
Femtosekunden-Infrarot-Spektroskopie an Propionsäure-Dimeren und an photochromen Fulgiden und Fulgimiden

Florian Koller



München 2007

Femtosekunden-Infrarot-Spektroskopie an Propionsäure-Dimeren und an photochromen Fulgiden und Fulgimiden

Florian Koller

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

vorgelegt von
Florian Koller
aus Rosenheim

München, den 16.05.2007

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth

Zweitgutachter: Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle

Tag der mündlichen Prüfung: Freitag, 13.07.2007

ΕΟΙΚΑ ΓΟΥΝ ΤΟΥΤΟΥ ΓΕ ΣΜΙΚΡΩ ΤΙΝΙ ΑΥΤΩ
ΤΟΥΤΩ ΣΟΦΩΤΕΡΟΣ ΕΙΝΑΙ, ΟΤΙ Α ΜΗ ΟΙΔΑ ΟΥΔΕ
ΟΙΟΜΑΙ ΕΙΔΕΝΑΙ. ¹

PLATON, *Apologie*, 21d

Est quidem vera lex recta ratio naturae congruens,
diffusa in omnes, constans, sempiterna, quae vocet ad
officium iubendo, vetando a fraude deterreat; quae tamen
neque probos frustra iubet aut vetat nec improbos iubendo
aut vetando movet. ²

MARCUS TULLIUS CICERO, *De re publica*, III.33

Lukkedoerendunandurraskewdylooshoofermoy-
portertooryzoosphalnabortansporthaokansa-
kroidverjkapakkapuk. ³

JAMES JOYCE, *Finnegans Wake*, II.1

¹Es scheint also, ich bin doch noch ein kleines Stück weiser als er, nämlich um dies: Was ich nicht weiß, das bilde ich mir auch nicht ein zu wissen.

²**Es ist aber das wahre Gesetz die richtige Vernunft**, die mit der Natur in Einklang steht, sich in alle ergießt, in sich konsequent, ewig ist, die durch Befehle zur Pflicht ruft, durch Verbieten von Täuschung abschreckt, die indessen den Rechtschaffenen nicht vergebens befiehlt oder verbietet, Ruchlose aber durch Geheiß und Verbot nicht bewegt.

³⟨Schließen einer Türe⟩ (aus *Finnegans Wake* stammt auch der Begriff „Quarks“)

Kurzfassung

Experimente mit hohen Struktur- und Zeitaufösungen sind Voraussetzungen, um ein detailliertes Verständnis grundlegender Prozesse auf molekularer Ebene zu erlangen. Zeitaufösungen im Bereich von Femtosekunden kann die Anreg-Abtast-Laserspektroskopie erreichen. Mit Abtastimpulsen im infraroten Spektralbereich lassen sich zudem die nötigen strukturellen Informationen gewinnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein transientes Femtosekunden-Infrarotspektrometer für verschiedene Anwendungen auf dem Gebiet der Molekülphysik weiterentwickelt. Dieses betraf zum Einen eine Erzeugung für abstimmbare Ultraviolett-Anregungsimpulse, zum Anderen eine mehrstufige, optisch parametrische Frequenzkonversion zur Generierung spektral schmalbandiger, abstimmbarer Pumpimpulse im Mittelinfraroten.

An Propionsäure-Dimeren, einem Modellsystem für die biologisch relevanten Wasserstoffbrückenbindungen, wurden Infrarot-Anreg–Infrarot-Abtast-Experimente durchgeführt. Die Anregung erfolgte dabei im Bereich der OH-Streckschwingungen, während die CO-Streck- und CH-/ OH-Biegeschwingungen abgetastet wurden. Es konnte gezeigt werden, dass diese Schwingungen stark aneinander koppeln. Die genaue Wellenlänge der Infrarot-Pumpimpulse hat Einfluss auf die Relaxation der Schwingungsenergie. Intramolekulare Energieumverteilung findet mit Zeitkonstanten von $\lesssim 0,5$ ps und $\sim 1,5$ ps statt; eine weitere intramolekulare Relaxation, vornehmlich aus mitangeregten CH-Streckschwingungen, sowie das Kühlen zum Lösungsmittel, geschehen mit Zeiten von ~ 12 ps. Darüber hinaus wurde das transiente Brechen nur einer der beiden Wasserstoffbrückenbindungen der Propionsäure-Dimere nach der Infrarot-Anregung beobachtet.

Neben umfangreichen Experimenten mittels Ultraviolett-/Sichtbar-Anreg–Infrarot-Abtast-spektroskopie wurde an photochromen Fulgiden und Fulgimiden eine Zuordnung von Schwingungsbanden mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen durchgeführt. Licht-induzierte, ultraschnelle und reversibel schaltbare Ringschluss- sowie Ringöffnungsreaktionen zwischen den thermisch stabilen Konformeren wurden untersucht. Mit dem Zerfall eines elektronisch angeregten Zustands, dessen Lebensdauer auf der Zeitskala weniger Pikosekunden anzusiedeln ist, wird das entsprechende Photoprodukt gebildet. Alle Photoreaktionen sind nach ~ 50 ps abgeschlossen. Durch spektral sehr breitbandiges Abtasten konnten auch Infrarotspektren des elektronisch angeregten Zustandes gewonnen und dessen Absorptionsbanden teilweise auch Normalschwingungen zugeordnet werden.

Die potentielle Eignung von Fulgiden als ultraschneller, optischer Speicher wurde in einem Schreib-Lösch-Zyklus demonstriert. Mit einem ersten Ultraviolett-Impuls wurde die Ringschluss-, mit einem weiteren Impuls im Sichtbaren nach nur 4 ps die Ringöffnungsreaktion induziert, entsprechend einer möglichen Schaltaktrate von 250 GHz. Die Absorptionsunterschiede aufgrund der Konformationsänderungen konnten im Infraroten ausgelesen werden, ohne die jeweilige Konformation der Moleküle zu verändern.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	vii
1 Einleitung	1
1.1 Anreg-Abtast-Spektroskopie im Infraroten	2
1.2 Propionsäure-Dimere – Ein Modellsystem für Wasserstoffbrückenbindungen .	3
1.3 Fulgide und Fulgimide – Photochrome Schaltermoleküle	5
2 Das Femtosekunden-Infrarotspektrometer	9
2.1 Der experimentelle Aufbau zur UV/VIS-Anreg-IR-Abtast-Spektroskopie . .	9
2.2 Erzeugung abstimmbarer UV-Anregungsimpulse	11
2.3 Erzeugung abstimmbarer IR-Anregungsimpulse	13
2.4 Erzeugung mehrerer UV/VIS-Anregungsimpulse	14
2.5 Handhabung der Proben	16
2.6 Dauerstrich-Charakterisierung der Proben und Berechnung von IR-Spektren .	18
3 Ergebnisse und Diskussion	21
3.1 IR-Anreg-IR-Abtast-Experimente an Propionsäure-Dimeren	21
3.2 Überblick über die Reaktionsdynamiken der Ringöffnungsreaktion des Brom-Fulgimids	25
3.3 Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen des Brom-Fulgimids, untersucht im IR	27
3.4 Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen des Fluor-Fulgids, gemessen im IR	31
3.5 IR-Absorptionsspektren der elektronisch angeregten Zustände	36
3.6 Vergleich zwischen den untersuchten Fulgiden und Fulgimiden	40
3.7 Das Multi-Impuls-Experiment: Ringschluss-Ringöffnungszyklus	44
4 Zusammenfassung und Ausblick	47
A IR-Anreg-IR-Abtastexperimente an Propionsäure	49
B Untersuchungen der Reaktionsdynamiken eines Fulgimids	51
C Ringöffnungsreaktion eines Fulgimids im IR	53
D Ringschlussreaktion eines Fulgimids im IR	55
E Ringschluss-Ringöffnungszyklus eines Fulgids	57

F Fluor-Fulgid: Normalmodenanalyse und Messbedingungen	59
Abbildungsverzeichnis	65
Literaturverzeichnis	67
Publikationen	81
Danksagung	83
Lebenslauf	85

1 Einleitung

Schneller, weiter, höher – In der Welt des Sports ist das Streben nach Rekorden allenthalben anzutreffen. Doch auch in vermeintlich nüchternen Naturwissenschaften wie der Physik ist die Jagd nach Superlativen vielerorts spürbar: die kürzesten Lichtimpulse, der kurzwelligste Laser, die höchste Teilchenenergie, die kleinste Struktur – diese Liste ließe sich beliebig fortsetzen.

Über Sinn und Unsinn immer neuer Bestmarken kann sicher trefflich gestritten werden. Zweifelsohne aber führte das Ziel, hohe Zeit- und / oder Strukturauflösungen zu erreichen, zu großartigen Erfolgen in der jüngeren Vergangenheit. Die Größenordnungen, die mittlerweile routinemäßig erreicht werden, liegen in der Zeit auf der Femtosekenskala¹, im Raum auf molekularer Ebene². Interdisziplinarität ist hierbei ein entscheidender Punkt. Die Physik stellt oft Methoden zur Verfügung, die in Biologie, Chemie oder Physiologie glänzende Resultate liefern.

Die Erkenntnisgewinne, die in diesen Disziplinen insbesondere durch hohe Struktur- bzw. Zeitaufösungen erzielt wurden, werden eindrucksvoll durch einen Blick auf die Nobelpreise der letzten Jahre offenbart [Pru97, Blo00, Zew00, Che02, Tab03, Bal04, Cou06, Ser06]. Auch für die nähere Zukunft sind weitere große Fortschritte zu erwarten, z. B. in der Erzeugung immer kürzerer Lichtimpulse im Attosekunden-Regime und deren Anwendungen [Gou04, Ita04, Bak06]. Mit Hochleistungsneutronenquellen, wie der neuen „Spallation Neutron Source“ in den USA, werden in puncto Strukturauflösung neue Maßstäbe gesetzt werden, bei einer Zeitauflösung von $\sim 1 \mu\text{s}$ [Coo04, Kat06, Lyn06]. Auch Freie-Elektronen-Laser in ihrer ganzen Breite versprechen eine rasante Fortentwicklung und reichhaltigste Ergebnisse in vielen Forschungsbereichen [Pat02, Fie04, Zei04, Che05].

Hohe Struktur- und gleichzeitig hohe Zeitauflösung haben auch in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Bedeutung. Zu Beginn wird ein kurzer Einblick in die experimentelle Technik, der Femtosekunden-Anreg-Abtast-Spektroskopie, gewährt. Diese Methode, angewandt mit Abfrage-Impulsen im infraroten Spektralbereich, vereint Beides: sehr hohe Zeit- und Strukturauflösungen (Abschnitt 1.1). Anschließend werden die zeitaufgelösten untersuchten, molekularen Systeme vorgestellt. Zum Einen handelt es sich um Propionsäure-Dimere, einem Modellsystem für Wasserstoffbrückenbindungen (Abschnitt 1.2). Bindungen dieser Art (und deren dynamisches Verhalten) spielen in der Biologie eine wichtige Rolle. Als Zweites werden Experimente zu ultra-schnellen Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen photochromer Moleküle, den Fulgiden und Fulgimiden, präsentiert (Abschnitt 1.3). Diese sind ein Paradebeispiel für Fragestellungen aus der Femto-Chemie. Ein tieferes Verständnis von sehr schnell ablaufenden Prozessen in Schaltermolekülen, wie den Fulgiden und Fulgimiden, kann helfen, diese Moleküle mit Blick auf ihre zukünftigen praktischen Anwendungen hin zu optimieren.

¹ $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$

² typ. Atomabstand in Molekülen: $\sim 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

1.1 Anreg-Abtast-Spektroskopie im Infraroten – Eine Methode mit hoher Struktur- und Zeitauflösung

Methode der Wahl, um hohe Struktur- und Zeitaufösungen zu erreichen, ist die Anreg-Abtast-Spektroskopie (Abb. 1.1). Das Licht einer gepulsten Lichtquelle wird in zwei (oder mehrere) Lichtbündel aufgeteilt. Optional durchläuft jedes der Strahlenbündel eine Frequenzkonversion, um die gewünschten Spektralbereiche zu erreichen. Über eine Verzögerungseinheit kann der zeitliche Abstand der Impulse, der zwischen ihrem Auftreffen am Probenort liegt, variiert werden. Im Allgemeinen geschieht dies durch die Veränderung des Laufweges eines Impulses. Ein Impuls wird zum Anregen der Probe verwendet, der Zweite dient dazu, die vom ersten Impuls erzeugten Änderungen der Probe zu detektieren. Seine hohe Flexibilität gewinnt dieser methodische Ansatz eines Anreg-Abtast-Experiments durch Wahlmöglichkeiten bei den benutzten Lichtquellen, den Wellenlängen für das Anregen und Abtasten, und in der Art des Signalnachweises.

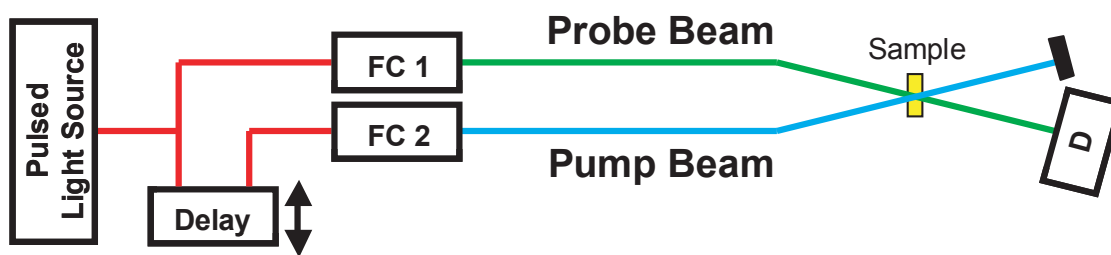


Abb. 1.1: Schematische Funktionsweise der Anreg-Abtast-Spektroskopie. Das Licht einer gepulsten Lichtquelle wird in (mindestens) zwei Zweige aufgeteilt. Über Frequenzkonversionsstufen (FC 1,2) können die Wellenlängen beider Impulse eingestellt werden. Der erste Impuls (Pump) dient zum Anregen der Probe. Über einen Zweiten, den Abtastimpuls (Probe), werden Änderungen der Probe (Sample) detektiert (D: Detektor). Dabei wird der Zeitabstand zwischen den beiden Lichtimpulsen über eine Verzögerungseinheit (Delay) eingestellt.

Als gepulste Femtosekunden-Lichtquellen werden häufig Titan-Saphir-basierte Lasersysteme mit Zentralwellenlängen um 800 nm, Impulsdauern im Bereich von etwa 5 bis 500 fs und Impulsenergien von wenigen nJ bis zu einigen 100 J benutzt [Bac98]. Auch andere Festkörperlaser mit z. B. Neodym dotierten YAG-Kristallen sind verbreitete Systeme [Gru98, Cal02]. Deren Impulse liegen meist bei $\sim 1 \mu\text{m}$ Wellenlänge, Energien von mJ bis J und Impulsdauern von Piko- bis Nanosekunden. Neben diesen gängigen, leistungsfähigen „Arbeitstieren“ haben aber auch gepulste Halbleiter- bzw. Diodenlaser in ihrer großen Bandbreite Einzug in die zeitaufgelöste Spektroskopie gehalten.

Über die Frequenzkonversion sind weite Bereiche des elektromagnetischen Spektrums von Röntgenlicht bis zu Mikrowellen zugänglich [Tak03, Dra04, Sch04b, Zha06], wobei der erforderliche Aufwand für die Konversion sehr unterschiedlich sein kann. Ergänzt wird die klassische Anreg-Abtast-Spektroskopie (mit einer einzigen Ursprungslichtquelle) noch, indem alternativ eine andere, unabhängige Lichtquelle eingesetzt wird. Die Spanne reicht hier von einfachen Dauerstrichlichtquellen (Flashphotolyse [Wöh05]) bis zu komplexen Großgeräten, die Synchrotronstrahlung [Hol05] zur Verfügung stellen.

Als Nachweis der durch den Anregungsimpuls ausgelösten Reaktionen kann z. B. die Beugung oder Absorption von Röntgenstrahlung [Cha06], der Cirkular-Dichroismus [Lew92], oder, wie im vorliegenden Fall, die Absorptionsänderung des transmittierten Abtastlichts im Sichtbaren (VIS) oder Infraroten (IR) verfolgt werden. Zum erweiterten Kreis zählen auch Ultrakurzzeitmessungen von Fluoreszenzemission [Hei06] oder von Raman-Streulicht [Lai06]. Wesentliches Merkmal ist immer, dass eine Reaktion definiert durch einen Anregungsimpuls gestartet, und dass mittels eines Abfragestrahls hoch-zeitaufgelöst Informationen über das induzierte Verhalten der untersuchten Probe gewonnen werden.

Die hohe Zeitauflösung eines Anreg-Abtast-Experimentes ist der Methode inhärent und zudem, bei Verwendung von infrarotem Abtastlicht, auch struktursensitiv. Prominente Schwingungsfrequenzen von Molekülen liegen typisch in der Größenordnung von 10 bis 100 THz, bzw. 330 bis 3300 cm^{-1} , entsprechend Wellenlängen von 3 bis 30 μm . Dieser Bereich wird auch als mittelinfraroter Spektralbereich (MIR) bezeichnet. Da das Schwingungsverhalten von Molekülen direkt verknüpft ist mit deren Struktur, lässt das IR-Absorptionsspektrum Rückschlüsse auf die Struktur der beobachteten Moleküle zu (für eingehendere Betrachtungen zu IR-Schwingungen sei auf die Literatur verwiesen [Her45, Hak90, Dem00]). Verfolgt man zeitaufgelöst die Änderungen im IR-Spektrum, so kann im Prinzip die Strukturänderung ebenfalls zeitaufgelöst betrachtet werden. Gängiges Beispiel aus der Biophysik ist die Absorption der CO-Streckschwingungsbande von Proteinen (Amid-I-Bande, ca. 1600 bis 1700 cm^{-1} bzw. $\sim 6 \mu\text{m}$), welche auf die Sekundärstruktur des beobachteten Proteins schließen lässt [Jac95, Dem04]. Die Interpretation der gemessenen Schwingungsspektren erfordert oft die Zuhilfenahme berechneter IR-Spektren, um z. B. Absorptionsbanden zu Normalschwingungen von speziellen, geänderten Molekülstrukturen zuordnen zu können. Diese Rechnungen sind, zumindest für Moleküle der Größe wie in dieser Arbeit behandelt, mit vertretbarem Aufwand und in ausreichender Qualität durchführbar.

Fazit: Die Methode der Anreg-Abtast-Spektroskopie kann hohe Zeitaufösungen liefern. Mit Abfrageimpulsen im MIR lässt sich außerdem die gewünschte strukturelle Information auf molekularer Ebene gewinnen. Im Abschnitt 2.1 und folgende werden der konkrete experimentelle Aufbau und die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten apparativen Erweiterungen näher beschrieben.

1.2 Propionsäure-Dimere – Ein Modellsystem für Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen, kurz H-Brücken, sind intra- oder intermolekulare Bindungen zwischen einem Wasserstoffatom mit positiver Partialladung einerseits und, im Normalfall, einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Halogenatom mit negativer Partialladung andererseits. Die Bindungsenergie von H-Brücken ist mit 5 kJ/mol bis 30 kJ/mol relativ klein [Ber03]. In der Natur spielen H-Brücken eine große Rolle: Sie bestimmen z. B. die Sekundärstruktur von Proteinen oder sind für die Bildung der DNA-Doppelhelix verantwortlich. Auch beeinflussen H-Brücken die Dynamik chemischer Reaktionen und nehmen bei Energierelaxationsprozessen eine herausragende Rolle ein.

Besonders an Wasser, in dem fast alle biologisch relevanten Prozesse ablaufen, wurden

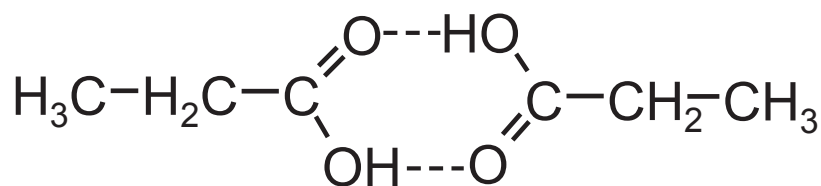


Abb. 1.2: Schematische Struktur von Propionsäure-Dimeren. In aprotischen, unpolaren Lösungsmitteln bilden sich bevorzugt zyklische Dimere definierter Struktur aus, die über zwei Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien) gekoppelt sind.

zahlreiche zeitaufgelöste Untersuchungen, experimentell [Rin03b, Fec03, Cow05, Eav05, Pil05, Igl06] und theoretisch [Rey96, Har05, Liu05] durchgeführt. Die schiere Zahl an Arbeiten zeigt bereits, wie komplex sich das Problem darstellt (siehe z. B. auch die Übersichtsartikel [Ohm93, Nib04, Pal04, Bag05, MN05]). Dies liegt vor allem daran, dass sich insbesondere in Wasser vielfältige Netzwerke über H-Brücken ausbilden.

Naheliegender ist daher, auf einfachere Systeme zurückzugreifen, die definiert H-Brücken ausbilden. Solche Modellsysteme sind z. B. Mixturen, die Alkohole [Gul04] oder Acetonitril [Kim05] enthalten, oder auch Carbonsäuren. Besonders an letzteren wird seit langem geforscht [Her39, Had53, Jak71]. Es ist bekannt, dass Carbonsäuren in unpolarer, aprotischer Lösung definiert Dimere ausbilden, die durch zwei H-Brücken miteinander verbunden sind [Exc72]. Zeitaufgelöste Untersuchungen, sowie Analysen der Absorptionsspektren im IR, wurden insbesondere an Essigsäure-Dimeren (CH_3COOH)₂ durchgeführt [Lim01, Hey03, Hey04, Hus05, Dre05].

Gegenstand dieser Arbeit waren Propionsäure-Dimere (PSD, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2$, wie in Abb. 1.2 dargestellt). Diese sind, im Vergleich zu Essigsäure-Dimeren durch die zusätzliche CH_2 -Gruppe signifikant größer und haben mehr Freiheitsgrade. In der Biologie ist die Propionsäure hauptsächlich bekannt als Häm-Propionat, und tritt als solches in Form von zwei Seitenketten des Porphyrins von z. B. Myoglobinen und Cytochromen [Ber03] auf. Die Propionat-Seitenketten beeinflussen auch das Redox-Potential der Häm-Gruppe [Das98, Bra05] und bilden eine wichtige Verbindungsstelle des Porphyrins zur Proteinumgebung (Abb. 1.3) [Cra98, Opr97]. Bei der Malaria (Sumpffieber) werden über PSD Hemozoin-Pigmente gebildet, in denen das vom Malaria-Erreger abgebaute und für ihn toxische Häm aus dem Wirtszellen-Häm in einer für den Erreger unschädlichen Form gespeichert wird [Pag00, Boh02, Pan03].

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten der PSD nach Femtosekundenanregung im MIR in Abhängigkeit von der Pumpwellenlänge, die im Bereich der OH- und CH-Streckschwingungen bei ca. 3000 cm^{-1} lag, untersucht. Abgetastet wurden die Regionen der CO-Streckschwingung (etwa 1700 cm^{-1}) sowie der OH- und CH-Biegeschwingungen (etwa 1400 cm^{-1}). Mit Hilfe von Dichtefunktionalmethoden (DFT) wurden die IR-Absorptionsspektren der PSD sowie der Monomere berechnet. Konkrete Fragestellungen waren, ob bzw. wie die angeregten und abgetasteten Schwingungen miteinander koppeln und ob es Hinweise für ein Aufbrechen von Dimeren gibt. Die Ergebnisse und deren Diskussion finden sich in Abschnitt 3.1 und im Anhang A.

