matias Bargheer und Clemens von Korff-Schmising**, die mit uns im Regelfall bis spät in die Nacht im Labor waren und Daten aufgenommen haben.

### **Lehrstuhl für BioMolekulare Optik:**

**Dr. Helmut Satzger und Thorben Cordes**, mein Vorgänger bzw. Nachfolger für die UV/VIS Spektroskopie in Labor Z20. Mit beiden kann man nicht nur gut zusammen arbeiten, sondern auch eine Menge anderen Blödsinn machen.

**Die ‚Infrarot-Seite‘ des Labors Z20:** Bestehend aus **Dr. Arne Sieg, Tobias Schrader, Wolfgang Schreier, Florian Koller, Nadja Regner und Markus Huber**. Ich habe mehr als einmal von euren Bemühungen profitiert nicht nur einen stabilen, sondern einen super-stabilen Laser zu haben. Darüber hinaus

hat Tobi auch noch die Mühen auf sich genommen meine Kristall-Proben auch mal im Infraroten zu messen.

**Die Besetzung der Büros am Hauptgang:** Für das gute Arbeitsklima

**Wolfgang Schreier**, dessen endlose Geduld beim Laser justieren erst bei der Arbeit mit Origin ein Ende findet.

**Constanze Sobotta und Birgit von Holt**, die einem das Leben am Schreibtisch versüßen.

**Stephan Malkmus**, der mit mir jedes Jahr den Stadtlauf rennt.

**Helmut Satzger**, „... ich werd' nie fertig...“

**Thorben Cordes**, „... justier ich mal das Döner-Ding. Sching, Sching ... Grützwurst ...“

**Bernhard Schmid**, der regelmäßig gezeigt hat wie wichtig ein Mittagsschläfchen ist.

**Stefan Laimgruber**, der mit seiner Digitalkamera einige Schandtaten am BMO dokumentiert hat.

**Björn Heinz**, der das Xanthon-Projekt mit Fluoreszenzuntersuchungen weiterführt.

**Das Sekretariat des BMO:** Alexandra Michaelis, Barbara Podolski und Marianne Widmann für die Organisation von Flügen und Zügen, die Bearbeitung von Reisekosten-Abrechnungen und Vertragsverlängerungen und für den Überblick in meiner Urlaubsplanung.

**Das Team der Werkstätten:** Rudi Schwarz, Alfons Stork und Christian Hausmann aus der Mechanik-Werkstatt, die bei Bedarf auch mal eine Schraube mit Linksgewinde selbst herstellen. Harald Hoppe aus der Optik-Werkstatt, der einige Zeit mit dem Versuch verbracht hat DMABN Kristalle dünn zu schleifen. Darüber hinaus organisieren sie die sozialen Höhepunkte wie Wies'n Besuche, Betriebsausflüge und Weihnachtsfeiern.

Alle Administratoren, Druckerbeauftragten, Verantwortlichen für Kühlwasserversorgung und Klimaanlage usw., deren Arbeit man nur sieht, wenn etwas nicht funktioniert.

**und außerdem**

**Meine Familie:** Dafür, dass sie mir immer den Rücken frei gehalten hat.



## Lebenslauf

Christopher James Root  
geboren am 12.9.1975 in München  
ledig

1982 - 1986 Grundschule in Wörth

1986 - 1995 Gymnasium Erding

1995 - 1996 Wehrdienst beim SanLehrBtl 851 München

1996 - 2002 Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München

2002 Diplom der Physik  
Titel der Diplomarbeit: ‚Femtosekundenspektroskopie der Chromophordynamik von wasserlöslichen Azopeptiden‘

2002 - 2006 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Biomolekulare Optik der Ludwig-Maximilians-Universität München