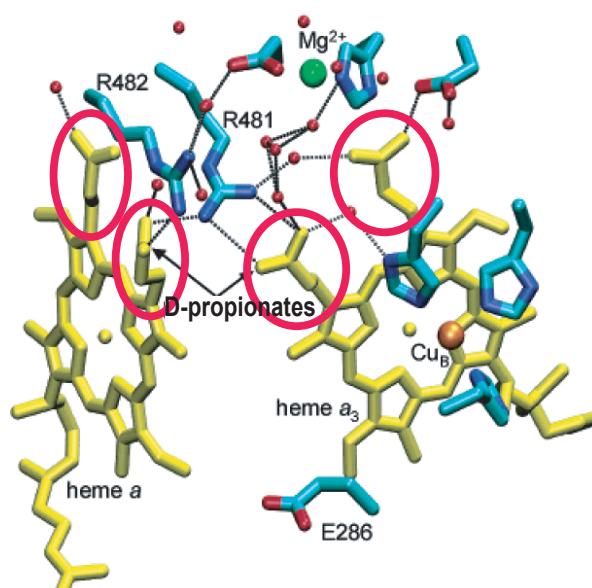


Abb. 1.3: Häm-Propionat (siehe rote Markierungen) sind wesentlich an der Kopplung des Porphyrins zum umgebenden Protein beteiligt, hier am Beispiel von Cytochrom c-Oxidase. Abbildung nach [Bra05].

1.3 Fulgide und Fulgimide – Photochrome Schaltermoleküle

Photochromismus von Molekülen ist definiert als eine lichtinduzierte, reversible Modifikation ihrer chemischen Struktur, welche das Absorptionsspektrum beeinflusst [BL01]: Durch Belichtung wird ein Molekül der Form A in eine Form B überführt. Bei der Photochromie vom T-Typ kann die Rückreaktion von der B-Form zum thermodynamisch stabileren A thermisch, beim P-Typ nur photochemisch erfolgen. Isomerisierung, Bindungsbruch und -bildung sind wichtige Reaktionstypen, durch welche Photochromie vermittelt wird. Moleküle, die photochromes Verhalten zeigen, sind potentiell interessant für Anwendungen: Die Spanne reicht hierbei von intelligentem, adaptivem Sonnenschutz bis zur Verwendung in Speichermedien [Yok00, Che06]. Interessant für den Massenmarkt ist, dass die organische Chemie einen schier unerschöpflichen Reichtum an modifizierbaren, maßschneiderbaren Molekülen zur Verfügung stellen kann. Große Bedeutung in der Grundlagenforschung erlangten photochrome Moleküle, die als Schaltermoleküle verwendet werden können, um Strukturänderungen in Biomolekülen auszulösen. Mit entsprechenden Molekülen wurde auch die Aufklärung der initialen Prozesse bei der Peptid- bzw. Proteinfaltung angegangen [Pie01, Ren02, Spo02, Bre03c, Bre05, Woo05, Cor06, Don06, Reh06].

Fulgide und Fulgimide [Hel95] stellen ein Paradebeispiel aus der Klasse photochromer Moleküle dar: Sie kommen in drei verschiedenen Konformeren vor (siehe Abb. 1.4b). Die ringoffenen Formen (Z und E) unterscheiden sich im Vergleich zur geschlossenen („Closed“) C-Form deutlich in ihren Absorptionseigenschaften im ultravioletten bzw. sichtbaren Spektralbereich (UV/VIS). Die beiden geschlossenen Konformere E („Entgegen“) und Z („Zusammen“), absorbieren im kurzwelligeren, das offene C-Konformer im langwelligeren Bereich (siehe Abb. 1.6). Die Geometrie der C-Form ist nahezu planar, wobei der an der Ringöffnung beteiligte Ring III signifikant verspannt ist. In der ringoffenen Z-Form ist der Ring IV gegenüber der Indolyl-Einheit (Ringe I und II) um etwa 45° aus der Zeichenebene herausgedreht.

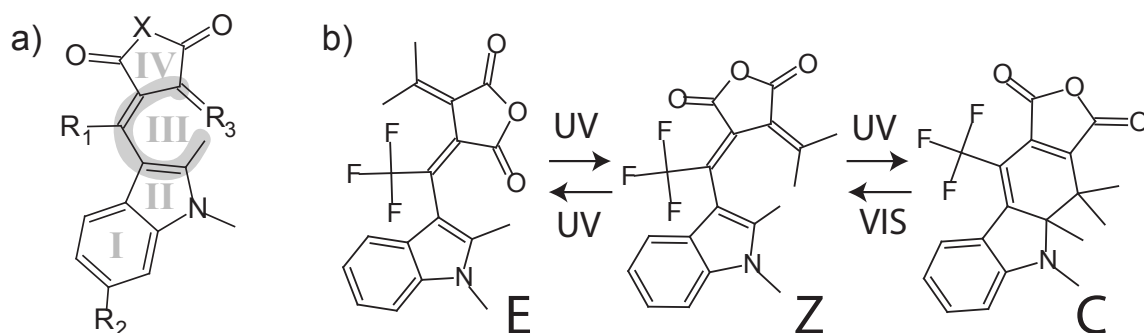


Abb. 1.4: Struktur und Konformere von Fulgiden und Fulgimiden. a) Allgemeine Grundstruktur der Indolyl-Fulgide (X : O) und -Fulgimide (X : N-R). Über die Seiten- bzw. Restgruppen R_1 bis R_3 können die Eigenschaften der Moleküle variiert werden. Die Ringstrukturen sind zur besseren Unterscheidung mit I bis IV gekennzeichnet, das Hexadien-Motiv ist grau unterlegt. b) Es gibt drei Konformere, in denen Fulgide und Fulgimide vorkommen: die E- und Z-Formen, bei denen der Ring III geöffnet ist, sowie die geschlossene C-Form. Das hier gezeigte Molekül ist das Fluor-Fulgid (siehe Abb. 1.5).

Die E-Form ist planar, sofern durch die Seitengruppe R_1 keine sterische Hinderung besteht. Der Indolyl-Teil der Moleküle ist in den offenen Konformeren mit dem Ring IV über ein Hexadien-Motiv (eine Folge von insgesamt sechs Kohlenstoff-Atomen, in der zwei Doppelbindungen auftreten) verbunden.

Durch geeignetes Design der Seitengruppen (teilweise markiert in Abb. 1.5) lassen sich die elektronischen Eigenschaften und somit die Absorptionsspektren im Sichtbaren gezielt verändern. Auch lässt sich durch geeignete Wahl der Seitengruppen z. B. die Isomerisierung von Z nach E unterbinden oder zumindest die Reaktionsausbeute stark reduzieren [Uch95, Tho01, Wol01, Ott03].

Die in dieser Arbeit zeitaufgelöst im IR untersuchten Fulgide und Fulgimide sind in Abb. 1.5 gezeigt. Das Grundmotiv ist ein Indolylfulgid, dessen hier relevante Seitengruppe R_1 (in Abb. 1.5b markiert) ein Methyl-Rest ist. Im weiteren wird dieses Molekül kurz als Methyl-Fulgid bezeichnet. Bei dem Trifluoro-Methyl-Indolylfulgid wurden die Wasserstoff-Atome dieser Methyl-Gruppe durch Fluor-Atome substituiert (Abb. 1.5c, Fluor-Fulgid). Um die Fulgide als Schaltermoleküle in Peptiden zu benützen, müssen diese modifiziert werden: Indem ein Brom-Atom bzw. eine N- CH_3 -Gruppe eingebaut werden (Abb. 1.5a), kann an diesen Stellen z. B. eine Peptidkette angebunden werden. Je nach Größe und Art der Seitengruppen werden die E- und Z-Formen gemäß der IUPAC-Nomenklatur auch umgekehrt benannt. Zur Vereinfachung wird in dieser Arbeit immer das Konformer mit Z benannt, das der Z-Form in Abb. 1.4b entspricht.

Mit geeigneten Beleuchtungsbedingungen (siehe auch Anhänge B und F) kann zwischen den Konformeren gezielt und reversibel umgeschaltet werden. Zur Anreicherung der C-Form wird das Z-Konformer im UV mit einer Quecksilber-Xenon-Kurzbogenlampe im wesentlichen bei 365 nm (Brom-Fulgimid und Methyl-Fulgid) bzw. bei 430 nm (Fluor-Fulgid) belichtet. Die Z-Form wird gebildet, indem die C-Formen mit VIS-Licht oberhalb von 550 nm und unterhalb von 700 nm bestrahlt wird. In den jeweiligen photo-stationären Gleichgewichten ist der Anteil des gewünschten Konforms immer mindestens 80 %, beim Fluor-Fulgid sogar mindestens 95 %. Bei der UV-Belichtung der offenen Z-Form kann potentiell neben der

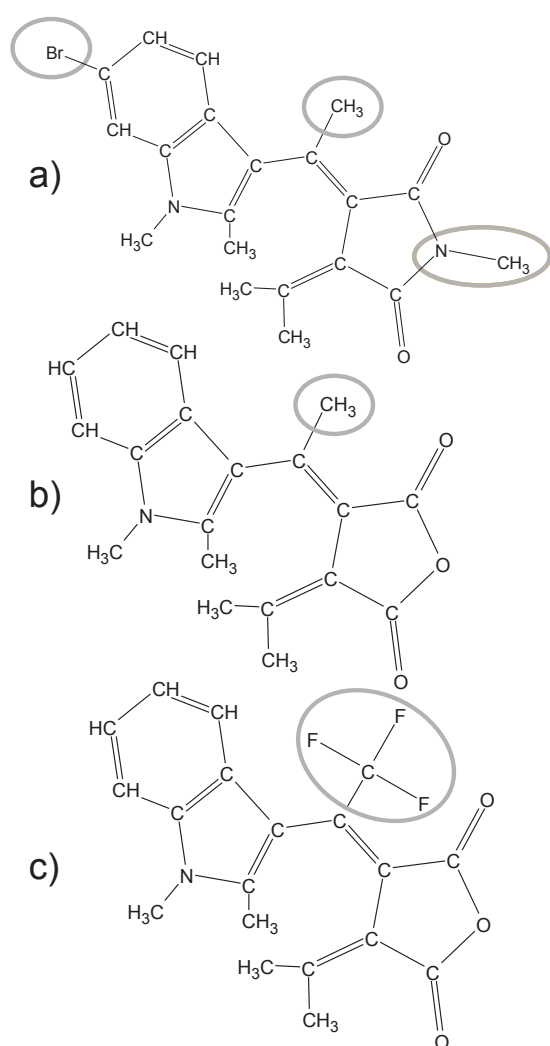


Abb. 1.5: Übersicht der Z-Konformere der Fulgide und Fulgimide, an denen zeitaufgelöste IR-Messungen durchgeführt wurden. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den Molekülen sind markiert. Namensgebend für das Fulgimid ist die N-CH₃-Gruppe (oben rechts).

a) Brom-Fulgimid; dieses Molekül kann durch Substitution am Brom bzw. an der N-CH₃-Gruppe in eine Peptidkette eingebunden werden und dann lichtinduziert die Peptidstruktur schalten,
 b) Methyl-Fulgimid,
 c) Fluor-Fulgimid, das bis auf die Fluor-Substitution dem Methyl-Fulgimid entspricht.

C-Form auch das ebenfalls offene E-Konformer gebildet werden. Für die hier verwendeten Moleküle wurden weder in den Dauerstrich-, noch in den zeitaufgelösten Messungen signifikante Hinweise auf die Bildung der E-Form gefunden. Die E-Form wird deshalb im weiteren vernachlässigt.

Die Beständigkeit gegen lichtinduzierte Schäden an den hier gezeigten Molekülen ist sehr hoch [Wol03]. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fulgiden und Fulgimiden sind die jeweiligen Konformere thermisch stabil, es handelt sich um Photochromie vom P-Typ.

Zu den oben präsentierten Fulgiden und Fulgimiden wurden im Rahmen dieser Arbeit umfangreiche Untersuchungen zu Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen durchgeführt. In Kombination von VIS-Anreg-VIS-Abtast-, fs-Fluoreszenz- und transientser IR-Spektroskopie wurden die bei der Ringöffnung des Brom-Fulgimids beteiligten Dynamiken aufgeklärt (siehe 3.2 und Anhang B). Die IR-Messungen zur Ringöffnung wurden in einem sehr breiten Spektralbereich durchgeführt. Durch das breitbandige Abtasten und die Zuordnung von IR-Absorptionsbanden zu Normalmoden im Bereich von 1200 bis 1900 cm⁻¹ konnte das dynamische Verhalten vieler verschiedener Schwingungen aufgeklärt werden (3.3 und Anhang

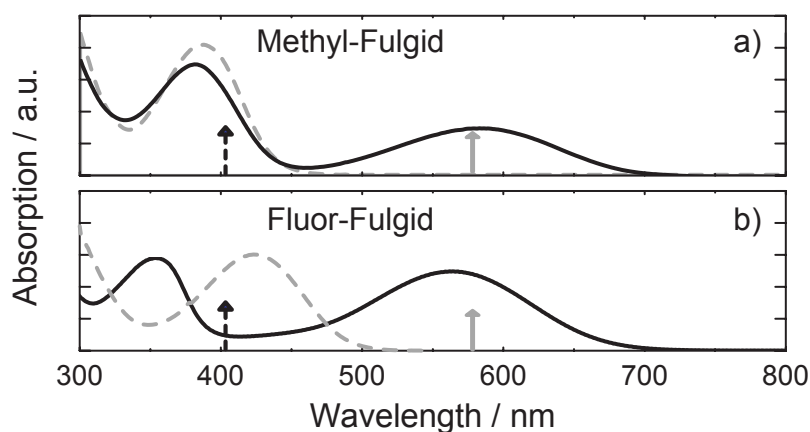


Abb. 1.6: VIS-Absorptionsspektren des Methyl- (a) und des Fluor-Fulgids (b), jeweils im photo-stationären Gleichgewicht und gelöst in Tetrachlorethylen (Details siehe Text). Die ringgeöffneten Z-Konformere (gestrichelt) zeigen Absorptionsbanden hauptsächlich im UV, die geschlossenen C-Formen (schwarz) absorbieren auch im VIS. Die Pfeile deuten die Bereiche an, in denen die Fulgide in den zeitaufgelösten Experimenten von C nach Z (durchgezogen, bzw. umgekehrt von Z nach C, gestrichelt) lichtinduziert geschaltet wurden.

C). Die Rückreaktion, der Ringschluss, wird ebenfalls in Abschnitt 3.3 sowie im Anhang D behandelt. Zur Klärung, ob auch die Ringschlussreaktion des Brom-Fulgimids auf einer ultrakurzen Zeitskala vonstatten geht, war es erforderlich, das Molekül in dem experimentell schwerer zugänglichen Spektralbereich bei etwa 350 nm anzuregen. Hierfür wurde eine Erzeugungseinheit für abstimmbare UV-Impulse aufgebaut (siehe Abschnitt 2.2).

Dauerstrich-Charakterisierung, Bandenzuordnung zu Normalschwingungen und zeitaufgelöste, breitbandige Messungen im MIR zum Fluor-Fulgid werden in 3.4 geschildert. Auch hier wurden Ringschluss- und -öffnungsreaktionen untersucht. Dabei wird ein Vergleich mit dem Methyl-Fulgid und eine kurze Behandlung der Abhängigkeit der beobachteten Dynamiken vom Lösungsmittel präsentiert. Aufgrund der weiten abgetasteten Spektralbereiche konnten die Schwingungsspektren der elektronisch angeregten Zustände der vermessenen Fulgide und Fulgimide in hoher Qualität gewonnen werden (siehe Abschnitt 3.5).

Lässt sich mit den hier betrachteten Fulgiden potentiell ein molekularer, ultraschneller Speicherbaustein verwirklichen? Dieser Frage wird in Abschnitt 3.7 und im Anhang E nachgegangen. Dazu wurde ein Multi-Impuls-Experiment durchgeführt: Ringschluss und Ringöffnung wurden in einem Zeitabstand von nur wenigen Pikosekunden mit zwei verschiedenfarbigen Anregungs-Impulsen im UV/VIS initialisiert und die auftretenden Konformationsänderungen begleitend zeitaufgelöst im IR beobachtet. Es konnte damit ein kompletter Schreib-Lösch-Zyklus mit möglichen Zyklusraten von 250 GHz demonstriert werden.

2 Das Femtosekunden-Infrarotspektrometer

Der experimentelle Aufbau des Femtosekunden-Infrarotspektrometers wird in diesem Abschnitt behandelt. Das in wesentlichen Teilen bereits zu Beginn der vorliegenden Arbeit vorhandene Experiment zur UV/VIS-Anregung und IR-Abtastung wird in 2.1 geschildert. Die Erweiterungen um eine abstimmbare UV- sowie IR-Anregung werden in 2.2 und 2.3 beschrieben. Im Normalfall dient zum Anregen der Proben ein einzelner Lichtimpuls. Über den Einsatz von multiplen Pumpimpulsen wird in 2.4 berichtet.

Neben der Impulserzeugung gehören zu einem erfolgreichen fs-IR-Spektrometer auch Systeme zum Probenaustausch und zur Vorbelichtung (Abschnitt 2.5). Im Vorfeld der zeitaufgelösten Experimente ist die Dauerstrich-Charakterisierung der zu messenden Proben von großer Bedeutung. Zur Zuordnungen von IR-Absorptionsbanden und zur Interpretation der gemessenen Spektren werden außerdem Schwingungsspektren berechnet. Dauerstrich-Charakterisierung und Rechnungen werden in 2.6 kurz erörtert. In den Anhängen A bis E sind die für die verschiedenen Experimente eingesetzten Bedingungen angegeben, weshalb auf explizite Beschreibungen hier verzichtet wird.

2.1 Der experimentelle Aufbau zur UV/VIS-Anreg–IR-Abtast-Spektroskopie

Bereits früher wurde das UV/VIS-Anreg–IR-Abtast-Experiment sowie die Aufbereitung der Messdaten sehr ausführlich geschildert [Sie05, Sch02]. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit nicht im Detail darauf eingegangen. Die relevanten Komponenten und die technischen Daten werden im Folgenden knapp zusammengefasst.

Basis für die Erzeugung abstimmbarer fs-Impulse ist ein im Eigenbau erstelltes Titan-Saphir-Oszillator-Verstärker-System (CPA, Chirped Pulse Amplifier) [Lut01, Spö01, Hub02, Bai03]. Dieses stellt Impulse bei ca. 800 nm mit etwa 90 fs Impulsdauer und einer Repetitionsrate von 1 kHz zur Verfügung. Die Ausgangsenergie von ca. 650 μJ pro Impuls wird auf ein Experiment zur UV/VIS-Anreg–VIS-Abtast-Spektroskopie sowie den hier geschilderten Aufbau für die IR-Spektroskopie aufgeteilt. Je nach Erfordernissen kann die Verteilung der Laser-Energie angepasst oder auch gänzlich einem Experiment zugewiesen werden.

In Abb 2.1 ist der schematische Aufbau des IR-Experimentes zu sehen. Die UV/VIS-Impulse für die Anregung der Probe werden aus etwa 100 μJ der Fundamentalenimpulse erzeugt. Zugängliche Spektralbereiche (Abb. 2.6) sind 266 nm (dritte Harmonische), 400 nm (zweite Harmonische), sowie der VIS-Spektralbereich zwischen 480 und 640 nm. Letzterer wird über einen NOPA (Nonlinear Optical Parametric Amplifier [Rie00, Wil97]) samt zugehörigem Prismenkompressor [For84] erreicht. Zum Wechseln der Anregungswellenlänge ist es nur erforderlich, zugehörige kleinere Lochrasterplatten (engl.: breadboards), auf denen die Erzeugungseinheiten für die verschiedenen Anregungswellenlängen aufgebaut sind, auf dem

2 Das Femtosekunden-Infrarotspektrometer

optischen Tisch auszutauschen und die Strahlwegführung geringfügig anzupassen. Dieser teilmodulare Aufbau sorgt für eine sehr flexible Handhabung der Wellenlänge der Pumpimpulse. Der zeitliche Abstand zwischen Anregungs- und Abtastimpulsen kann über eine mechanische Verzögerungsstrecke bis zu 3,5 ns (entsprechend einem Fahrweg von ca. 30 cm, die die Laserimpulse vierfach gefaltet durchlaufen) variiert werden. Zur Anpassung von Polarisation und Energie der Pumpimpulse dient eine Kombination aus Polarisator und $\lambda/2$ -Einheit kurz vor dem Probenort.

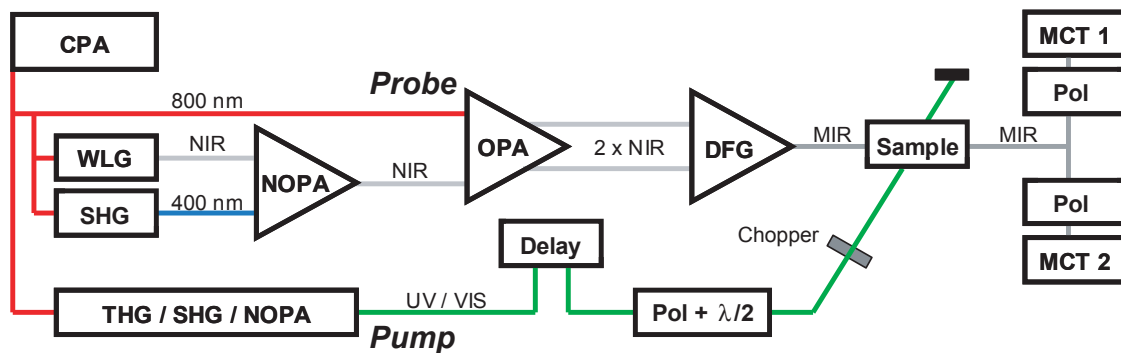


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau des UV/VIS-Anreg-IR-Abtast-Experiments. CPA: Ti:Saphir-Oszillator-Verstärker-System (Chirped Pulse Amplifier). Die Erzeugung der IR-Abtastimpulse erfolgt über einen dreistufigen optisch-parametrischen Prozess (NOPA mit Weißlichtgeneration (WL), OPA und DFG). Die Anregungsimpulse werden über Frequenzverdreifung (THG) oder -verdopplung (SHG) der Fundamentalen (800 nm) oder über einen NOPA erzeugt. Das Einstellen von Polarisation und Impulsenergien geschieht über eine $\lambda/2$ -Polarisator-Einheit. Jeder zweite Pumpimpuls wird durch einen Chopper geblockt. Die Detektion der transmittierten Abtastimpulse kann polarisationsaufgelöst (Pol: Polarisator) über zwei separate Spektrographen samt zugehörigen MCT-Diodenzellen erfolgen.

Für die Erzeugung der MIR-Impulse werden etwa $250 \mu\text{J}$ der Energie aus dem CPA-System in mehreren, aufeinanderfolgenden optisch-parametrischen Verstärkerstufen eingesetzt. In einem ersten Schritt liefert ein NOPA abstimmbares nah-infrarotes Licht im Bereich von etwa 1200 nm bis 1500 nm. Gepumpt wird dieser NOPA mit der zweiten Harmonischen der Fundamentalen bei ca. 400 nm. Verstärkt wird dabei der nah-infrarote (NIR) Anteil eines in Saphir erzeugten Femtosekunden-Weißlichtkontinuums.

In einem darauffolgenden OPA (Optical Parametric Amplifier [Cer03]) wird das Pumplicht von 800 nm Wellenlänge wiederum zur Verstärkung des nah-infraroten NOPA-Lichts genützt. Mit den resultierenden beiden NIR-Impulsen in den Bereichen um 1400 und 1850 nm wird in der dritten Stufe eine Differenzfrequenzerzeugung (DFG [Kai00, Rot00]) betrieben. Die Mittelinfrarotimpulse, erzeugt über die drei nichtlinearen Prozesse, NOPA, OPA und DFG, sind abstimmbare über den Spektralbereich von etwa 2,8 bis $11 \mu\text{m}$ bzw. 3600 bis 900 cm^{-1} . Die spektrale Breite der Impulse beträgt ca. 150 cm^{-1} . Alternativ können zum Abtasten auch das NIR-Licht der OPA-Stufe oder auch die VIS-Impulse aus dem NOPA-Prozess verwendet werden (vgl. Abb. 2.6). Zur Messung über weite Spektralbereiche (siehe Abschnitt 3.4) müssen die Abtastspektren durchgestimmt und anschließend die Messergebnisse für die Auswertung aneinander angehängt werden. Wegen geringer Veränderungen beim Abstimmen

(von z. B. der Bündeldurchmesser oder der Strahlage der verschiedenen Abtastimpulse) ist eventuell eine Skalierung bzgl. der Amplituden zwischen den verschiedenen Bereichen erforderlich. Diese Skalierung kann aufgrund von Überlappbereichen zwischen den eingesetzten Abtastbereichen i. A. ohne Schwierigkeiten vorgenommen werden.

Nachdem die MIR-Impulse die Probe durchlaufen haben, werden sie in zwei Strahlenbündel aufgespalten und je über einen Gitterspektrographen dispergiert. Hierzu stehen jeweils drei verschiedene Gitter mit Strichzahlen von 300, 150 und 100 Strichen pro mm zur Verfügung, die eine spektrale Auflösung von einigen cm^{-1} über den gesamten mittelinfraroten Bereich gewährleisten. Die Detektion erfolgt über zwei 32-elementige Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Diodenzeilen (MCTs). Die vorverstärkten Signale werden anschließend digitalisiert und zur weiteren Verarbeitung gespeichert. Um polarisationsaufgelöste Daten zu sammeln, können die MIR-Impulse vor Durchlaufen der Probe oder auch vor beiden Spektrometern relativ zu den Anregungsimpulsen polarisiert werden. Abhängig von Anregungswellenlänge und Abtastbereich liegt die erreichbare zeitliche Auflösung des vorgestellten Aufbaus zwischen etwa 200 fs und 500 fs.

Die Messgröße des Experimentes ist die Absorptionsänderung ΔA der Abtastimpulse, die durch die Anregungsimpulse hervorgerufen wird. Um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wird nur jeder zweite Pumpimpuls zur Anregung der Probe verwendet, die Anregung wird „gechoppt“. Dadurch kann jede Messung eines Abtastimpulses bei offener Anregung auf eine Messung eines Abtastimpulses bei geschlossener Anregung bezogen werden. Beide zu vergleichende Messungen liegen, da die Repetitionsrate des CPA-Systems 1 kHz beträgt, nur 1 ms auseinander. Schwankungen des Lasersystems auf deutlich größeren Zeitskalen als 1 ms (z. B. 50 Hz-Rauschen des Stromnetzes, thermische Veränderungen des Aufbaus oder Fluktuationen der Probe) werden so im Messsignal effektiv unterdrückt. Zur Detektion sehr kleiner Signale im Bereich von einigen $10 \mu\text{OD}$ muss typisch über etwa 5000 Abtast-Impulse (bei offener Anregung) gemittelt werden. Für eine ausführliche Behandlung der Signalgewinnung von ΔA aus den direkt gemessenen Größen sowie der Datenaufbereitung sei auf die Literatur verwiesen [Kol03, Sie05].

2.2 Erzeugung abstimmbarer UV-Anregungsimpulse

Für die Messung vieler Proben (wie z. B. lichtsichtbare Azobenzol-Modellpeptide [Sat04b, Wac04], Fulgimide (Abschnitt 3.3) oder Spiropyrane [Rin03a]) ist eine abstimmbare Anregung im nahen UV zwischen 300 nm und 400 nm wünschenswert. Eine gängige Methode ist z. B. die Verdopplung des VIS-Lichtes aus einem NOPA [Bau04]. Gut zugänglich ist hierbei der Spektralbereich von ca. 240 nm bis 330 nm. Ein Nachteil der Verdopplung des NOPA-Lichtes liegt im hohen Energiebedarf beim Pump laser, da ausreichende Impulsenergien im UV in der Regel nur mit einem zweistufigen, bei 400 nm gepumpten NOPA-Aufbau erreicht werden [Sat04a].

Alternativ lässt sich der Spektralbereich zwischen 300 nm und 360 nm über die Summenfrequenzerzeugung (SFG) zugänglich machen. Hierbei wird sichtbares Licht aus einem NOPA mit der Fundamentalen bei 800 nm in einem BBO-Kristall¹ gemischt. Über dieses Verfahren

¹ β -Barium-Borat [Nik91]

ist es auch prinzipiell möglich, ultrakurze UV-Impulse von wenigen fs Dauern zu erzeugen [Koz03]. Für die IR-Spektroskopie ist allerdings die erzielbare minimale Impulsdauer weniger entscheidend. Der überwiegende Vorteil der SFG ist, dass die benötigten Laserenergien für die Erzeugung ausreichend intensiver UV-Impulse etwa um 100 bis 200 μJ (ca. 50 %) unter dem liegen, was bei einer UV-Erzeugung über die Frequenzverdopplung von NOPA-Licht benötigt würde.

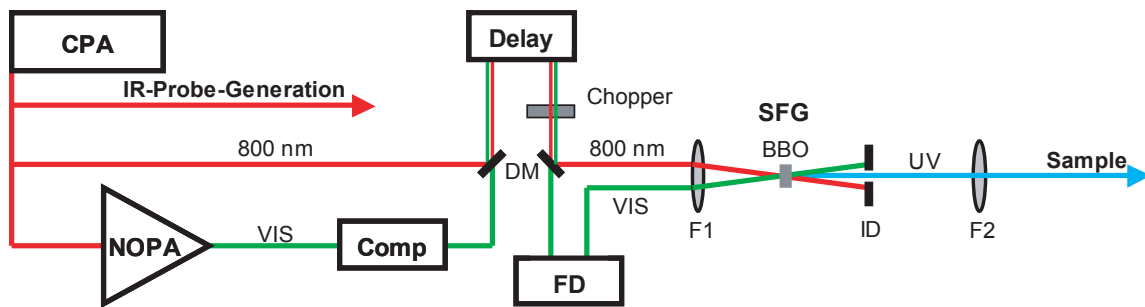


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau der UV-Erzeugungseinheit mittels Summenfrequenzmischung (SFG). Comp: Kompressor; DM: Dichroitische Spiegel; FD: feste Ausgleichsverzögerung zwischen NOPA-Licht und Fundamentaler; F1,2: Linsen, BBO: Kristall für die SFG; ID: Irisblende. Sowohl die Fundamentalen- als auch die NOPA-Impulse laufen parallel über die Verzögerungsstrecke (Delay) relativ zu den Abtastimpulsen.

Zudem ließ sich die SFG erheblich besser in das bestehende Experiment integrieren. Der NOPA für die Erzeugung des VIS-Lichtes befindet sich vor der Verzögerungsstrecke (siehe Abb. 2.2). Im Normalfall ist die Verzögerungsstrecke mit Silberspiegeln ausgestattet, die für den ultravioletten Spektralbereich nur schlecht geeignet sind. Um ein aufwändiges Austauschen der Spiegel, sowie lange Strahlwege für das UV-Licht nach dessen Erzeugung zu vermeiden, wurde die SFG hinter der Verzögerungsstrecke aufgebaut. Aus diesem Grunde müssen beide für die SFG benötigten Teilstrahlen, NOPA-Licht und die Fundamentale, parallel über die Verzögerungsstrecke laufen. Zusammenlegen und Auftrennen der Teilstrahlbündel erfolgen über dichroitische Spiegel, die hochreflektierend für 800 nm und (einseitig) antireflex-beschichtet für das NOPA-Licht sind. Zur zeitlichen Überlagerung im SFG-Kristall steht eine weitere, kurze Verzögerungsstrecke zur Verfügung. Beide Teilstrahlbündel werden unter einem Winkel von ca. 2 Grad in einen BBO-Kristall (Typ I, $\Theta = 32,5^\circ$, Dicke = 2 mm) fokussiert (Brennweite = 300 mm). Diese nicht-kollineare Anordnung ermöglicht es, mit einer Irisblende nach dem Kristall das gewünschte UV-Licht auf einfache Art zu selektieren.

Der Laufzeitunterschied in Laborluft zwischen NOPA-Impulsen und 800 nm-Licht, der durch Variieren der Verzögerungsstrecke um bis zu 1,1 m Lichtweg (entsprechend 3,5 ns) aufgrund der wellenlängenabhängigen Dispersion zustande kommt, ist kleiner als 20 fs. Bei auf ~ 70 fs komprimierten NOPA-Impulsen, und 90 fs-Impulsen der Fundamentalen, wurden über den kompletten Fahrweg der Verzögerungsstrecke lediglich Energieschwankungen der UV-Impulse von kleiner als 3 Prozent beobachtet. Sowohl Energie- als auch Strahlstabilität der UV-Impulse genügen vollständig den Anforderungen. Das parallele Führen zweier Impulse über dieselbe Verzögerungsstrecke bereitet bei guter Justage keine Probleme.

2.3 Erzeugung abstimmbarer IR-Anregungsimpulse

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, den experimentellen Aufbau um eine Erzeugungseinheit für abstimmbare Anregungsimpulse im mittleren IR zu erweitern. Hierzu wurde im Wesentlichen das in [Ham00a] vorgestellte Konzept verwendet. Für eine detailliertere Betrachtung sei auf die Literatur verwiesen [Hub06, Sch07b]. Zu Gunsten der Energieeffizienz und auf Kosten der Einfachheit der Justage wurde anstelle des NOPAs in der ersten Stufe ein mit 800 nm gepumpter OPA aufgebaut (Abb. 2.3). Dies spart etwa $90 \mu\text{J}$ in der ersten Stufe, die als zusätzliche Pumpenergie für die darauf folgende, zweite OPA-Stufe, zur Verfügung stehen. Abschließend erfolgt wieder durch Differenzfrequenzmischen aus den beiden NIR-Impulsen aus dem zweiten OPA die Erzeugung des mittelinfraroten Pumplichtes. Aus einer Pumpenergie von ca. $300 \mu\text{J}$ bei 800 nm lassen sich so maximal etwa $1 \mu\text{J}$ im MIR gewinnen. Die spektrale Breite der Impulse liegt bei ca. 150 cm^{-1} .

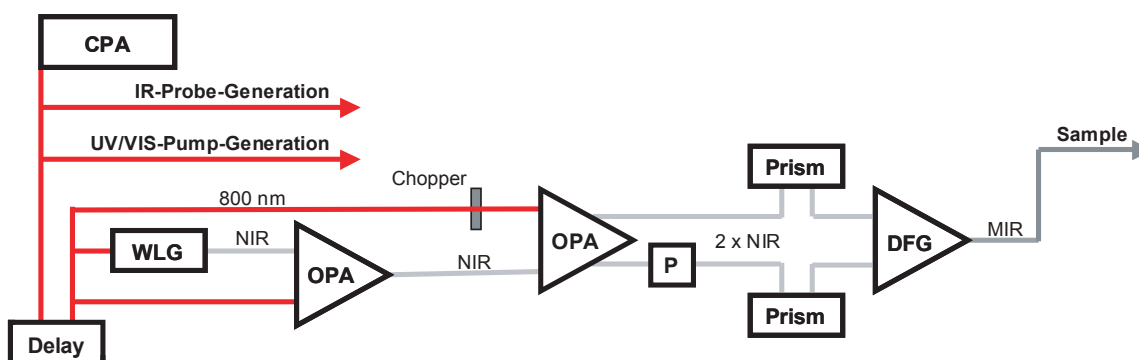


Abb. 2.3: Schematischer Aufbau der Erzeugungseinheit für abstimmbare Anregimpulse im mittleren IR. Die zeitliche Verzögerung gegenüber den IR-Abtastimpulsen erfolgt bereits vor den ersten optisch-parametrischen Prozessen (Delay). Die Erzeugung erfolgt über eine Weißlichtgeneration (WLG), zwei aufeinanderfolgende OPA-Stufen sowie eine Differenzfrequenzmischung (DFG). Zur spektralen Einschränkung der Impulse aus der DFG können die NIR-Impulse aus der zweiten OPA-Stufe über Silizium-Prismen zeitlich gestreckt werden. Über einen Computer-ansteuerbaren Piezo-Aktuator in einem NIR-Strahlengang (P) lassen sich die MIR-Anregungsspektren über bis zu 100 cm^{-1} durchstimmen.

Um sehr breite Absorptionsbanden wie z. B. der Wasserstoff-verbrückten OH-Streckschwingung im Bereich von 3000 cm^{-1} anzuregen, sind diese Pumpspektren bereits geeignet (siehe Abschnitt 3.1). Will man selektiv schmalere IR-Banden anregen, in deren Umgebung auch andere Schwingungen absorbieren, so sind Anregspektren mit Breiten von 10 bis 30 cm^{-1} unabdingbar. Weit verbreitet zur spektralen Einengung ist die Methode, dass das ursprünglich erzeugte breite Pumpspektrum einen Wellenlängenfilter (Fabry-Perot-Interferometer) durchläuft [Ham98].

Hier wird der Ansatz verfolgt, bereits die nahinfraroten Impulse aus der zweiten OPA-Stufe vor der DFG so zu manipulieren, dass in der DFG schmalbandige und energiereiche MIR-Impulse hergestellt werden. Das hier verwendete Prinzip soll im Folgenden erläutert werden. Bei Fourier-limitierten (nicht „gechirpten“) Impulsen treten alle Spektralkomponenten („Farben“) zur gleichen Zeit auf. In einem sehr einfachen Bild des DFG-Prozesses können

also bei solchen ungechirpten Impulsen im DFG-Kristall alle Farben des einen NIR-Impulses gleichzeitig mit allen Farben des anderen NIR-Impulses mischen. Es resultieren hieraus breite Mittelinfrarotspektren. Werden die NIR-Impulse zeitlich gestreckt, tritt in der Zeitdomäne ein Farbverlauf auf. Beim Durchlaufen des DFG-Kristalls können die niederfrequenten Komponenten des einen Impulses dadurch (bei geeigneter zeitlicher Verzögerung zwischen den beiden Impulsen) nur den niederfrequenten Komponenten des anderen NIR-Impulses überlagert werden. Entsprechendes gilt für die hochfrequenten Spektralanteile. Da die Energiedifferenz zwischen den jeweiligen hochfrequenten bzw. niederfrequenten Anteilen der NIR-Impulse näherungsweise immer gleich ist, ergeben sich spektral schmalbandige MIR-Impulse nach der DFG.

Zum Chirpen der beiden NIR-Impulse aus dem OPA dienen jeweils zwei Prismen aus Silizium. Undotiertes Silizium ist oberhalb von ca. 1200 nm transparent und damit durch seine wellenlängenabhängige Dispersion zum Strecken von NIR-Impulsen geeignet. Die Prismen werden zweimal in Brewster-Anordnung [Dem99] durchlaufen. Ein- und ausgehende Strahlenbündel sind höhenversetzt, um ein- bzw. auslaufende Lichtimpulse voneinander zu trennen. Durch Verfahren der Prismen senkrecht zu ihrer Basis kann die Länge an dispersivem Material variiert werden (Abb. 2.4). Somit sind die OPA-Impulse flexibel zeitlich streckbar. Mit diesem neuen Ansatz wurden bereits IR-Anregespektren mit Breiten von etwa 20 cm^{-1} und Impulsenergien von bis zu 350 nJ erzeugt. Verändert man die Verzögerung zwischen beiden OPA-Impulsen, so läßt sich die Wellenlänge der IR-Impulse nach der DFG über etwa 100 cm^{-1} abstimmen. Hierzu muss lediglich ein vom Messrechner aus ansteuerbarer Piezo-Aktuator, der sich in einer Verzögerungsstrecke im Strahlenweg einer der beiden OPA-Impulse befindet, verfahren werden (siehe Abb. 2.3). Auch zweidimensionale Infrarotspektroskopie [Ham00b] wird auf diese Weise ermöglicht. Eine eingehende Charakterisierung dieses Konzepts wird in [Hub06, Hai07] wiedergegeben.

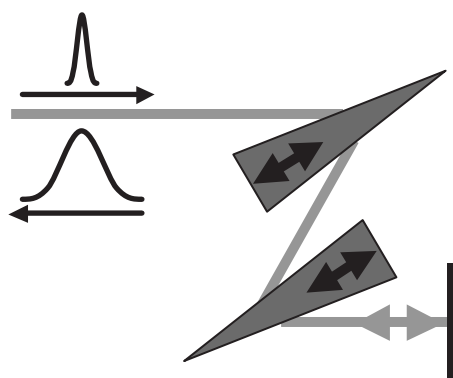


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau der Prismenstrecke für die nahinfraroten Impulse vor der DFG. Das Strahlenbündel durchläuft beide Silizium-Prismen in Brewster-Anordnung, wird reflektiert und, bis auf einen geringen, für die Strahlbündelauftrennung notwendigen Höhenversatz, auf dem gleichen Weg wieder zurück geführt.

2.4 Erzeugung mehrerer UV/VIS-Anregungsimpulse

Ultrakurzzeitexperimente werden im Normalfall mit einem Anreg- und einem Abtastimpuls durchgeführt. Einige Experimente erfordern aber eine Erweiterung dieses einfachen Schemas. So musste das IR-Experiment um einen zusätzlichen Anregungsimpuls erweitert wer-

2.4 Erzeugung mehrerer UV/VIS-Anregungsimpulse

den, um einen kompletten Schrei-Lese-Lösch-Zyklus, bestehend aus einer ersten, lichtinduzierten Ringschluss- und einer wenige Pikosekunden später darauffolgenden Ringöffnungsreaktion eines Fulgides messen zu können (Abschnitt 3.7). Die benötigten Wellenlängen der beiden Pumpimpulse sind hierbei 400 nm und 580 nm. Diese UV/VIS-Impulse müssen auch eine einstellbare, feste Zeitverzögerung zueinander haben und gleichzeitig synchron gegen die IR-Abtastimpulse in der Zeitdomäne verschoben werden können, um ein Anreg-Abtast-Experiment durchzuführen. Konzeptionell ähnelt der realisierte Aufbau (Abb. 2.5) der in 2.2 beschriebenen UV-Erzeugung.

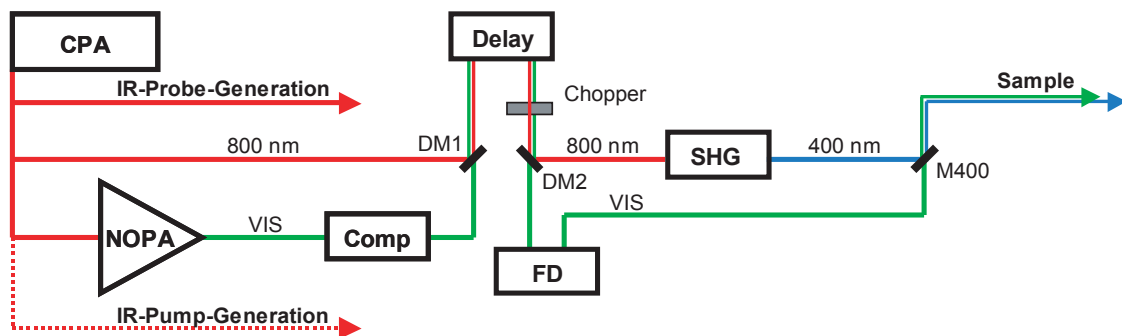


Abb. 2.5: Schematischer Aufbau des Multi-Impuls-Experiments mit zwei UV/VIS-Anregungsimpulsen. NOPA- und 800 nm-Impulse werden mittels dichroitischer Spiegel (DM 1,2) parallel über die Verzögerungsstrecke (Delay) relativ zu den Abtastimpulsen geführt. Um vor dem Probenort die verdoppelte Fundamentale und die NOPA-Impulse wieder auf den gleichen Strahlenweg zu legen, werden Letztere von hinten durch einen dielektrischen Spiegel für 400 nm (M400) geführt. Über eine zusätzliche Verzögerungsstrecke (FD) wird der zeitliche Abstand zwischen beiden Pumpimpulsen eingestellt.

Über dichroitische Spiegel (hochreflektierend für 800 nm, transmittierend für VIS-Licht) werden beide Pumpimpulse parallel über die Verzögerungsstrecke geführt. Nach dem Auftrennen beider Teilstrahlenbündel wird die Fundamentale auf 400 nm frequenzverdoppelt und über einen dielektrischen Spiegel (M400) zum Probenort geleitet. Die sichtbaren NOPA-Impulse durchlaufen eine weitere variierbare Verzögerungsstrecke, mit der der zeitliche Abstand zu den 400 nm-UV-Impulsen festgelegt wird. Möglich ist hierbei ein Zeitbereich von 0 ps bis zu etwa 300 ps. Um beide Anregimpulse wieder kollinear auf den gleichen Lichtweg zu legen, werden die NOPA-Impulse durch einen für 400 nm hochreflektierenden, dielektrischen Spiegel geschickt. Die Verluste an NOPA-Licht belaufen sich dabei auf ca. 10 Prozent.

Beide Impulse werden über dieselbe Linse auf den Probenort fokussiert. Da aber die Bündeldurchmesser und -divergenzen meist unterschiedlich sind, ergeben sich verschiedene Fokusbereiche der Pumpimpulse. Größere Durchmesser der UV-Impulse bei 400 nm, verglichen mit den NOPA-Impulsen, sind weitgehend unproblematisch, da hier ausreichend hohe Impulsenergien zur Verfügung stehen. Da die Bündelquerschnitte der UV-Impulse vor der Fokussierung in der Regel kleiner sind als die des NOPA-Lichtes, ist dies der Normalfall. Zur Anpassung der Fokusbereiche des UV-Lichtes kann ein Teleskop eingesetzt werden. Bezüglich Energie- und Strahlstabilität beider Anregungsimpulse gab es auch hier, wie bei der Erzeugungseinheit für abstimmbare UV-Lichtimpulse (Abschnitt 2.2), bei guter Justage der Verzögerungsstrecke keine Probleme.

In den obigen Abschnitten wurden drei unabhängige Zweige zur Erzeugung von Pump- und Probeimpulsen beschrieben: Anregungsimpulse im UV- und VIS-Spektralbereich, Anregungsimpulse im MIR, Abtastimpulse im MIR. Berücksichtigt man neben diesen spektralen Kernbereichen noch das aus den Zwischenprozessen zur Verfügung stehende Licht, so erweitern sich die jeweils zugänglichen Spektralbereiche (Abb. 2.6). Da alle drei Zweige voneinander unabhängig sind, sowohl bezüglich Spektral- als auch Verzögerungszeitbereich, bedeutet dies eine sehr hohe Flexibilität des erweiterten Femtosekunden-IR-Spektrometers. Auch der Verwirklichung komplexerer Mehrimpulsexperimente wie z. B. transienter zweidimensionaler IR-Spektroskopie [Wou02, Jon03, Bre03a, Kol06] sind durch den realisierten, experimentellen Aufbau keine prinzipiellen Grenzen gesetzt.

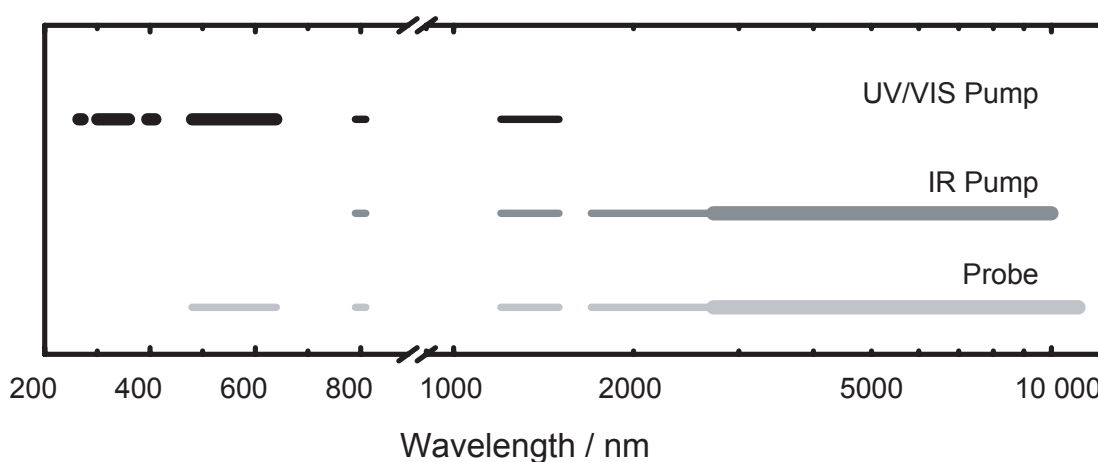


Abb. 2.6: Übersicht über die zugänglichen Spektralbereiche der Anreg- und Abtasterzeugungseinheiten, die mit dem beschriebenen Femtosekunden-IR-Spektrometer zugänglich sind. Dicke Linien geben die spektralen Kernbereiche an, für die die Erzeugungseinheiten konzipiert wurden, dünne Linien ebenfalls verwendbare Bereiche, unter Einbeziehung der Zwischenprozesse. Alle drei Zweige können weitgehend unabhängig voneinander betrieben werden.

Zusammengefasst: Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein bereits bestehender experimenteller Aufbau zur Femtosekunden-IR-Spektroskopie um die Erzeugung abstimmbarer Anregungsimpulse im UV sowie im MIR erweitert. Außerdem wurde die Möglichkeit für UV/VIS-Multi-Impuls-Experimente geschaffen und dies erfolgreich demonstriert (siehe Abschnitt 3.7).

2.5 Handhabung der Proben

Mittelpunkt der vorangegangenen Abschnitte war die Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse. Im Folgenden wird auf die Handhabung der Proben näher eingegangen. Im Regelfall werden die in Lösung vorliegenden Proben in Küvetten gehalten. Gängige Materialien für die Küvettenfenster sind CaF_2 oder BaF_2 , welche sowohl im MIR-Abtast- als auch im UV/VIS-Anregebereich transparent sind. Aufgrund der im IR meist unvermeidlichen Lösungsmittelabsorption sind typische Schichtdicken der Probenflüssigkeit im Bereich von 50 bis 250 μm . In zeitaufgelösten Experimenten muss das angeregte Probenvolumen zwischen aufeinander-

folgenden Laserimpulsen (im Allgemeinen) vollständig ausgetauscht werden. Dafür werden in der Literatur häufig zum einen Küvetten eingesetzt, die rotiert oder verfahren werden können. Diese eignen sich jedoch nicht für Experimente, die hohe Sensitivitäten bei photolabilen Proben erfordern. Zum anderen verwendet man statische Küvetten, durch die die Probenflüssigkeit mittels Spritzen- oder Schlauchpumpen umgewälzt wird [Sie99, Kol03, Bre03b, Sch07a]. Benötigte Probenvolumina liegen zwischen 10 und 1000 μl , je nach verwendetem Konzept.

Bei Probenanregung im UV bereiten die Küvettenfenster allerdings teilweise Probleme: In CaF_2 können Effekte beobachtet werden, die wahrscheinlich durch langlebige freie Elektronen verursacht werden [Sch07b], und die Signale der untersuchten Proben überdecken können. Außerdem finden an der Grenzfläche zwischen Probenflüssigkeit und Fenstermaterial in einigen Fällen auch unerwünschte chemische Reaktionen statt, z. B. ein Anbrennen der Probe an den Fenstern, wie im Falle der in Tetrachlorethylen untersuchten Fulgide und Fulgimide. Sind jedoch keine Küvettenfenster in direktem Kontakt mit der Probenflüssigkeit, so können diese Störeffekte vermieden werden. Drahtgeführte Jet-Systeme bieten hier eine elegante Alternative zu Küvetten. Solche Jets wurden bereits erfolgreich in zeitaufgelösten Raman- und IR-Experimenten benützt [Lai05, Lai06]. Allerdings haben diese Jets bisher zwei entscheidende Nachteile. Erstens: das relativ große, erforderliche Probenvolumen von etwa 20 ml, und Zweitens: dass es sich nicht um abgeschlossene Systeme handelte und daher Kontakt zur Umgebungsluft nicht unterbunden war. Für die in dieser Arbeit vorgestellten fs-Messungen an Fulgiden und Fulgimiden (siehe 3.3 und 3.4) musste das Jet-System deshalb weiterentwickelt werden.

Der schematische Aufbau des drahtgeführten Jets ist in Abb. 2.7 zu sehen. Über eine Schlauchpumpe wird die Probenflüssigkeit aus einem unteren in ein oberes Vorratsgefäß gepumpt. Dabei durchläuft die Probenflüssigkeit eine erste Küvette (Continuous Wave cuvette), um die Probe in laufendem Betrieb charakterisieren oder auch belichten zu können. Aus dem oberen Vorratsgefäß läuft die Probenlösung aufgrund der Schwerkraft in Richtung Jet. Dieser besteht aus einem Edelstahldraht, der U-förmig gebogen ist (Abstand zwischen den Drähten ca. 3 mm, Länge des U's etwa 40 mm). Wird die Flüssigkeit am oberen Ende des U's gezwungen, über den Drahtbügel zu laufen, so bildet sich bei geeigneter Geometrie aufgrund der Oberflächenspannung ein dünner, nach unten abfließender Flüssigkeitsfilm zwischen den Drähten aus. Der Drahtbügel wird in einem Metallgehäuse gehalten, die Lichtein- und Austrittsfenster aus CaF_2 , die zur Abgrenzung der Flüssigkeit von der Umgebungsluft dienen, liegen in einem Abstand von ca. 2 mm zum Flüssigkeitsfilm. Abhängig vom verwendeten Lösungsmittel kann auf den Innenseiten der Fenster Lösungsmittel kondensieren. Um Streuung der kurzwelligen Pumpimpulse an diesem dünnen Kondensbeschlag zu unterbinden, wurde das Eintrittsfenster mit einer kleinen Öffnung versehen.

Die Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms hängt, neben den Eigenschaften der Flüssigkeit, von der Dicke der verwendeten Drähte und dem zu durchlaufenden Höhenunterschied ab und kann somit über diese Parameter variiert werden. Typische Werte für die Schichtdicke sind 40 bis 200 μm . Um eine einmal eingestellte Höhendifferenz konstant zu halten, wird ein Überlauf vom oberen zum unteren Probengefäß hin eingebaut. Da, bis auf die Eintrittsöffnung für die Anregungsimpulse, das System zur Umgebungsluft hin abgeschlossen ist, muss über einen weiteren Verbindungsschlauch für einen Druckausgleich zwischen oberem und unterem Reservoir gesorgt werden, um ein gleichmäßiges Abfließen der Probenlösung aus dem oberen Gefäß zu gewährleisten.

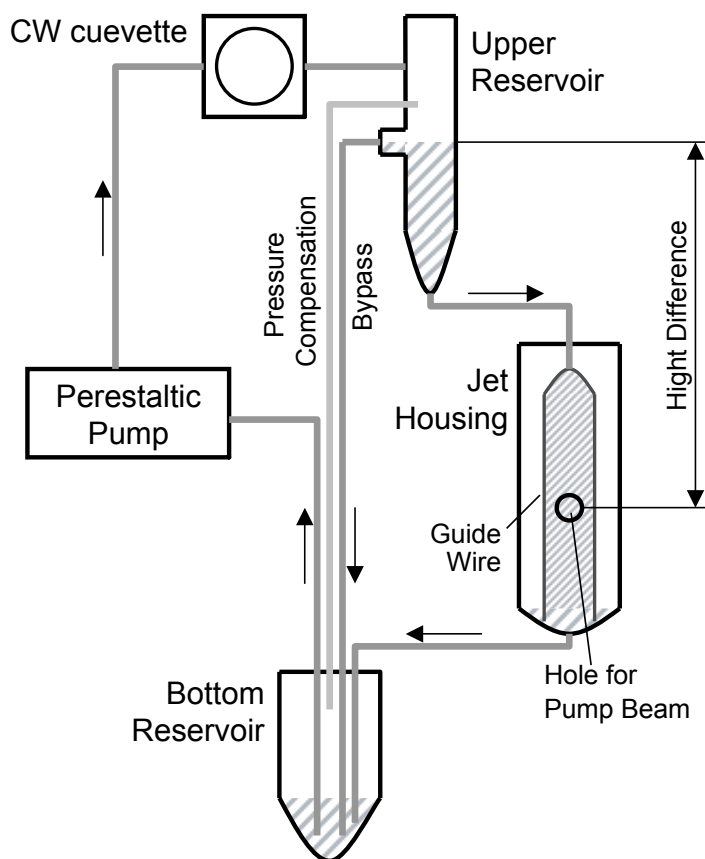


Abb. 2.7: Schematischer Aufbau des drahtgeführten Jet-Systems für die zeitaufgelösten IR-Messungen. Bis auf ein kleines Loch (Durchmesser ca. 3 mm) für die einlaufenden Pumpimpulse ist das gesamte System luftdicht abgeschlossen (siehe Text).

Durch die Verbesserungen des Jets konnte das benötigte Probenvolumen auf etwa 5 ml reduziert werden. Trotz der Bohrung in einem der Jet-Fenster waren die beobachteten Abdampfraten der Lösungsmittel deutlich kleiner als $50 \mu\text{l}$ pro Stunde. Eine Degradation der teilweise sauerstoffempfindlichen Fulgidproben durch die Umgebungsluft wurde nicht beobachtet. Alle an das Jet-System gestellten Anforderungen konnten erfüllt werden. Weitere Verbesserungen zur Reduktion des nötigen Probenvolumens oder beheizte Fenster gegen Kondensatbildung zum vollständigen Abschluss gegenüber der Umgebung sind gegenwärtig in Arbeit.

2.6 Dauerstrich-Charakterisierung der Proben und Berechnung von IR-Spektren

Vor den einzelnen fs-IR-Messungen müssen die zu untersuchenden Proben einer Dauerstrich-Charakterisierung, sowohl im VIS- als auch im IR-Spektralbereich, unterzogen werden. Primäres Ziel ist die Gewinnung von Absorptionsspektren der Proben (bzw. der gelösten Moleküle) ohne Lösungsmittelbeiträge, aber auch eine Optimierung der Beleuchtungsbedingungen oder die Messung von Quanteneffizienzen von Photoreaktionen. Speziell im IR-Bereich ist, wegen der zum Teil stark strukturierten und intensiven Lösungsmittelbanden, Sorgfalt geboten. Absorptionsspektren hoher Qualität, auch von definierten Spezies einer z. B. photo-

chemisch aktiven Probe, sind für die Zuordnung von Absorptionen zu Normalschwingungen wichtig.

In der Dauerstrich-Differenzspektroskopie werden insbesondere kleine Änderungen im Absorptionsverhalten aufgrund z. B. lichtinduzierter Isomerisierung sichtbar gemacht. Auch temperatur- oder konzentrationsabhängige spektrale Veränderungen sind oft von Interesse. Sehr ausführlich behandelt werden IR-Dauerstrichmessungen in [Man93, Reh03, Kol03, Kol07].

Die Berechnungen von IR-Spektren und Normalmodenanalysen wurden mit dem Gaussian98-Programmpaket durchgeführt [Fri98, Pop99]. Die molekularen Geometrien wurden mit Hilfe der Beckeschen Drei-Parameter-Hybrid-Dichtefunktionalmethode optimiert, wobei die LYP-Korrelationsfunktionen (B3LYP) und der 6-31+G*-Basissatz verwendet wurden [Bec88, Bec93, You01]. Normalmoden und Schwingungsfrequenzen wurden an der berechneten Gleichgewichtsstruktur bestimmt, indem die zweiten Ableitungen nach der Energie evaluiert wurden. Für die Berechnung der elektronischen Übergangsdipolmomente wurde die CIS-Methode verwendet [For92, Fri98].

Sämtliche Berechnungen wurden in Vakuum, ohne Berücksichtigung von Lösungsmittel oder Wasserstoffbrücken durchgeführt. Eine Ausnahme war das explizit wasserstoffverbrückte Propionsäure-Dimer. Für die Fulgide und Fulgimide wurden die Berechnungen der Schwingungsspektren von Stephan Malkmus vorgenommen, die Auswertung erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Es ist bekannt, dass die in den Rechnungen ermittelten, absoluten Schwingungsfrequenzen im Regelfall einer Skalierung bedürfen, um die experimentellen Daten gut wiederzugeben. Hier wurden jeweils die Originalwerte der Schwingungsfrequenzen aus den Dichtefunktionaltheorie- (DFT) Rechnungen verwendet. Eine „Skalierung“ erfolgte jeweils einheitlich durch die Frequenzbereiche, die in den einzelnen Graphen dargestellt sind (siehe z. B. Abb. 3.7).

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Experimente an Propionsäure-Dimeren (PSD) sowie an Fulgiden und Fulgimiden werden in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert. Für eine ausführlichere Behandlung sei auf die Anhänge verwiesen. Bisher unveröffentlichte Ergebnisse zum Fluor- und zum Methyl-Fulgid werden in den Abschnitten 3.4, 3.5 und 3.6 vorgestellt.

3.1 IR-Anreg–IR-Abtast-Experimente an Propionsäure-Dimeren

Im Zentrum der Ausführungen stehen hier die konzentrations- und temperaturabhängigen Dauerstrich-Charakterisierungen der PSD sowie das mögliche Brechen von H-Brücken durch die fs-Anregung mit IR-Photonen. Weiterhin werden Kopplungen zwischen den verschiedenen Schwingungen, das dynamische Verhalten nach der fs-Anregung und Effekte durch das Variieren der Anregungswellenlänge behandelt (siehe auch Anhang A).

Dauerstrich-Charakterisierung und Brechen von H-Brücken

Das IR-Absorptionsspektrum von PSD, gelöst in unpolarem, aprotischem Tetrachlorethylen, ist in Abb. 3.1 gezeigt. Dominiert wird das Spektrum von der intensiven Bande der CO-Streckschwingung bei 1716 cm^{-1} . Unterhalb von etwa 1500 cm^{-1} finden sich hauptsächlich CH- und OH-Biegeschwingungen, deren eindeutige Zuordnung zu Normalschwingungen schwierig ist. Im höherfrequenten Bereich absorbieren unterhalb von etwa 3000 cm^{-1} CH-Streckschwingungen, oberhalb davon OH-Streckschwingungen. In Analogie zu Essigsäure-Dimeren ist auch im Falle von PSD davon auszugehen, dass im Bereich um die 3000 cm^{-1} Obertonschwingungen und Fermi-Resonanzen auftreten [Dre05]. Als gestrichelte Linien sind die Spektren der im zeitaufgelösten Experiment verwendeten IR-Anregungsimpulse eingezeichnet. Die beiden höherfrequenten Pumpimpulse bei 3225 und 3075 cm^{-1} werden nur von OH-Schwingungen absorbiert, der niederfrequente Anregungsimpuls bei 2940 cm^{-1} auch von CH-Banden. Das verwendete Lösungsmittel, Tetrachlorethylen, zeigt weder im Anregungs- noch im Abtastbereich signifikante Absorptionen.

Die beiden Abtastbereiche (um 1700 cm^{-1} und um 1400 cm^{-1}) sind in Abb. 3.2a, d in Abhängigkeit von der Konzentration der PS dargestellt. Im Bereich der CO-Streckschwingung treten zwei Banden auf, bei 1716 und 1762 cm^{-1} . Erstere kann den PSD, zweitere den Propionsäure-Monomeren zugeordnet werden. Bei den in den zeitaufgelösten Experimenten verwendeten Lösungen mit einer Konzentration von etwa 130 mM ist praktisch nur die dime-rierte Form vorhanden. Auch im CH- und OH-Biegeschwingungsbereich sind Änderungen der Spektren sichtbar: Bei 1375 cm^{-1} ist die Monomer-Absorption deutlich erhöht, bei 1425 und 1475 cm^{-1} sind geringere Änderungen erkennbar. Die einzige klare, separierte Monomer-Absorption liegt allerdings bei 1762 cm^{-1} .

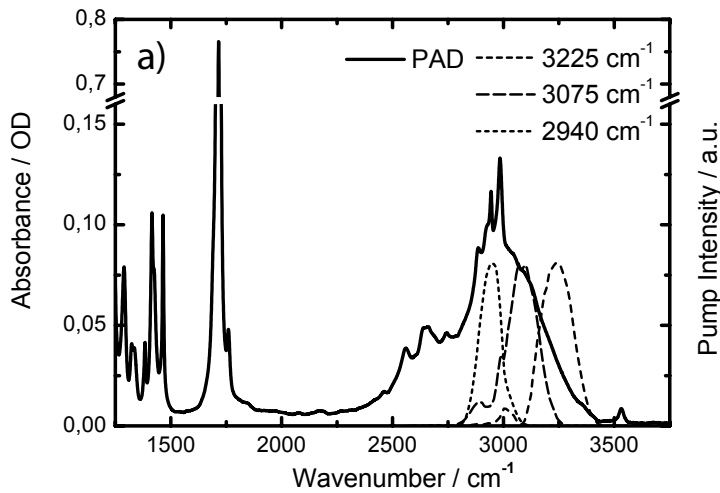


Abb. 3.1: IR-Absorptionsspektrum von PSD (Propionic Acid Dimer, PAD) in Tetrachlorethylen. Die Spektren der drei verwendeten Anregungsimpulse sind als gestrichelte Linien eingezeichnet.

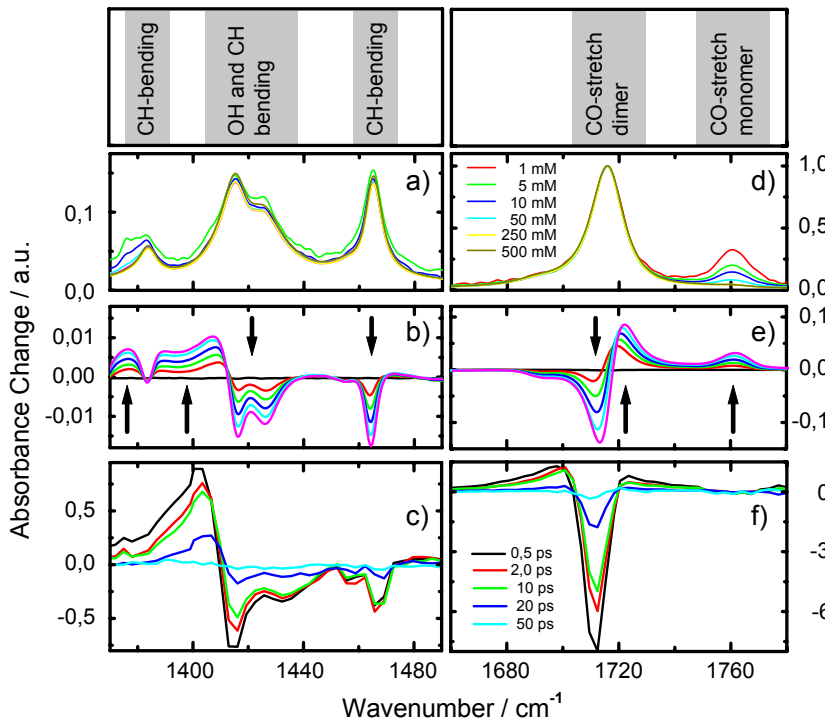


Abb. 3.2: Dauerstrich- und zeitaufgelöste Daten der PSD.

Oberer Teil: Zuordnung von Absorptionsbanden zu Normalmoden, a, d) Konzentrationsabhängigkeit. Alle Spektren sind auf das Maximum der CO-Bande bei 1716 cm^{-1} normiert, b, d) Temperatur-Differenzspektren der PSD aufgrund von Erwärmen von 10 auf 45 °C (Konzentration 130 mM), c, f) Transiente Spektren nach fs-Anregung bei 2940 cm^{-1} zu verschiedenen Verzögerungszeiten.

Wird die Temperatur der PSD-Lösung erhöht (Abb. 3.2b, e), so zeigen sich deutliche Änderungen in der IR-Absorption. Im CO-Bereich nimmt die Absorption der Monomere bei 1762 cm^{-1} signifikant zu, die Dimer-Bande zeigt eine Absorptionsabnahme bei $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$ und eine -zunahme bei $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$. Dieses Verhalten ist überraschend, da eine Temperaturerhöhung im Regelfall mit einer Rotverschiebung einer Bande einhergeht [Sch04a], das beobachtet Verhalten aber einer Blauverschiebung entspricht. Erklären lässt sich diese Abweichung damit, dass neben dem Monomer durch die Temperaturerhöhung auch einfach H-Brücken-gebundene Dimere entstehen. In der Literatur wird deren Absorption bei etwa 1720 cm^{-1} angegeben [Fuj88, Lim01], passend zu der hier vorgefundenen Absorptionzunahme. Die stärkere Absorption durch die einfach-gebundenen Dimere überdeckt offenbar das ther-

mische Verhalten. Ein Blick auf den CH-/OH-Biegeschwingungsbereich unterstützt qualitativ diese Erklärung. Die breite Absorption um 1420 cm^{-1} verschiebt sich effektiv zu niedrigeren Frequenzen hin. Bei 1375 und 1475 cm^{-1} , wo Monomer-Banden auftreten, zeigt sich ebenfalls eine Absorptionzunahme.

Vergleicht man die temperaturabhängigen Dauerstrichdaten (Abb. 3.2b, e) mit den transienten Spektren aus den zeitaufgelösten Messungen (Abb. 3.2c, f), so stimmen die spektralen Signaturen im CH- und OH-Biegebereich qualitativ sehr gut überein. Sie deuten auf eine Aufheizung des Moleküls nach IR-Anregung hin. Ein deutlich unterschiedliches Verhalten beobachtet man jedoch in der Region der CO-Streckschwingung um 1700 cm^{-1} : Induzierte Absorptionen treten im fs-Experiment an beiden Seiten der ausgeblichenen CO-Streckschwingungen bis ca. 70 ps auf. Im Bereich der Monomer-Absorption bei 1762 cm^{-1} findet man keinerlei Absorptionzunahme. Offenbar werden keine Monomere in signifikanter Menge gebildet. Die transiente Absorptionsänderung im Bereich von $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ lässt sich als Kombination der Effekte einer reinen Erwärmung und der Bildung von einfach H-Brücken-gebundenen PSD erklären. Im Gegensatz zur stationären Erwärmung von etwa $35\text{ }^\circ\text{C}$ im Dauerstrich-Experiment erreichen die mit IR-Photonen angeregten PSD kurzzeitig höhere Temperaturen. Daher rührt auch die für heiße Moleküle typische, rotverschobene induzierte Absorption bei ca. 1700 cm^{-1} . Die Abklingzeit dieser IR-Absorption und somit auch das Kühlen geschehen mit einer Zeitkonstanten von etwa 15 ps. Innerhalb dieses kleinen Zeitbereichs können sich keine PS-Monomere und auch nur wenige einfach-gebundene PSD bilden.

Zusammengefasst: Die Anregung der PSD im Bereich der OH- und CH-Streckschwingungen und die kurzzeitige Aufheizung können zwar zum temporären Bruch einer H-Brücke führen, Monomere werden jedoch nicht beobachtet.

Kopplung zwischen den verschiedenen Schwingungen

Aus den IR-Anreg–IR-Abtast-Experimenten kann aus spektralen Signaturen aufgrund des gestörten, freien Induktionszerfalls (perturbed free induction decay [Ham94, Wyn95b]) abgeleitet werden, dass die OH-Streckschwingungen stark an die CO-Streck- sowie CH- und OH-Biegeschwingungen koppeln: Schwingungsenergie wird (im Rahmen der experimentellen Zeitauflösung von $\leq 300\text{ fs}$) instantan von den gepumpten Schwingungen an die abgetasteten Moden weitergegeben. Dieses Verhalten könnte erklärt werden über die mögliche direkte Anregung von Fermi-Resonanzen und Obertönen, an denen die abgetasteten Moden teilhaben. Jedoch sind im Absorptionsspektrum (siehe Abb. 3.1) keine Anzeichen für solche i. A. markanten Absorptionsbanden von Kombinationsschwingungen zu erkennen. Insbesondere trifft dies nicht für die höchstfrequente Anregung bei $\sim 3225\text{ cm}^{-1}$ zu. Eine Kopplung der angeregten OH-Streck- an die abgetasteten OH-Biegeschwingungen ist zudem nicht überraschend, da dieselben Atome an beiden Schwingungen beteiligt sind.

Für den Bereich unterhalb von 1500 cm^{-1} ist eine exakte Bandenzuordnung von den Resultaten der DFT-Rechnungen zu gemessenen Absorptionen, wie oben erwähnt, schwierig. Sie ist jedoch für die intensivsten Schwingungen möglich (exemplarisch in Abb. 3.3 gezeigt). Betrachtet man die Normalmoden der PSD genauer, fällt auf, dass viele Atome an einer Schwingung beteiligt sind. Die Moden haben also gemischten Charakter. Auch bei den OH-Biegeschwingungen und der CO-Streckschwingung sind beträchtliche Anteile an CH-Biegeschwingungen gegeben. Eine schnelle und intensive Kopplung der angeregten Moden an große Teile der PSD-Moleküle ist somit erklärbar.

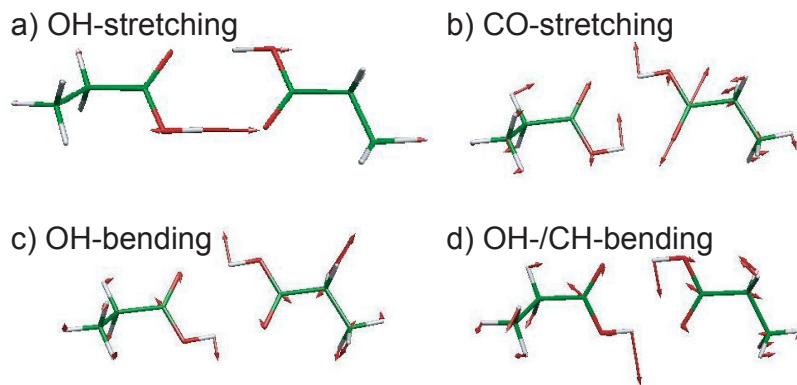


Abb. 3.3: Ausgesuchte Normalschwingungen der PSD. Die angegebenen Wellenzahlen entstammen der DFT-Rechnung, die zugeordnete, gemessene Wellenlänge der Bande ist in Klammern angegeben.

- a) OH-Streckschwingung bei 3227 (~ 3200) cm^{-1} ,
- b) CO-Streckschwingung bei 1713 (1716) cm^{-1} ,
- c) OH-Biegeschwingung bei 1440 (~ 1425) cm^{-1} ,
- d) OH-/CH-Biegeschwingung bei 1416 (1415) cm^{-1} .

Dynamisches Verhalten und Abhängigkeit von der Pumpwellenlänge

Abschließend soll das dynamische Verhalten der PSD nach der fs-Anregung vorgestellt werden. In Abb. 3.4 sind Transienten verschiedener Bereiche dargestellt: Das Erholen der Grundzustandsabsorption der CO-Streckschwingung (bei ~ 1710 cm^{-1}) sowie Abklingen der induzierten Absorptionen bei ~ 1695 und ~ 1730 cm^{-1} sind zu sehen. Im Bereich der Biegeschwingungen findet man das Abklingen der induzierten Absorption bei ~ 1420 cm^{-1} und die Rückkehr der Absorption bei ~ 1400 cm^{-1} . Alle Transienten können durch drei Zeitkonstanten gut wiedergegeben werden. Die beiden kleinen Zeitkonstanten liegen bei $\lesssim 0,5$ ps und $\sim 1,5$ ps und können im Wesentlichen der intramolekularen Energieumverteilung zugeschrieben werden. Eine dritte Zeit (etwa 12 ps) kann einer weiteren intramolekularen Relaxation und dem Kühlen zum Lösungsmittel hin zugeordnet werden. Da die beiden letztgenannten Prozesse auf der gleichen Zeitskala ablaufen, können diese nicht aufgetrennt werden.

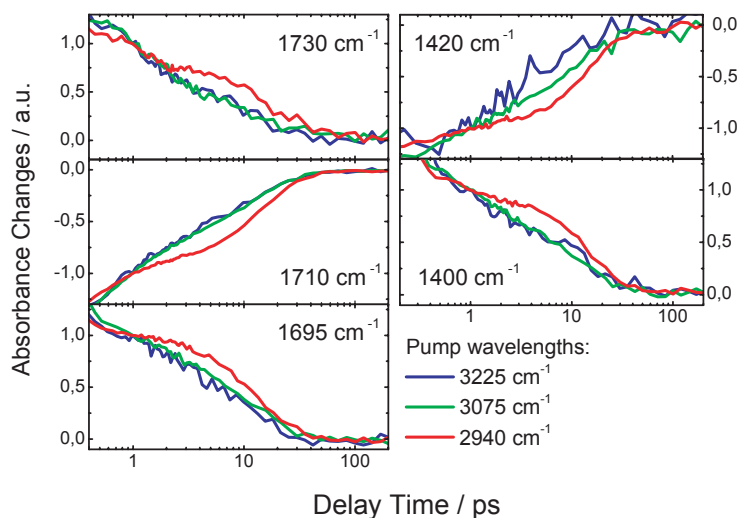


Abb. 3.4: Dynamisches Verhalten der PSD in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge in verschiedenen Abtastbereichen. Es wurde jeweils über mehrere Transienten bei den angegebenen Abtastfrequenzen gemittelt.

3.2 Überblick über die Reaktionsdynamiken der Ringöffnungsreaktion des Brom-Fulgimids

Bei einer einzelnen Anregungswellenlänge beobachtet man, unabhängig von der speziellen Abtastwellenlänge, sehr ähnliche Absorptionsdynamiken. Signifikante Unterschiede ergeben sich aber, wenn unterschiedliche Anregungswellenlängen eingesetzt werden, insbesondere wenn neben den OH- auch CH-Streckschwingungen angeregt werden. In diesem Falle ist die relative Amplitude der 1,5 ps-Zeit im Vergleich zur 12 ps-Zeit nur sehr schwach ausgeprägt. Es ist aus der Literatur bekannt [Har00, Kol82], dass CH-Moden die Schwingungsenergie relativ lange speichern und als ein Energie-Reservoir dienen können. Dies scheint die Plateaus im Zeitverlauf, bzw. das weitgehende Fehlen der 1,5 ps-Zeitkonstante im Falle der Anregung bei 2940 cm^{-1} , erklären zu können.

Zusammengefasst: Die Propionsäure-Dimere wurden im Bereich der CH- und OH-Streckschwingungen angeregt und in den Bereichen der CO-Streck- und CH-/OH-Biegeschwingungen abgetastet. Es konnte kein dauerhaftes Brechen von Wasserstoff-Brückenbindungen beobachtet werden. Es besteht eine starke Kopplung zwischen angeregten und abgetasteten Moden. Schnelle Energierelaxationsprozesse auf der 10 ps-Zeitskala konnten beobachtet werden. Der genaue Verlauf der Energierelaxation ist abhängig von der IR-Anregungswellenlänge.

Nach den im vorherigen Abschnitt behandelten Propionsäure-Dimeren werden im Weiteren die Untersuchungen zu photochromen Schaltermolekülen, den Fulgiden und Fulgimiden, präsentiert.

3.2 Überblick über die Reaktionsdynamiken der Ringöffnungsreaktion des Brom-Fulgimids

Ziel diesen Abschnitts ist es, die bei der Ringöffnungsreaktion des Brom-Fulgimids auftretenden Dynamiken aufzuklären. Dazu wurden neben transienten IR- auch zeitaufgelöste VIS- und Fluoreszenzmessungen von Stephan Malkmus bzw. Björn Heinz durchgeführt [Mal06]. Erst durch eine Kombination dieser drei fs-Methoden ist eine eindeutige Zuordnung beobachteter zeitlich-spektraler Signaturen zu physikalisch-chemischen Prozessen möglich.

Die Fluoreszenz kann insbesondere Informationen über elektronisch angeregte Zustände liefern. Aus dem VIS-Experiment lassen sich die Zeitskalen aller auftretenden (und sich teilweise überlagernden) Prozesse angeben, da die - im Vergleich zum IR - relativ einfachen spektralen Signaturen der im Sichtbaren aufgenommenen Daten gut voneinander separiert werden können. Über zeitaufgelöste IR-Messungen schließlich lässt sich das Produkt der Photoreaktion eindeutig identifizieren und auch Einblicke in Details der Photoreaktion gewinnen. Im Anhang B sind die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse detailliert wiedergegeben.

Eine Auswahl der verschiedenen beobachteten Dynamiken ist in Abb. 3.5 zu sehen. Die spektralen Signaturen im Bereich von $\sim 740\text{ nm}$ lassen sich der stimulierte Emission (bzw. Fluoreszenz) zuordnen. Die Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustandes (EAZ) lässt sich aus dem zeitlichen Verlauf des Signals zu $\sim 2\text{ ps}$ bestimmen. Mit derselben Zeitkonstante zerfallen im UV bei $\sim 350\text{ nm}$ sowie im IR bei 1672 cm^{-1} induzierte Absorptionen. In diesen Spektralbereichen können also ebenfalls Absorptionsbanden des EAZ identifiziert werden,

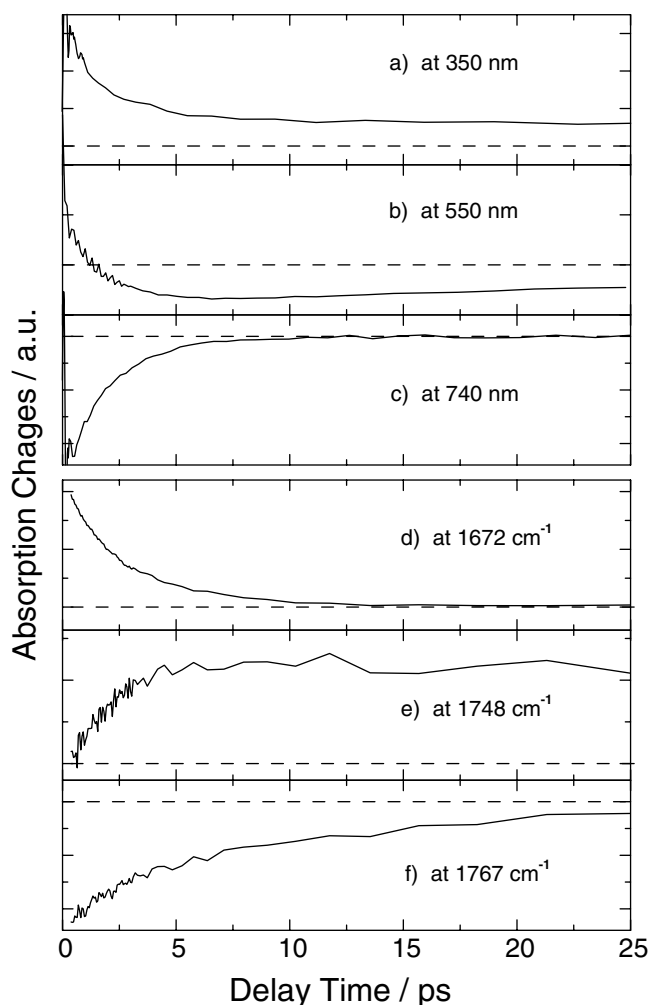


Abb. 3.5: Am Brom-Fulgimid, gelöst in Tetrachlorethylen, beobachtete Dynamiken im UV/VIS und im IR für die Ringöffnungsreaktion, C nach Z. Die verschiedenen Signale können wie folgt zugeordnet werden:

- a) und d) Absorption des elektronisch angeregten Zustandes (EAZ) im VIS bzw. im IR,
 - b) und f) Erholung der Absorption und Köhlen des heißen Grundzustandes,
 - c) stimulierte Emission im VIS,
 - e) verzögertes Auftreten einer Bande des Photoprodukts im IR.
- Die gestrichelten Linien geben jeweils die Nulllinien an.

wobei um 350 nm dem EAZ-Zerfall die Bildung einer Produktbande überlagert ist. Dies äußert sich durch das zu großen Verzögerungszeiten verbleibende, positive Signal in diesem Spektralbereich. Im IR bei 1672 cm^{-1} liegt eine reine EAZ-Absorption vor, nach wenigen ps verbleibt keine Absorptionsänderung mehr.

Die Signalverläufe bei $\sim 550\text{ nm}$ und bei 1767 cm^{-1} zeigen zwei kinetische Komponenten auf: Zum einen Anteile der EAZ-Zerfallszeit. Zum anderen erholt sich die Grundzustandsabsorption weiterhin mit einer Zeitkonstanten von 15 ps bis 20 ps. Dieses dynamische Verhalten kann hauptsächlich dem Köhlen der angeregten, gelösten Moleküle an das umgebende Lösungsmittel zugeordnet werden, welches nach etwa 50 ps abgeschlossen ist. In beiden Spektralbereichen verbleiben nach Beendigung des Köhlens negative Absorptionsänderungen, da das durch die Photoreaktion gebildete Produkt bei diesen Wellenlängen deutlich weniger absorbiert als das Edukt. Im IR (bei 1767 cm^{-1}) beträgt das verbleibende Signal nur etwa 10 % des maximalen Ausbleichens der Bande zu frühen Zeiten. Hieraus kann die Quanteneffizienz der Photoreaktion zu ca. 10 % abgeschätzt werden, in guter Übereinstimmung zu Dauerstrich-Messungen im VIS, welche einen Wert von 11 % liefern.

Bei 1748 cm^{-1} kann schließlich die Bildung einer Schwingungsbande des Photoprodukts

3.3 Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen des Brom-Fulgimids, untersucht im IR

beobachtet werden. Die Produktbildung geschieht mit der EAZ-Zerfallszeit von ca. 2 ps. Zusätzlich kann erneut das Kühlen der Bande, wieder mit einer Zeitkonstanten von 15 ps bis 20 ps, gesehen werden.

Für die Ringöffnungsreaktion des Brom-Fulgimids ergibt sich also folgendes Bild: Der elektronisch angeregte Zustand des Brom-Fulgimids hat eine Lebensdauer von ~ 2 ps. Mit dem Zerfall des EAZ bildet sich das Photoprodukt mit einer Quanteneffizienz von etwa 11 %. Das Kühlen aller angeregten Moleküle (sowohl des Photoprodukts, als auch der wieder in die Ausgangsform Zurückgegangenen) vollzieht sich mit einer Zeitkonstanten von etwa 15 bis 20 ps und dauert bis ~ 50 ps an. Weitere Kinetiken oder Hinweise auf Intermediate wurden nicht beobachtet.

3.3 Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen des Brom-Fulgimids, untersucht im IR

Nachdem im vorherigen Abschnitt die auftretenden Dynamiken in allgemeinerer Form untersucht wurden, soll nun auf die Dauerstrich-Charakterisierung des Brom-Fulgimids sowie auf die Normalmodenanalyse des Moleküls und die Berechnung der IR-Spektren eingegangen werden. Es werden zudem die zeitaufgelösten IR-Daten der Ringöffnungs- und auch der Ringschlussreaktion genauer dargestellt. Detaillierte Ausführungen zu diesem Abschnitt sind in den Anhängen C und D zu finden.

Dauerstrich-Charakterisierung und berechnete Spektren des Brom-Fulgimids

Abbildung 3.7 gibt eine Übersicht der Dauerstrich-Charakterisierung sowie der berechneten Spektren. Obwohl das untersuchte Brom-Fulgimid (siehe Abb. 1.5) ein relativ großes Molekül ist, ist die Übereinstimmung zwischen gerechneten und gemessenen Spektren sehr gut und die Bandenzuordnung für viele Schwingungen eindeutig möglich. Die intensivste Bande in den Absorptionsspektren der Z- und C-Konformere ist die antisymmetrische CO-Streckschwingung bei etwa 1700 cm^{-1} . Bei der offenen Z-Form ist diese Bande etwas zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben. Die symmetrischen CO-Streckschwingungen liegen jeweils bei $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$. In Abbildung 3.6 sind die CO-Normalschwingungen, wie aus den DFT-Rechnungen erhalten, illustriert.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Normalmoden behalten die CO-Streckschwingungen ihren Charakter in beiden Formen eindeutig bei, sie werden durch die Photoreaktion nicht signifikant beeinflusst. Die CO-Normalmoden sind jeweils auf den Ring IV (vgl. Abb. 1.4a) lokalisiert, sowohl für die C- als auch für die Z-Form. Alle anderen Normalschwingungen im untersuchten Spektralbereich absorbieren unterhalb von 1650 cm^{-1} und sind damit spektral deutlich von den CO-Schwingungen separiert. Insbesondere treten zwischen 1650 und 1675 cm^{-1} keine Absorptionsbanden auf. Im Gegensatz zu den CO-Moden sind bei den niederfrequenten Schwingungen meist größere Teile der Moleküle involviert.

Abb. 3.7d und e zeigen die Absorptionsänderungen, die aufgrund der Konformationsänderung auftreten. Die gemessenen Differenzen stellen die Unterschiede zwischen den photostationären Gleichgewichten der nach C bzw. nach Z belichteten Probe dar. Das berechnete Differenzspektrum wurde erzeugt, indem die Normalfrequenzen beider Konformere mit Gauss-Kurven einer Breite von $\sim 15\text{ cm}^{-1}$ gefaltet und anschließend voneinander subtrahiert wur-

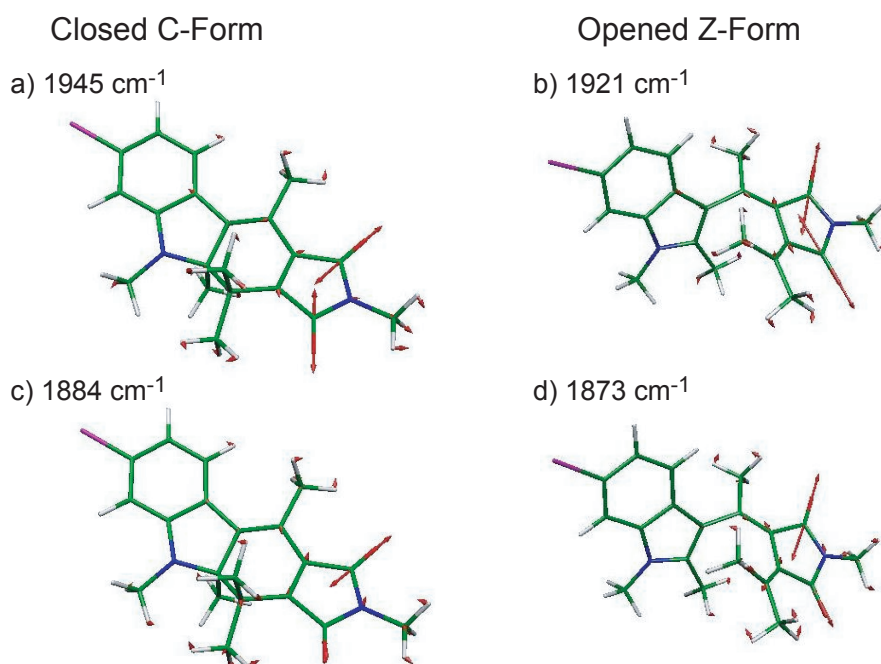


Abb. 3.6: Normalschwingungen des Brom-Fulgimids aus den DFT-Rechnungen. Gezeigt sind die symmetrischen (a, b) und asymmetrischen (c, d) CO-Streckmoden für die geschlossene C- (links) bzw. die offene Z-Form (rechts). Die aus den Rechnungen erhaltenen Wellenlängen der Schwingungen sind jeweils mit angegeben (vgl. Abb. 3.7).

den. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung beeindruckend. Wie in Abschnitt 1.3 bereits erwähnt, sind beide Konformere thermisch stabil. Schäden durch mehrmaliges Umbelichten der Probe, welche sich in einem Amplitudenrückgang in den gemessenen Differenzspektren äußern müssten, wurden beim Brom-Fulgimid nicht festgestellt.

Ringöffnungsreaktion des Brom-Fulgimids

Einen Überblick über die zeitaufgelösten IR-Daten der Ringöffnung geben die transienten Spektren in Abb. 3.8. Hier ist der komplette abgetastete Bereich von 1300 bis 1800 cm⁻¹ zu sehen. Die Dynamiken, die nach der VIS-Anregung auftreten, sind dieselben, wie in 3.2 bereits beschrieben: Zerfall des EAZ mit ca. 2 ps, Kühlen mit einer Zeitkonstanten von 15 ps bis 20 ps. Nach etwa 50 ps nehmen die transienten Spektren im Rahmen der Messgenauigkeit die Form der Dauerstrich-Differenzspektren an, die Reaktion ist zu diesem Zeitpunkt im Wesentlichen beendet.

Im Bereich zwischen 1600 und 1700 cm⁻¹ fallen zu frühen Verzögerungszeiten starke induzierte Absorptionen auf, die keine Entsprechung in den Dauerstrichspektren haben und mit einer Zeitkonstanten von ~ 2 ps, d. h. der Zerfallszeit des EAZ, abklingen. Eine genauere Analyse liefert noch weitere Spektralbereiche, die dieses Verhalten zeigen. Diese spektralen Signaturen können isoliert werden. Damit kann ein Schwingungsspektrum des EAZ angegeben werden (siehe hierzu Abschnitt 3.5 und Anhang C).

Überlagert werden die kurzlebigen EAZ-Absorptionen teilweise von induzierten Absorptionen heißer Grundzustandsbanden, die an deren niederfrequenten Flanken auftreten und deren spektrale Position sich mit der Kühlzeit von ~ 15 ps auch zu höheren Frequenzen hin

3.3 Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen des Brom-Fulgimids, untersucht im IR

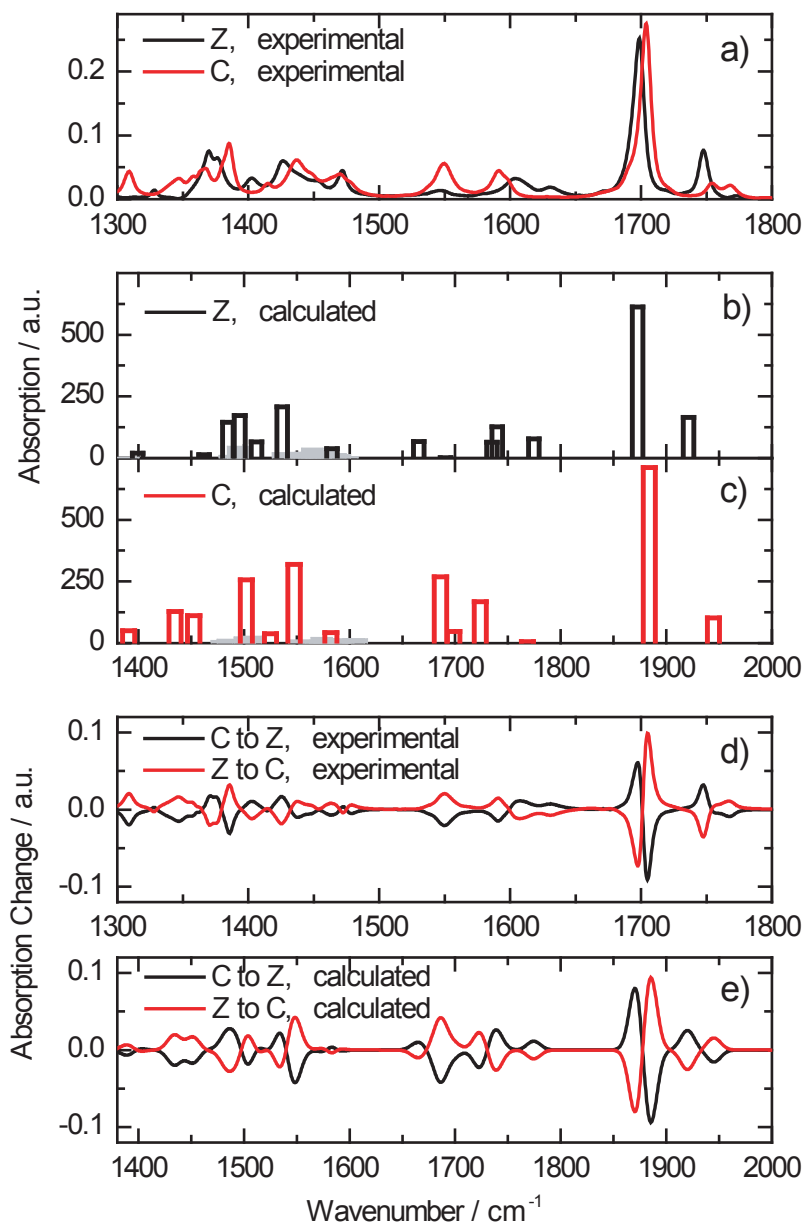


Abb. 3.7: Dauerstrich-Charakterisierung und Rechnungen zum Brom-Fulgimid.

a) Gemessene Absorptionsspektren der Z- und C-Konformere.

b und c) Schwingungsfrequenzen der Z- und C-Konformere aus den DFT-Rechnungen (vgl. 2.6); die in schwarz und rot gezeichneten Moden konnten gemessenen Absorptionsbanden zugeordnet werden.

d) Gemessene lichtinduzierte Differenzspektren.

e) Berechnete Differenzspektren aufgrund der Konformationsänderung.

verschiebt [Sch04a]. Besonders unterhalb von 1400 cm^{-1} kommen diese Effekte verstärkt zum Tragen und lassen es in diesem Spektralbereich nicht zu, die IR-Absorptionen des EAZ eindeutig zu bestimmen.

Die Ringöffnungsreaktion wurde, neben den obigen Messungen in unpolarem Tetrachlorethylen ($\epsilon^1=2,5$), auch in polarerem deuteriertem Acetonitril ($\epsilon=36$) untersucht. Qualitativ ergab sich für beide Lösungsmittel das gleiche Bild der Reaktion. Die Lebensdauer des EAZ ist in Acetonitril von ~ 2 ps auf ~ 4 ps verlängert. Das Kühlen zum Lösungsmittel hin läuft mit einer Zeitkonstanten von etwa 10 bis 15 ps (15 bis 20 ps in Tetrachlorethylen) etwas schneller ab. Die Quanteneffizienz der Reaktion, wieder ermittelt aus dem Erholen des initialen Ausblei-

¹ ϵ : relative Dielektrizitätskonstante

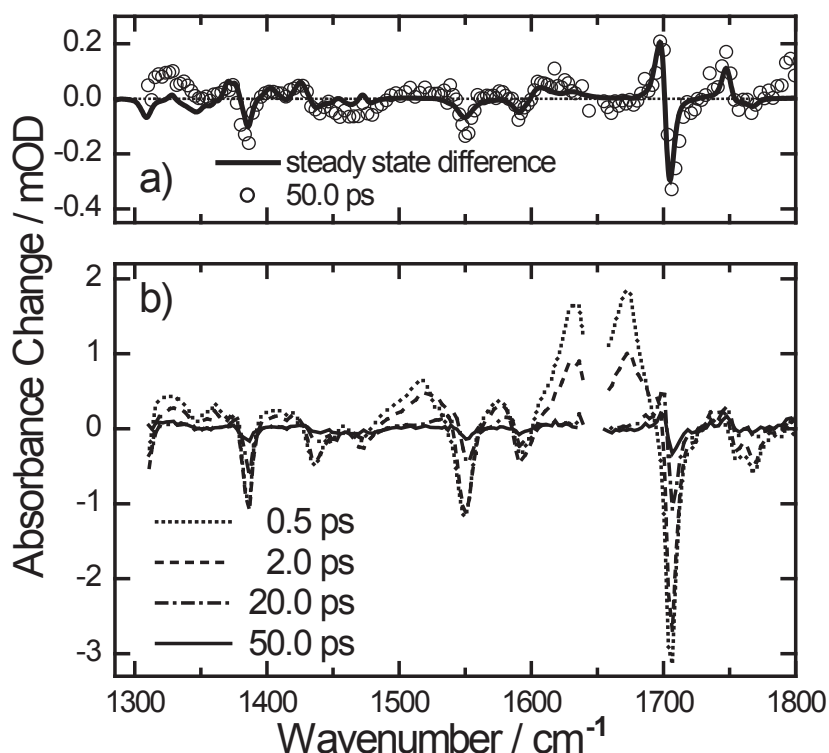


Abb. 3.8: Transiente Spektren zur Ringöffnungsreaktion des Brom-Fulgimids, gelöst in Tetrachlorethylen. a) Vergleich des transienten Spektrums bei einer Verzögerungszeit von 50 ps mit dem Dauerstrich-Differenzspektrum. b) Transiente Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten.

chens, reduzierte sich im polaren Acetonitril von $\sim 11\%$ auf $\sim 7\%$, in guter Übereinstimmung zu Dauerstrich-VIS-Messungen.

Ringschlussreaktion des Brom-Fulgimids

Die Ringschlussreaktion, Z nach C, des Brom-Fulgimids wird hier mit UV-Licht bei 350 nm ausgelöst. Als Lösungsmittel diente deuteriertes Acetonitril. Eine ausführliche Darstellung dieser Reaktion findet sich im Anhang D.

Aus den zeitaufgelösten Daten (Abb. 3.9) ergibt sich das folgende Bild für die Ringschlussreaktion: (i) Bereits nach 50 ps haben die transienten Spektren die Form des Dauerstrich-Differenzspektrums erreicht, die Reaktion ist damit beendet. (ii) Im Bereich um 1660 cm^{-1} , in dem keine Grundzustandsabsorptionen vorzufinden sind, treten nach der Anregung induzierte Absorptionen auf, die dem EAZ zugeschrieben werden. Die Zerfallszeit des EAZ beträgt etwa 0,5 ps. (iii) Bei 1702 cm^{-1} findet man zu späteren Zeiten (ab $\sim 10\text{ ps}$) eine Schwingungsbande des Photoprodukts. Zu früheren Verzögerungszeiten ist diese Bande durch das starke Ausbleichen der Grundzustandsabsorption bei 1693 cm^{-1} überdeckt. Diese regeneriert sich mit einer Kühlzeit von $\sim 10\text{ ps}$. (iv) Aus einem Vergleich des initialen Ausbleichens der Bande bei 1693 cm^{-1} mit der verbleibenden Absorptionsänderung zu späten Verzögerungszeiten kann die Quanteneffizienz der Reaktion zu ca. 20 % abgeschätzt werden. Dazu wurde angenommen, dass im angeregten Zustand die Bande bei 1693 cm^{-1} vollständig verschwindet. (v) Es sind keine Anzeichen für weitere Zwischenzustände zu erkennen.

Im Vergleich zur Ringöffnungsreaktion mit einer EAZ-Lebensdauer von $\sim 4\text{ ps}$ in Acetonitril (Abb. 3.9d) läuft die Ringschlussreaktion (EAZ-Zerfallszeit $\sim 0,5\text{ ps}$) im Falle des Brom-Fulgimids schneller ab. Dabei wurde angenommen, dass der EAZ-Zerfall der für die Produkt-

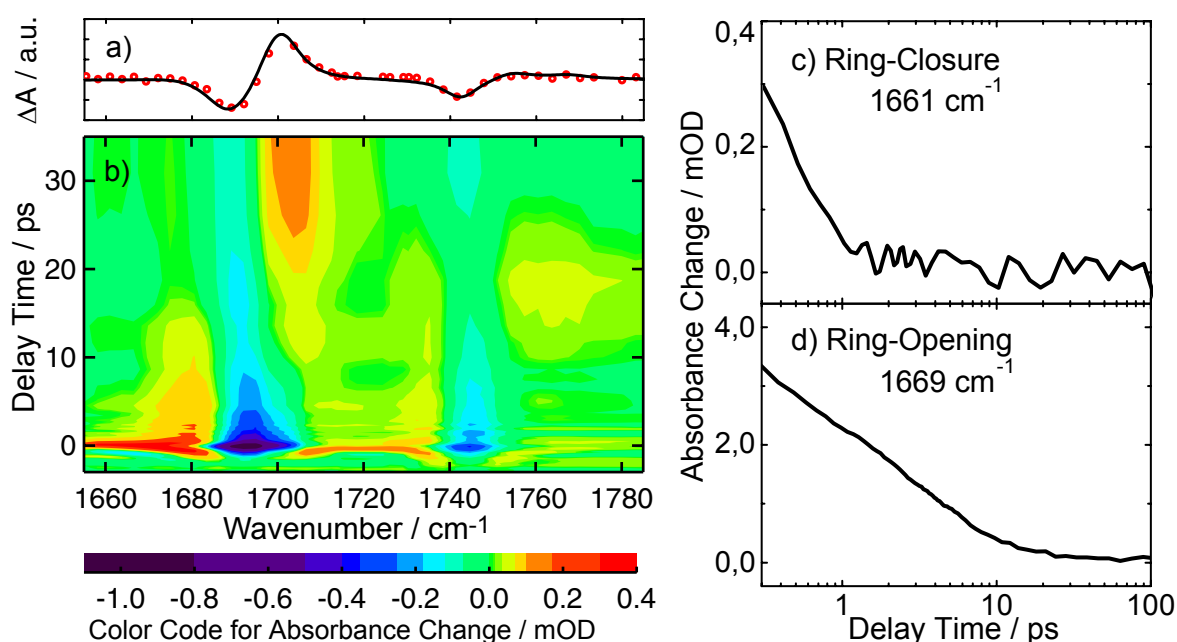


Abb. 3.9: Ringschlussreaktion des Brom-Fulgimids in polarem, deuteriertem Acetonitril. a) Vergleich zwischen dem transienten Spektrum nach 50 ps und dem Dauerstrich-Differenzspektrum. b) Zweidimensionale Darstellung der IR-Daten. c) Zerfall des EAZ bei 1661 cm^{-1} . d) Zum Vergleich auch für die Ringöffnungsreaktion, ebenfalls in Acetonitril gemessen, der Zerfall des EAZ bei 1669 cm^{-1} .

bildung limitierende Faktor ist. Da außer dem EAZ-Zerfall und dem Kühlvorgang bei der Ringöffnungs- und der Ringschlussreaktion keine Hinweise auf weitere Intermediate gefunden wurden, kann diese Annahme als gesichert angesehen werden. Die Quanteneffizienz mit ca. 20 % für die Ringschlussreaktion ist um einen Faktor 3 gegenüber der Ringöffnungsreaktion erhöht ($\sim 7\%$, jeweils mit Acetonitril als Lösungsmittel). Nach etwa 50 ps sind beide Photoreaktionen abgeschlossen.

3.4 Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen des Fluor-Fulgids, gemessen im IR

Zur Untersuchung des Fluor-substituierten Fulgids wurden IR-Experimente für beide Reaktionsrichtungen durchgeführt, die in diesem Abschnitt behandelt werden.

Dauerstrich-Charakterisierung

Wie beim Brom-Fulgimid wurde auch für das Fluor-Fulgid eine ausführliche Dauerstrich-Charakterisierung und eine Zuordnung der Absorptionsbanden zu Normalschwingungen unternommen (siehe auch Anhang F). Wichtigster Unterschied zum Brom-Fulgimid ist, dass die CO-Streckschwingungen beim Fluor-Fulgid um etwa 80 cm^{-1} deutlich zu höheren Frequenzen hin verschoben sind und in der Nähe von 1775 cm^{-1} absorbieren (Abb. 3.14a). Somit sind die CO-Schwingungsbanden spektral gut separiert von allen anderen Moden im untersuchten Wellenlängenbereich, die, wie beim Brom-Fulgimid, erst unterhalb von $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ auftreten. Der Charakter der Normalschwingungen ist bei den Fulgiden und Fulgimiden ver-

3 Ergebnisse und Diskussion

gleichbar, die mit den CO-Moden verknüpften Bewegungen sind erneut auf den Ring IV lokalisiert, die restlichen Schwingungen erstrecken sich i. A. über größere Teile des Moleküls, insbesondere bei der geschlossenen C-Form.

Zeitaufgelöste IR-Messungen

Polarisationsaufgelöste transiente Spektren für das Lösungsmittel Tetrachlorethylen finden sich in Abb. 3.10. Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen laufen nach dem gleichen Reaktionsschema wie beim Brom-Fulgimid ab. Die Dynamiken lassen sich wie folgt zusammenfassen: Bei der Ringöffnung beobachtet man eine Lebensdauer des EAZ von etwa 3 ps, beim Ringschluss von ca. 10 ps (Abb. 3.15). Die Kühlprozesse finden jeweils mit Zeitkonstanten von 15 ps bis 20 ps statt. Verwendet man als Lösungsmittel Acetonitril, so verlängern sich die EAZ-Lebensdauern signifikant, auf knapp 15 ps für die Ringöffnung und auf etwa 15 bis 20 ps für den Ringschluss. Nach 50 ps stimmen die transienten Spektren bereits sehr gut mit den Dauerstrich-Differenzspektren überein (Abb. 3.10a, d), die Reaktionen sind also nach 50 ps im Wesentlichen beendet.

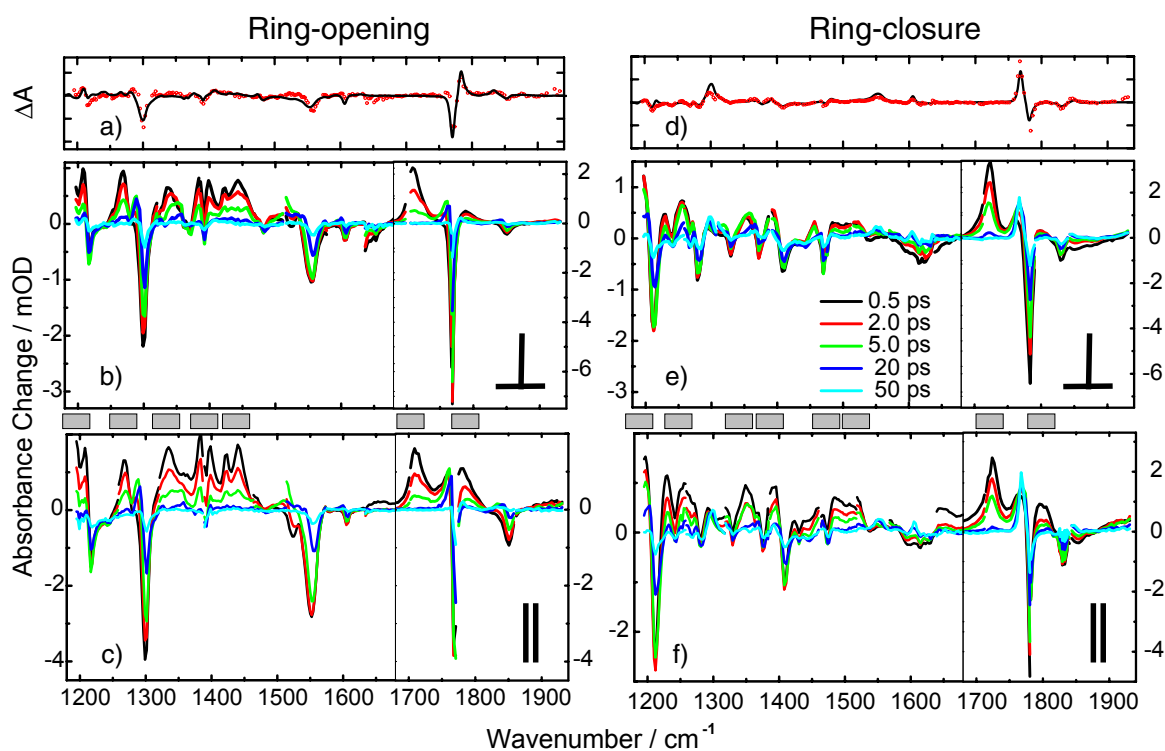


Abb. 3.10: Zeitaufgelöste Daten der Ringöffnungs- (links) und Ringschlussreaktionen (rechte Seite) des Fluor-Fulgids, gemessen in Tetrachlorethylen, für senkrechte und parallele Polarisationen von Anreg- zu Abtastimpulsen. a und d) Vergleich zwischen den transienten Spektren bei 50 ps mit den Dauerstrich-Differenzspektren. b, c und e, f) Transiente Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten. Zur besseren Darstellung der Daten wurden für die Spektralbereiche ober- bzw. unterhalb von 1680 cm^{-1} teilweise unterschiedliche Ordinaten-Abschnitte gewählt. Die durch graue Balken markierten Spektralbereiche weisen Signaturen von EAZ-Banden auf (vgl. Abschnitt 3.5).

Da EAZ-Zerfall und Kühlen des Fluor-Fulgids in Acetonitril auf ähnlichen Zeitskalen ablaufen, sind die spektralen Signaturen schwerer aufzutrennen. Daher werden nur die Daten

für das in unpolarem Tetrachlorethylen gelöste Fluor-Fulgid eingehend untersucht. Die Quanteneffizienzen können aus den zeitaufgelösten Daten zu 20 % (Ringschluss) bzw. 9 % (Ringöffnung) abgeschätzt werden, in guter Übereinstimmung zu Dauerstrich-Messungen im Sichtbaren.

In den transienten Spektren ist deutlich zu erkennen, dass die Absorptionsänderungen ΔA_{\parallel} und ΔA_{\perp} (für parallele bzw. senkrechte Polarisation von Anreg- zu Abtastimpulsen) für verschiedene Schwingungen signifikant unterschiedliche Amplituden aufweisen (siehe Abb. 3.10; aus Darstellungsgründen wurden verschiedene Ordinaten-Abschnitte gewählt). Im Folgenden werden Dichroismus bzw. Anisotropie kurz allgemeiner behandelt, bevor genauer auf die gemessenen fs-Daten eingegangen wird.

Dichroismus – Grundlagen

Unter Anisotropie bzw. Dichroismus versteht man in der Spektroskopie, dass sich bei der Untersuchung einer Probe für Licht unterschiedlicher Polarisationen verschiedene Signale ergeben, wie im vorliegenden Fall, oder dass eine Probe Einfluss auf die Polarisation des Lichtes nimmt. Aus den polarisationsaufgelösten Daten kann das von der Verzögerungszeit t abhängige Anisotropie-Signal $r(t)$ wie folgt aus den Absorptionsänderungen ΔA_{\parallel} und ΔA_{\perp} berechnet werden [Hoc91, Owr94]:

$$r(t) = \frac{\Delta A_{\parallel}(t) - \Delta A_{\perp}(t)}{\Delta A_{\parallel}(t) + 2\Delta A_{\perp}(t)} \quad (3.1)$$

Es ist bekannt, dass das Anisotropie-Signal ein Maß gibt für den Winkel zwischen angeregtem und abgetastetem Übergangsdipolmoment (engl. Transition Dipole Moment, TDM) [Mic86]. In Abb. 3.11 ist der Zusammenhang zwischen dem Winkel der TDMs zueinander und dem Anisotropie-Signal r bzw. dem Verhältnis von ΔA_{\perp} zu ΔA_{\parallel} illustriert. Bei Kenntnis der Anisotropie-Signale kann dementsprechend zusätzliche Strukturinformation gewonnen werden [Wyn95a, Lim04, San04].

Die TDMs elektronischer Übergänge, die i. A. durch UV/VIS-Anregung angesprochen werden, lassen sich für Moleküle wie dem hier untersuchten Fluor-Fulgid mit vertretbarem Rechenaufwand durch quantenchemische Methoden gewinnen [For92]. Für IR-Übergänge, welche im Experiment abgetastet wurden, können die TDMs aus der Normalmodenanalyse ermittelt werden: Im Falle einer harmonischen Näherung für die Potentiale der Schwingungen ist die Richtung des TDMs einer Normalschwingung nämlich parallel zur Änderung des Dipolmoments des Moleküls aufgrund der Schwingung [Her45, Wil80, Arn02]. D. h. das TDM zeigt in Richtung der vektoriellen Differenz zwischen dem Dipolmoment des Moleküls, wenn sich alle Atomkerne in ihren Gleichgewichtslagen befinden, und dem molekularen Dipolmoment, das sich ergibt, wenn die Kerne entsprechend der betrachteten Normalschwingung ausgelenkt sind (Abb. 3.12). In Abb. 3.11b-e sind das elektronische und die IR-TDMs, wie sie sich aus den Rechnungen ergeben, schematisch für die intensivsten Absorptionsbanden dargestellt.

Drehen sich gelöste Moleküle im Raum, so verschwinden die Anisotropie-Signale auf der Zeitskala der Rotationsrelaxationszeit. Über die Stokes-Einstein-Debye-Gleichung (Gl. 3.2) lässt sich die Rotationsrelaxationszeit τ_R gelöster Moleküle angeben [Dut90, Hoc91].

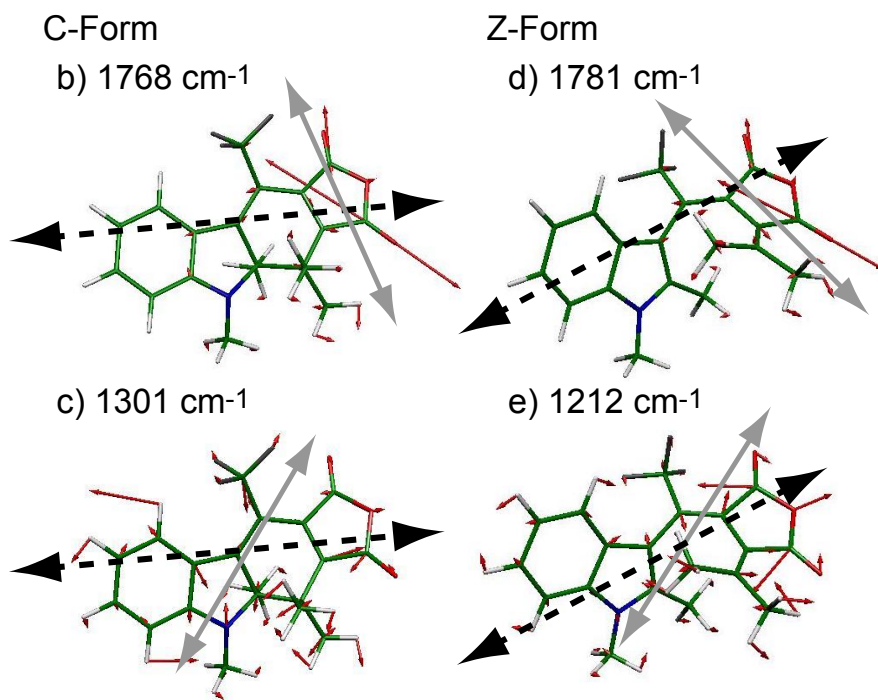
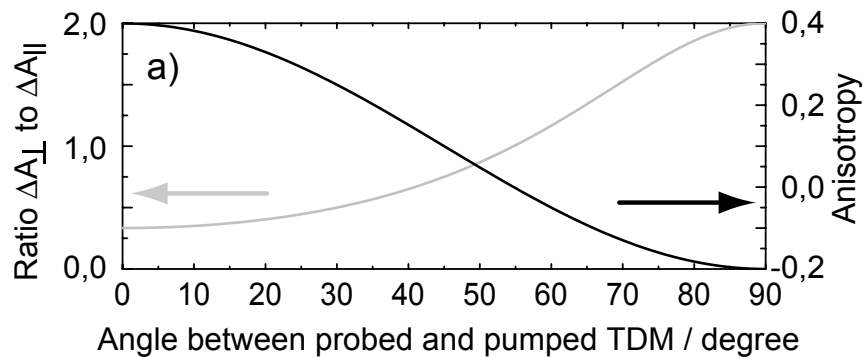


Abb. 3.11: a) Anisotropie-Signale (schwarz) und Verhältnis der polarisationsabhängigen Absorptionsänderungen ΔA_{\perp} zu ΔA_{\parallel} (grau) in Abhängigkeit vom Winkel zwischen angeregtem und abgetastetem TDM. Darstellung ausgewählter Normalmoden für die geschlossene C- (b, c) und die geöffnete Z-Form (d, e) für diejenigen Absorptionsbanden, die die stärksten Absorptionsänderungen im IR-Experiment zeigen. Schematisch als Pfeile eingezeichnet sind zudem die Richtungen des elektronischen TDMs (schwarz, gestrichelt) und der jeweiligen IR-TDMs (grau, durchgezogen).

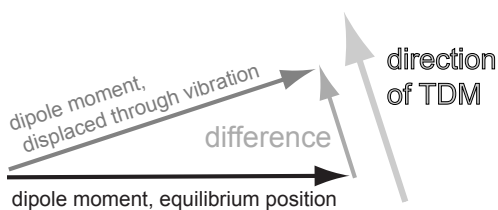


Abb. 3.12: Das Übergangsdipolmoment (TDM) für IR-Übergänge zeigt (in harmonischer Näherung) in Richtung des Differenzvektors zwischen dem Dipolmoment, wenn die Atomkerne in ihren Gleichgewichtslagen befinden, und dem Dipolmoment, das sich ergibt, wenn die Atomkerne entsprechend der zugehörigen Normalschwingung ausgelenkt sind.

3.4 Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen des Fluor-Fulgids, gemessen im IR

τ_R hängt in dieser einfachen Abschätzung nur ab vom Volumen V der gelösten Moleküle, von der Viskosität η des Lösungsmittels, sowie von der thermischen Energie $k_B T$:

$$\tau_R = \frac{V\eta}{k_B T} \quad (3.2)$$

Wendet man Gl. 3.2 auf die in dieser Arbeit untersuchten Fulgide und Fulgimide an (mit $V \sim 400 \text{ \AA}^3$, $\eta \sim 10^{-3} \text{ sPa}$ und $k_B T \sim 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ bei Raumtemperatur), so ergibt sich für die Rotationsrelaxationszeit ein Wert von $\sim 100 \text{ ps}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung zu Messungen unter vergleichbaren Bedingungen wie in den Experimenten hier und von Molekülen ähnlicher Größe wie den untersuchten Fulgiden und Fulgimiden [Fl76].

fs-Dichroismus des Fluor-Fulgids

In Abb. 3.13 sind die zeitabhängigen Anisotropie-Signale für die bereits oben gezeigten Normalschwingungen (Abb. 3.11b-e) dargestellt, die auch in den zeitaufgelösten Experimenten die stärksten Absorptionsänderungen aufweisen (Abb. 3.10). Es handelt sich hierbei um Edukt-Absorptionsbanden des Grundzustandes, die durch die UV/VIS-Anregung ausbleichen und sich zu größeren Verzögerungszeiten hin mit dem Kühlen des Moleküls wieder erholen. Zu frühen Verzögerungszeiten sind die Absorptionssignale der beiden CO-Moden um 1775 cm^{-1} überlagert durch Signaturen des EAZ (vgl. markierte Bereiche in Abb. 3.10) und weisen daher auch Spuren der EAZ-Zerfallszeit auf ($\sim 3 \text{ ps}$ für die Ringöffnungs-, $\sim 10 \text{ ps}$ für die Ringschlussreaktion). Das Anisotropie-Signal geht mit Zeitkonstanten in der Größenordnung von 70 ps für alle gezeigten Wellenlängen dann im Rahmen der Messgenauigkeit auf einen Wert von Null zurück. Diese experimentell ermittelte Zeitkonstante lässt sich der Rotationsrelaxationszeit zuordnen und stimmt mit der oben abgeschätzten Zeit von $\sim 100 \text{ ps}$ gut überein.

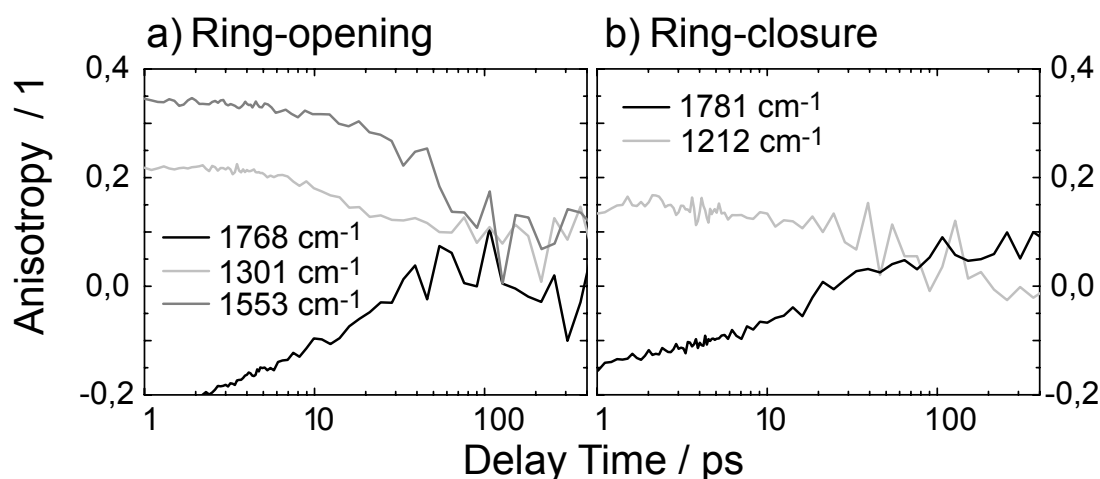


Abb. 3.13: fs-Anisotropie-Signale des Fluor-Fulgids für die Banden mit den größten Absorptionsänderungen bei der Ringöffnungs- (a) und Ringschlussreaktion (b) in Abb. 3.10. Für die den Banden zugeordneten Normalschwingungen (samt TDMs) siehe auch Abb. 3.11.

Im Folgenden sollen die Absolutwerte der Anisotropie-Signale betrachtet werden. Durch den UV/VIS-Pumpimpuls werden, wenn nur ein kleiner Teil der Moleküle (bis ca. 10 %)

	Messung		Rechnung	
	Winkel / °	Anisotropie	Winkel / °	Anisotropie
1768 cm ⁻¹	73	~ -0,15	74	-0,16
1553 cm ⁻¹	17	0,35	11	0,38
1301 cm ⁻¹	34	0,22	49	0,06
1781 cm ⁻¹	73	~ -0,15	75	-0,17
1212 cm ⁻¹	42	0,15	29	0,26

Tabelle 3.1: Gemessene und berechnete Anisotropie-Signale für die Banden, die die stärksten Absorptionsänderung in den fs-Experimenten zeigen, und daraus abgeleitete Winkel zwischen angeregtem VIS- und abgetastetem IR-TDM. Ringöffnung: 1768, 1553 und 1301 cm⁻¹, Ringschluss: 1781 und 1212 cm⁻¹. Die absoluten Fehler für die Winkel betragen etwa 5°.

angeregt wird, diejenigen Moleküle selektiert, deren TDM parallel zur Polarisation des Anregungslaserimpulses ausgerichtet ist. Zu Verzögerungszeiten, die klein sind gegenüber der Rotationsrelaxationszeit, kann also erwartet werden, dass die Anisotropie-Signale Werte aufweisen, die dem Winkel zwischen angeregtem UV/VIS- und abgetastetem Infrarot-TDM entsprechen. Für die beiden niederfrequenten Moden liegen die Anisotropie-Signale bei etwa 0,22 und 0,15, und 0,35 für die bei der Ringöffnungsreaktion große Absorptionsänderungen zeigende Ring III-Mode bei 1553 cm⁻¹. Für die CO-Schwingungen ergeben sich Werte von ca. -0,15, wobei zu beachten ist, dass die Anisotropie-Signale hier zu frühen Verzögerungszeiten von EAZ-Signaturen überlagert und somit unzuverlässig sind. Vergleicht man diese gemessenen Werte mit den aus den Rechnungen abgeleiteten, so ergibt sich im Rahmen der Messgenauigkeit eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung (siehe Tabelle 3.1).

Alle angeführten Banden sind aufgrund der UV/VIS-Anregung ausbleichenden Edukt-Grundzustandsabsorptionen zuzuschreiben. Aus diesen lassen sich für den Reaktionsverlauf und den dabei vonstatten gehenden Geometrieänderungen der beteiligten Moleküle keine relevanten Schlüsse ziehen. Da die hier untersuchten Photoreaktionen nur mit geringen Quanteneffizienzen ablaufen, zeigen die Produkt-Banden im Verhältnis zu den Edukt-Banden nur sehr kleine Signale. Diese sind zudem stark überlagert von ausbleichenden Banden, induzierten Absorptionen des heißen Grundzustandes sowie von EAZ-Banden. Daher konnten keine sinnvollen Anisotropie-Signale von Produkt-Banden ausgewertet werden.

3.5 IR-Absorptionsspektren der elektronisch angeregten Zustände

Schwingungsspektren elektronisch angeregter Zustände von reaktiven Molekülen, wie den in dieser Arbeit untersuchten Fulgiden und Fulgimiden, sind in der Literatur nur sehr selten zu finden. Dies liegt einerseits an der kurzen Lebensdauer des EAZ von typischerweise wenigen Pikosekunden. Andererseits sind die IR-Spektren des EAZ oft unstrukturiert und können relativ zu den Grundzustandsabsorptionen auch spektral verschoben sein. Aufgrund der in den Experimenten realisierten sehr großen, durchgehenden Abtastbereiche von bis zu 700 cm⁻¹ im sogenannten „Fingerprint-Bereich“ [Bar00] ist es möglich, hier IR-Spektren des EAZ zu bestimmen (siehe auch Anhang C). Dies soll im Folgenden näher erläutert werden.

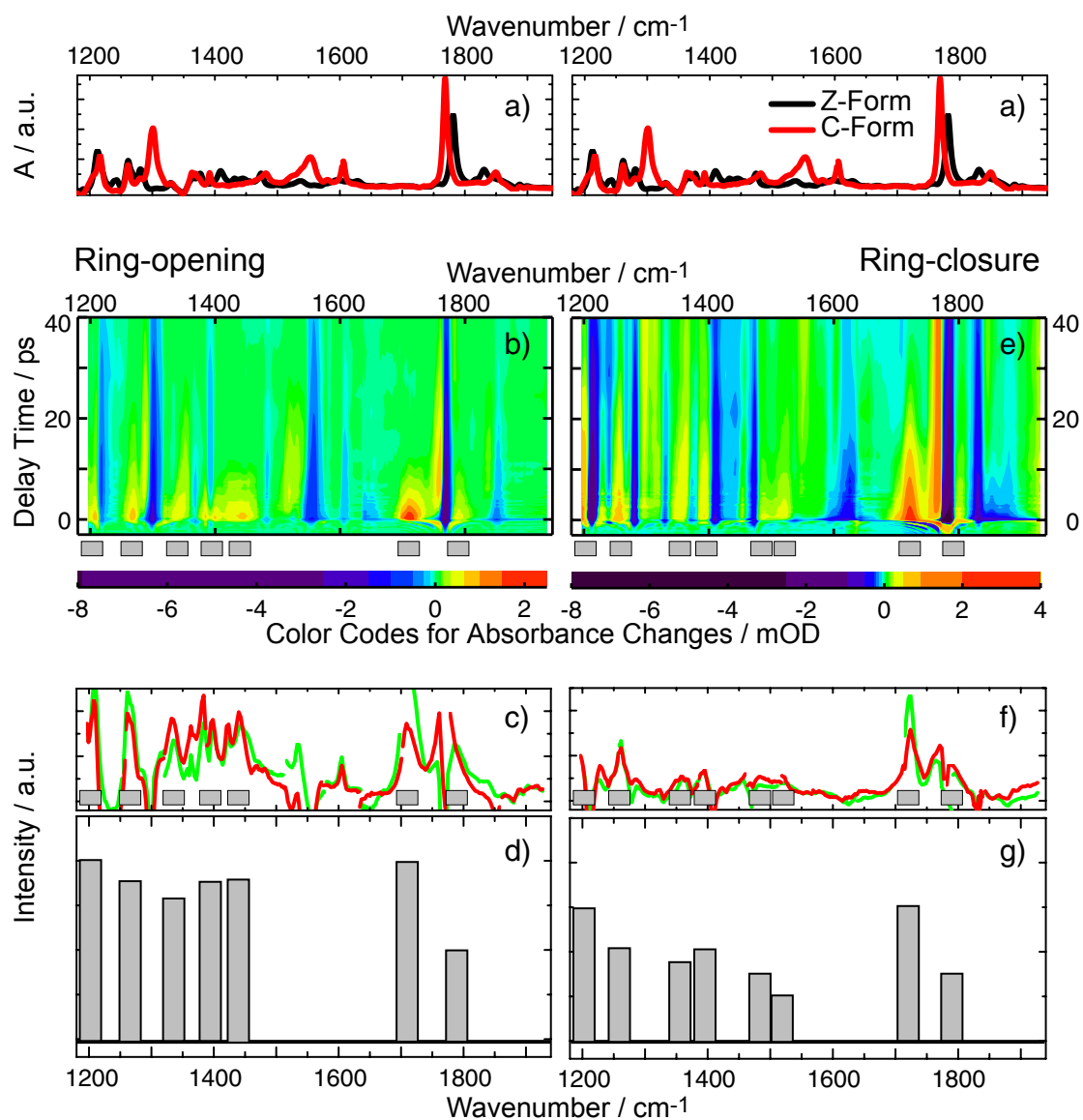


Abb. 3.14: Daten zum Fluor-Fulgid, gelöst in Tetrachlorethylen. a) IR-Absorptionsspektren der Grundzustände der C- (rot) und Z-Konformere (schwarz). b und e) Zweidimensionale Darstellung der fs-Daten für Ringöffnungs- (links) und Ringschlussreaktionen (rechte Seite). In den grau markierten Bereichen treten Signaturen von EAZ-Absorptionsbanden auf. c und f) Auf das Ausbleichen korrigierte und zueinander skalierte transiente Spektren von $\Delta A_{||}$ (grün) und ΔA_{\perp} (rot) bei einer Verzögerungszeit von 1 ps, für die Reaktionen C nach Z (links) und Z nach C (rechts); dem EAZ zugeordnete Signaturen sind erneut grau markiert. d und g) Aus den fs-Daten bestimmte EAZ-Absorptionsbanden, als Balken dargestellt. Die Höhen der Balken entsprechen den abgeschätzten Intensitäten der Banden. Die Positionen der EAZ-Banden, die der asymmetrischen CO-Streckschwingung zugeordnet werden, liegen in d) bei 1708 cm⁻¹ und in g) bei 1723 cm⁻¹.

Die IR-Absorptionen des EAZ sind am intensivsten, wenn der EAZ direkt nach der UV/VIS-Anregung am stärksten populiert ist. Da die Zeitauflösung in IR-Abfrage-Experimenten etwa 300 fs beträgt, können zuverlässige Daten erst ab etwa 300 bis 500 fs gewonnen werden. Nach dieser Zeit ist die Intensität für kurzlebige angeregte Zustände erheblich reduziert. Dies findet man im Falle der Ringschlussreaktionen des Brom-Fulgimids und des Methyl-Fulgids (EAZ-Lebensdauern $\lesssim 0,5$ ps). Außerdem hat bereits eine gewisse Umverteilung der Schwingungsenergie nach der UV/VIS-Anregung im Molekül stattgefunden, das Molekül ist „heiß“.

Daher treten zu diesen frühen Verzögerungszeiten (i) EAZ-Banden, (ii) heiße, ausgebleichene Grundzustandsabsorptionen und (iii) die induzierten Absorptionen von heißen Grundzustandsbanden auf, welche eine Amplitude in der Größenordnung von 30 % des Ausbleichsignals der zugehörigen Grundzustandsbande besitzen und zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben sind. (iv) Eventuell beeinflussen auch bereits vorhandene Banden des durch die Photoreaktion gebildeten Produkts die gemessenen Spektren. Diese vier Signalbeiträge treten häufig gleichzeitig auf und können spektral überlagert sein. Da die spektrale Signatur von heißen Banden (von Edukt und Produkt) von den in Dauerstrich-Experimenten gemessenen Spektren „kalter“ Moleküle signifikant abweicht, wird in der Regel eine einfache Korrektur des Ausbleichens heißer Banden durch skalierte Subtraktion des Dauerstrich-Absorptionsspektrums nicht erfolgreich sein. Eine Auftrennung der verschiedenen Signalbeiträge erschwert sich, wenn Kühlen und EAZ-Zerfall mit ähnlichen Zeitkonstanten verlaufen.

Anhand der Ringschlussreaktion des Fluor-Fulgids soll exemplarisch gezeigt werden, wie die EAZ-Spektren gewonnen wurden. Die EAZ-Signale sind in diesem Fall relativ klein und die EAZ-Lebensdauer liegt mit ~ 10 ps nahe an der Kühlzeit von ~ 15 ps. In den transienten Spektren (Abb. 3.10e, f) wurden diejenigen Bereiche markiert, in denen induzierte Absorptionen auftreten, die (i) signifikant größer sind als solche, die für die induzierten Absorptionen eventuell vorhandener heißer Grundzustandsbanden zu erwarten sind, und (ii), die nicht in Regionen fallen, in denen intensive Produkt-Banden erwartet werden. Für das Fluor-Fulgid ist dies der Fall um 1195, 1250, 1355 und 1390, 1470 und 1510, 1723 und 1805 cm^{-1} . Unabhängig hiervon werden nach denselben Kriterien mögliche EAZ-Absorptionen in der zweidimensionalen Darstellung der Daten (Abb. 3.14e) gesucht. Weiterhin wird von den transienten Spektren, sowohl für ΔA_{\parallel} als auch für ΔA_{\perp} (bei einer Verzögerungszeit von 1 ps), das Dauerstrich-Absorptionsspektrum so skaliert subtrahiert, dass keine negativen Absorptionswerte mehr auftreten (Abb. 3.14f). Dabei kann es insbesondere in Bereichen, in denen schmale Grundzustandsabsorptionsbanden auftreten, zu Artefakten kommen, wie z. B. bei 1212 cm^{-1} .

Als vierte Methode, die insbesondere bei EAZ-Lebensdauern über ~ 1 ps und deutlich unterhalb der Kühlzeit gute Resultate zeigt, können zwei transiente Spektren zu frühen Verzögerungszeiten, z. B. bei 0,5 und 1,5 ps, voneinander subtrahiert werden. Da auf der Skala des Zeitunterschieds zwischen den beiden transienten Spektren, hier ist dies 1 ps, heiße Banden bzw. das Ausbleichen näherungsweise konstant bleiben und keine großen Absorptionssignale verursachen, werden die spektralen Signaturen des EAZ herauspräpariert. Für eine EAZ-Lebensdauer von 10 ps (im Vergleich zur Kühlzeit von ~ 15 ps) ist dies für die Ringschlussreaktion des Fluor-Fulgimids allerdings nicht mehr praktikabel.

Falls die oben beschriebenen, voneinander weitgehend unabhängigen Methoden in einem Spektralbereich übereinstimmend Hinweise auf EAZ-Banden liefern, können diese als gesi-

chert angesehen werden. Für das Fluor-Fulgid ist dies in den in Abb. 3.14d, g markierten Regionen der Fall. Die Amplituden der EAZ-Absorptionsbanden, die als Balken aufgetragen wurden, können aus den transienten Spektren (Abb. 3.10) abgeschätzt werden. Über die spektralen Breiten der EAZ-Banden können unterhalb von 1600 cm^{-1} keine Aussagen gemacht werden. Für die CO-Banden um 1715 cm^{-1} ergeben sich Breiten von etwa 20 cm^{-1} . Dies ist um einen Faktor 2 mehr als für die Grundzustandsbanden.

Auf die ermittelten EAZ-Banden soll nun genauer eingegangen werden. Für das Fluor-Fulgid treten bei der Reaktion C nach Z sieben, bei der Reaktion Z nach C acht EAZ-Banden auf. Für Ringöffnungs- bzw. -schlussreaktion werden eindeutig unterschiedliche EAZ-Schwingungsspektren beobachtet. Die beiden spektral isoliert stehenden Absorptionen um 1715 bzw. 1790 cm^{-1} lassen sich der asymmetrischen bzw. symmetrischen CO-Streckschwingung zuordnen. Gegenüber den Grundzustandsabsorptionen bei 1775 bzw. 1830 cm^{-1} sind diese EAZ-Banden deutlich zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben. Für die Zuordnung zu Normalschwingungen wurde hier vorausgesetzt, dass der Charakter der Normalmoden im Grundzustand und im EAZ vergleichbar ist. Für eine weitere Zuordnung von ermittelten EAZ-Absorptionen zu Normalschwingungen sind zuverlässige Berechnungen der EAZ-Schwingungsspektren erforderlich, welche für Moleküle der Größe der untersuchten Fulgide und Fulgimide, zur Zeit nicht durchführbar sind.

Die EAZ-Banden weisen, ebenso wie die ausgeblichenen Grundzustandsmoden, Anisotropie-Signale auf (vgl. Abschnitt 3.4). Sowohl bei der Ringöffnungs- als auch bei der Ringschlussreaktion des Fluor-Fulgids werden vergleichbare Werte für die Anisotropie in den einzelnen Spektralbereichen gemessen. Über die Lebensdauer des EAZ von wenigen Piko-sekunden hinweg bleiben die Anisotropie-Signale im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Für die Absorptionen unterhalb von 1600 cm^{-1} ergeben sich Werte der Anisotropie-Signale von ca. 0,20, bei den CO-Moden um 1715 cm^{-1} etwa -0,09 (die absoluten Fehler betragen etwa 0,03). Verglichen mit den CO-Grundzustandsschwingungen bedeutet dies, dass das TDM der EAZ-CO-Moden einen kleineren Winkel zum elektronischen TDM einnimmt (Tab. 3.1). Die Schwingung der CO-Gruppen erfolgt demnach mehr entlang der Längsachse des Fulgids. Dies deutet darauf hin, dass der Ring IV (vgl. Abb. 1.4) im EAZ um etwa 10 bis 15° gegenüber der Grundzustandsgeometrie verdreht ist. Die Anisotropie-Werte für die EAZ-Moden zwischen 1200 und 1600 cm^{-1} sind vergleichbar mit den Signalen der ausgeblichenen Grundzustandsmoden in diesem Spektralbereich. Zusammen mit der Eigenschaft, dass diese Grundzustandsschwingungen wesentlich auf die Ringe I bis III lokalisiert sind, ist dies ein Indiz dafür, dass der Unterschied zwischen EAZ- und Grundzustandsgeometrie in den Ringen I bis III geringer ausfällt als im Ring IV. D. h. der Ring IV ist im EAZ relativ zum restlichen Molekül verdreht.

Die EAZ-Absorptionen im Bereich von 1715 cm^{-1} sind nicht von Signalen durch heiße Grundzustandsabsorptionen überlagert. Daher sollen diese EAZ-Banden eingehender analysiert werden. Es ist klar zu sehen, dass die Maxima dieser Absorption für Ringöffnungs- und -schlussreaktion bei verschiedenen Wellenlängen liegen. Dabei zeigt sich, dass innerhalb dieser Banden unterschiedliches dynamisches Verhalten auftritt (Abb. 3.15): Im Bereich der Maxima klingen diese Banden mit der jeweiligen EAZ-Lebensdauer ab, für die Ringöffnungsreaktion wird also bei 1708 cm^{-1} eine dominante Zeitkonstante von 3 ps , für die Ringschlussreaktion bei 1723 cm^{-1} von 10 ps festgestellt. An den Flanken der EAZ-Absorp-

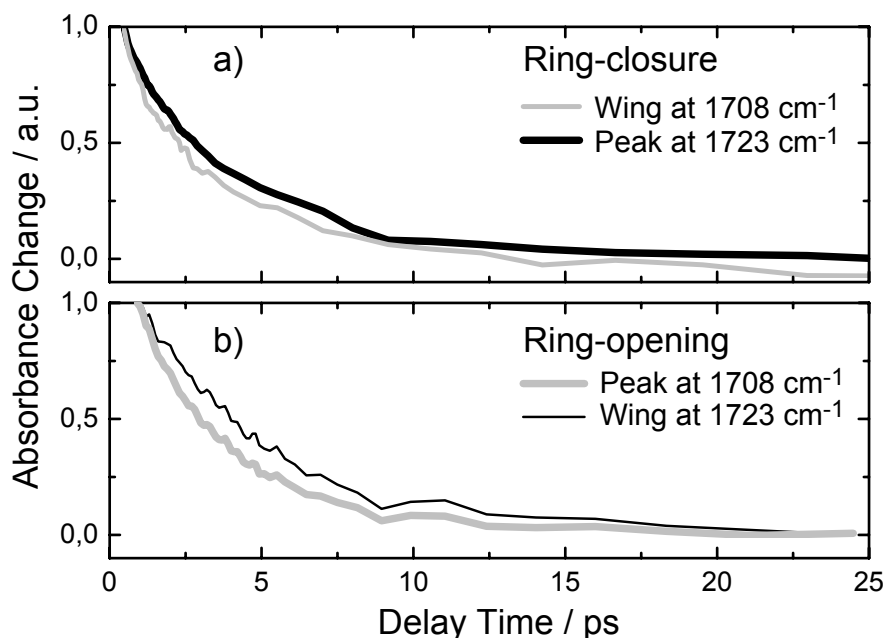


Abb. 3.15: Transienten der EAZ-Absorption der CO-Streckschwingung des Fluor-Fulgids um 1715 cm^{-1} . Gezeigt sind die auf 1 skalierten Zeitverläufe in den Maxima der Banden (Peaks, dicke Linien) und an den Flanken (Wings, dünne Linien), für die Ringschluss- (a) und Ringöffnungsreaktion (b). An den Flanken der EAZ-Absorptionen sind jeweils auch schwache Komponenten der EAZ-Zerfallszeit der umgekehrten Photoreaktion enthalten.

tionen, bei 1723 cm^{-1} für die Reaktion C nach Z und bei 1708 cm^{-1} für Z nach C, tritt auch eine Zeitkonstante auf, wie sie für die umgekehrte Photoreaktion erwartet wird. Z. B. für die Ringöffnungsreaktion (EAZ-Lebensdauer 3 ps) ist in der Flanke bei 1723 cm^{-1} eine 10 ps-Zeitkonstante mit einem Anteil von etwa 30 % auszumachen. Entsprechendes gilt auch für die Ringschlussreaktion. Der auftretende Effekt ist unabhängig vom Lösungsmittel.

Obige Beobachtung, dass verschiedenes dynamisches Verhalten innerhalb einer EAZ-Bande auftritt, könnte ein Hinweis darauf sein, dass auch höher angeregte Zustände oder verschiedene Strukturen im EAZ bei den Reaktionen beteiligt sind.

3.6 Vergleich zwischen den untersuchten Fulgiden und Fulgimiden

Als letztes der drei untersuchten Fulgide bzw. Fulgimide sollen in diesem Abschnitt noch die Daten zum Methyl-Fulgid präsentiert werden. Anschließend werden die zu den verschiedenen Molekülen erhaltenen Ergebnisse verglichen und mögliche Ursachen für Unterschiede diskutiert.

fs-IR-Untersuchungen des Methyl-Fulgids

Transiente Spektren der Ringöffnungs- und -schlussreaktionen des Methyl-Fulgids in Acetonitril sind in Abb. 3.16 zu sehen. Beide Reaktionen wurden auch im Lösungsmittel Tetrachlorethylen gemessen. Für das Methyl-Fulgid wurde eine umfangreiche Dauerstrich-Charakterisierung sowie eine Normalmodenanalyse durchgeführt, die im wesentlichen dieselben

3.6 Vergleich zwischen den untersuchten Fulgiden und Fulgimiden

Ergebnisse liefern wie beim Fluor-Fulgid und daher hier nicht wiedergegeben werden. Die größte Abweichung zum Fluor-Fulgid besteht darin, dass neben der asymmetrischen auch die symmetrische CO-Streckschwingungsbande bei 1840 cm^{-1} verhältnismäßig stark ausgeprägt ist und entsprechend in den transienten Spektren große Signale im Bereich dieser Absorptionsbande zu sehen sind.

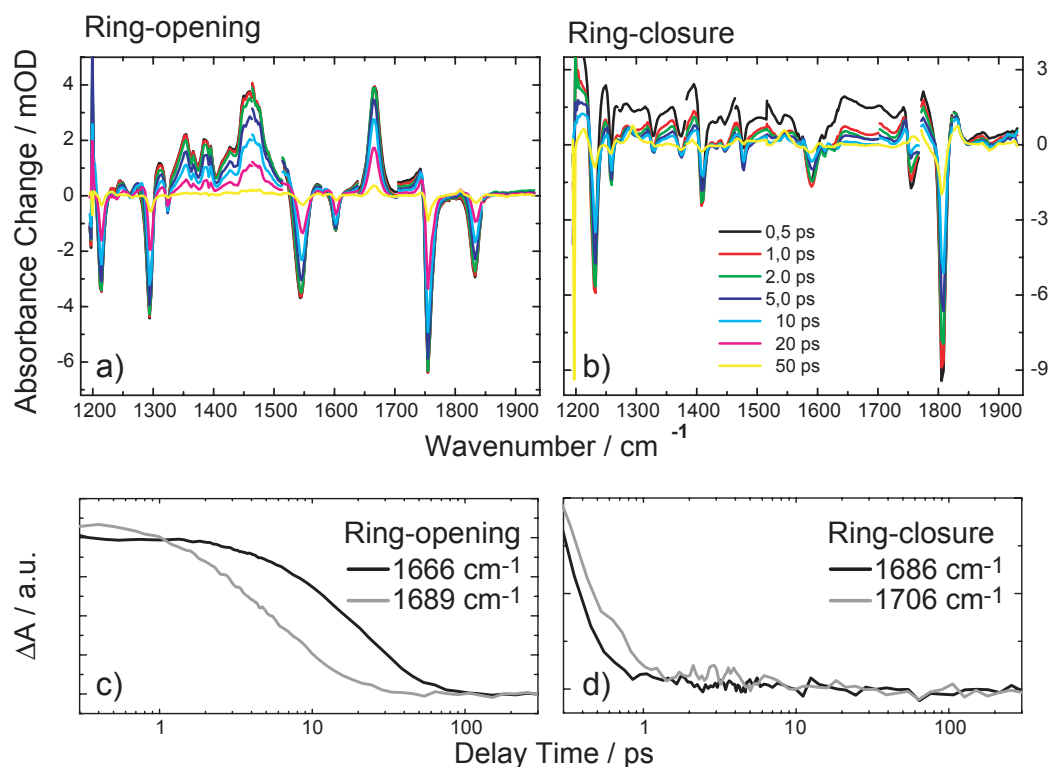


Abb. 3.16: Transiente Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten für die Ringöffnungs- (a) und Ringschlussreaktionen (b) des Methyl-Fulgids, gemessen in deuteriertem Acetonitril. c und d) Zerfall des EAZ der CO-Streckschwingungsbande in Acetonitril (schwarz) und Tetrachlorethylen (grau).

Das zeitliche Verhalten des Methyl-Fulgids lässt sich wie folgt zusammenfassen: Bei der Ringöffnungsreaktion liegt die EAZ-Lebensdauer etwa bei 15 ps in Acetonitril und bei ~ 6 ps in Tetrachlorethylen. Die Zeitkonstanten für das Kühlverhalten betragen in beiden Lösungsmitteln ~ 15 ps. Nach ~ 50 ps wird auch beim Methyl-Fulgid das Dauerstrich-Differenzspektrum erreicht, die Reaktion ist damit abgeschlossen. Die Quanteneffizienzen liegen bei ca. 3 % (Acetonitril) und etwa 3,5 % (Tetrachlorethylen). Diese Werte wurden wieder abgeschätzt aus dem Erholen des initialen Ausbleichens der asymmetrischen CO-Streckschwingungsbande.

Zur Ringschlussreaktion: Hier liegen die EAZ-Zerfallszeiten bei $\lesssim 0,5$, sowohl für Acetonitril als auch für Tetrachlorethylen als Lösungsmittel. Wie bei der Ringöffnungsreaktion laufen die Kühlprozesse mit Zeiten auf der 15 bis 20 ps-Skala in beiden Lösungsmitteln ab. Auch hier ist die Photoreaktion nach ~ 50 ps beendet. Abschätzungen für die Quanteneffizienzen liefern Werte von etwa 30 % für beide verwendeten Lösungsmittel.

	Ringschluss			Ringöffnung		
	EAZ / ps	Kühlen / ps	Q / %	EAZ / ps	Kühlen / ps	Q / %
Brom-Fulgimid	~0,5 *	10 *	20 *	2	15 bis 20	11
Methyl-Fulgid	~0,5	15 bis 20	30	6	15 bis 20	3
Fluor-Fulgid	10	15 bis 20	20	3	15 bis 20	9

Tabelle 3.2: Übersicht über die im IR beobachteten Lebenszeiten der elektronisch angeregten Zustände (EAZ), der Kühlzeiten (Kühlen) und der Quanteneffizienzen (Q) für die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen der Fulgide und Fulgimide, jeweils ermittelt aus den zeitaufgelösten IR-Messungen. Als Lösungsmittel diente im Regelfall Tetrachlorethylen, bei Werten mit * deuteriertes Acetonitril.

Vergleich zwischen den Fluor- und Methyl-Fulgiden und dem Brom-Fulgimid

Zusammengefasst sind für alle untersuchten Fulgide und Fulgimide für die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen, sowohl in unpolarem Tetrachlorethylen wie in polarem Acetonitril, folgende Aussagen möglich:

- Das Photoprodukt der Reaktion wird direkt aus einem EZ heraus gebildet.
- Die Lebensdauer des EAZ liegt in der Größenordnung weniger Pikosekunden.
- Ein polares Lösungsmittel (wie Acetonitril) verlangsamt die Reaktionen.
- Sämtliche Photoreaktionen, inclusive Kühlen des heißen Grundzustandes nach dem Zerfall des EAZ, sind nach ca. 50 ps beendet.
- Die Quanteneffizienzen für die Ringöffnungsreaktionen sind deutlich kleiner als für die Ringschlussreaktionen.

In Tabelle 3.2 sind die EAZ-Lebensdauern, Kühlzeiten und Quanteneffizienzen nochmals zusammengestellt. Dabei wurde (mit Ausnahme der Ringschlussreaktion des Brom-Fulgimids) jeweils Tetrachlorethylen als Lösungsmittel verwendet. Bemerkt sei hier, dass die Quanteneffizienzen mit großen relativen Fehlern von bis zu 30 % behaftet sind.

Vergleicht man die elektronischen Eigenschaften der drei untersuchten Moleküle (Abb. 1.5), so fällt auf, dass die UV/VIS-Absorptionsspektren für das Brom-Fulgimid und für das Methyl-Fulgid sehr ähnlich sind, sowohl für die C- als auch für die Z-Form. Beim Fluor-Fulgid sind jedoch die Absorptionsbanden für die C-Form leicht zu höheren, für die Z-Form signifikant zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben (Abb. 1.6). Hervorstechend ist die lange EAZ-Lebenszeit für den Ringschluss des Fluor-Fulgids, verglichen mit den beiden anderen Molekülen.

Im Infraroten bietet sich folgendes Bild (vgl. Abb. 3.8, 3.9, 3.10, 3.16): Die Lage der CO-Streckschwingungen ist beim Brom-Fulgimid gegenüber den Fulgiden um ca. 80 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben, sowohl im Grund- als auch im elektronisch angeregten Zustand. Auch sind beim Fulgimid gegenüber den Fulgiden die Absorptionsbanden des EAZ, welche zwischen 1200 und 1600 cm^{-1} auftreten, schwächer ausgeprägt. Beim Methyl-Fulgid ist die höherfrequente, symmetrische CO-Streckschwingung verhältnismäßig stark ausgeprägt. Insgesamt beeinflusst jedoch die CF_3 -Gruppe des Fluor-Fulgids die Schwingungsspektren nur geringfügig.

Diskussion der molekularen Ursachen für die beobachteten Unterschiede

Mit Ausnahme der oben angesprochenen Unterschiede sind die beobachteten spektralen Signaturen bei den Ringschluss- und den Ringöffnungsreaktionen sehr ähnlich. Wie lassen sich nun die oben beschriebenen Unterschiede auf molekularer Ebene erklären?

Betrachtet man die Schwingungsspektren, so unterscheidet sich das Brom-Fulgimid deutlich von den beiden Fulgiden, welche sich untereinander stark gleichen. Beim Fulgimid ist im Ring IV anstelle des Sauerstoffatoms eine N-CH₃-Gruppe eingebaut. Diese koppelt an die CO-Schwingungsmoden an und bewirkt eine Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen. Dass dieser Effekt für den Grundzustand und den EAZ auftritt, unterstützt die in Abschnitt 3.5 getroffene Zuordnung der EAZ-Absorptionen oberhalb von 1600 cm⁻¹ zu den CO-Schwingungsmoden.

Analysiert man die elektronischen Eigenschaften der Moleküle (UV/VIS-Absorptionsspektren, Quanteneffizienzen und EAZ-Lebensdauern), so verhalten sich das Brom-Fulgimid und das Methyl-Fulgid ähnlich, und das Fluor-Fulgid weist deutliche Unterschiede dazu auf. Da Methyl- und Fluor-Fulgid vergleichbare Schwingungsspektren aufweisen, soll sich die Diskussion insbesondere auf diese beiden Moleküle beziehen.

Vom molekularen Aufbau her sind das Methyl- und das Fluor-Fulgid, bis auf die Fluor-Substitution der Methyl-Gruppe, identisch. Es liegt also nahe, Unterschiede im elektronischen Verhalten der beiden Moleküle auf die Fluor-Substitution zurückzuführen. Fluor hat eine hohe Elektronegativität, es wirkt stark elektronenziehend. Durch die CF₃-Gruppe wird somit im Bereich dieser Gruppe am Ring III, d. h. am Hexadienmotiv, eine negative Ladung induziert.

Für alle Fulgide und Fulgimide ist in der geschlossenen C-Form ein sich über das ganze Molekül hin erstreckendes konjugiertes π -Elektronensystem zu erwarten. Dieses π -System ist beim Fluor-Fulgid offensichtlich durch die CF₃-Gruppe deformiert und besitzt dadurch eine geringere effektive Ausdehnung. Dies erklärt, warum die UV/VIS-Absorptionsbanden der C-Form des Fluor-Fulgids leicht zu höheren Frequenzen hin verschoben sind (Abb. 1.6). Die IR-Absorptionsspektren sind von diesem Effekt nicht sehr stark beeinflusst.

Im Falle der Z-Konformere ist das π -System im elektronischen Grundzustand durch die Ringöffnung unterbrochen, das Indolyl (Ringe I und II) ist nur über das Hexadienmotiv mit dem Ring IV verbunden. Die Moleküle absorbieren aufgrund dieses stark verkleinerten π -Systems nur im UV bei ca. 360 nm. Dem gegenüber liegt beim Fluor-Fulgid die entsprechende Absorptionsbande um 420 nm bei deutlich niedrigeren Frequenzen, verschoben in Richtung der Absorption der C-Form. Daher ist anzunehmen, dass in diesem Fall ein ausgedehnteres π -System bestehen bleibt und auch die Einfach- bzw. Doppelbindungscharaktere der Bindungen im Hexadien-Motiv aufgrund der elektronenziehenden CF₃-Gruppe in Richtung π -Konfiguration des C-Konformers verändert sind.

Für die Ringschlussreaktionen, Z nach C, werden durchwegs deutlich höhere Quanteneffizienzen festgestellt als für die Ringöffnungsreaktionen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Geometrie des EAZ planarer ist als die Z-Grundzustandsgeometrie, in der der Ring IV um etwa 45 ° gegenüber dem Indolyl-Teil verkippt ist. Somit ähnelt die Struktur im EAZ der geschlossenen, nahezu planaren Form des C-Endprodukts. Damit geht wahrscheinlich einher, dass im EAZ auch die Bindungscharaktere im Hexadien-Motiv näher an denen der C- als der Z-Form liegen. Für das Fluor-Fulgid sollte, aufgrund des durch die CF₃-Gruppe veränderten π -Systems, dies weniger deutlich der Fall sein, was mit der (im Vergleich zum Brom-Fulgimid und Methyl-Fulgid) kleinen Quanteneffizienz für die Ringöffnungs- und der großen Quanteneffizienz für die Ringschlussreaktion übereinstimmt. Aus den oben beschriebenen Änderungen der Bindungscharaktere und der Elektronenkonfiguration im Hexadien-Motiv ergibt sich wahrscheinlich auch die beobachtete, große EAZ-Lebensdauer des Fluor-Fulgids bei der Ringschlussreaktion.

Zusammengefasst: Auf molekularer Ebene lassen sich Gründe für die abweichenden Verhaltensweisen der untersuchten Moleküle angeben. Die Unterschiede in den Schwingungsspektren zwischen dem Fulgimid und den Fulgiden können durch die größere Masse der N-CH₃-Gruppe erklärt werden. Für die besonderen elektronischen Eigenschaften des Fluor-Fulgids (im Vergleich zu den beiden anderen Molekülen) kann die elektronenziehende Wirkung der CF₃-Gruppe verantwortlich gemacht werden, die das π -Elektronensystem in Grund- und elektronisch angeregtem Zustand beeinflusst und zu veränderten UV/VIS-Absorptionsspektren, Quanteneffizienzen und EAZ-Lebensdauern führt.

3.7 Das Multi-Impuls-Experiment: Ringschluss- Ringöffnungszyklus

Fulgide lassen sich sowohl in Lösung als auch in einer Polymermatrix [Por05] licht-induziert schalten. Das Schalten findet auf ultrakurzen Zeitskalen statt; die Konformationsänderung verursacht eindeutige spektrale Änderungen; es werden keine Photoschäden aufgrund der fs-Belichtung festgestellt; die Z- und C-Konformere sind thermisch stabil und können als Träger einer logischen Eins und Null dienen. Alles dies sind gute Voraussetzungen, diese Schaltermoleküle potentiell als Speicher verwenden zu können. Der Einsatz von Fulgiden als extrem schnell hin und zurück schaltbare Speicherelemente soll in diesem Abschnitt anhand eines kompletten Schreib-Lösch-Zyklus demonstriert werden. Das Auslesen des jeweiligen Zustandes des Schalters erfolgt dabei im IR (siehe auch Anhang E).

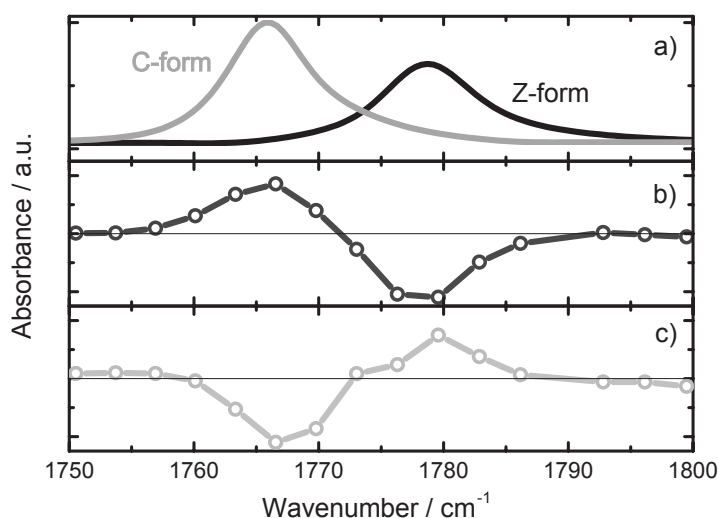


Abb. 3.17: Multi-Impuls-Experiment am Fluor-Fulgid. a) Absorptionsspektren der C- (grau) und der Z-Form (schwarz). b) Transientes Spektrum, 50 ps nach dem Induzieren des Ringschlusses durch einen 400 nm-Impuls (ohne zweiten Anregimpuls). c) Transientes Spektrum nach 50 ps, das die Absorptionsänderungen durch einen 580 nm-Impuls (eingestrahlt 4 ps nach einem ersten 400 nm-Impuls) zeigt, durch den die Ringöffnungsreaktion ausgelöst wird; die Absorptionsänderungen hier entsprechen der Signaldifferenz zwischen dem einfachen UV-Anreg- und dem Doppelimpuls-UV-Anreg-VIS-Anreg-Experiment.

Von den in den vorangegangenen Abschnitten untersuchten Fulgiden und Fulgimiden eignet sich für das Multi-Impuls-Experiment das Fluor-Fulgid am besten, da die anzuregenden Absorptionsbanden im UV/VIS klar voneinander getrennt sind (vgl. Abb. 1.6). Als Lösungsmittel diente hier 1,4-Dioxan, da dieses Lösungsmittel den besten Kompromiss aus Löslich-

keit der Probe und Schaltquanteneffizienzen darstellt sowie in den IR-Abtastbereichen hinreichend transparent ist.

Der Schreib-Lösch-Zyklus wird durch zwei aufeinanderfolgende, ultrakurze Lichtimpulse bei 400 nm (Ringschluss, Schreibvorgang) und 580 nm (Ringöffnung, Löschen) realisiert. Die beiden Anregimpulse haben einen Zeitabstand von ~ 4 ps zueinander. Das Auslesen muss dabei so erfolgen, dass der jeweilige Konformationszustand erhalten bleibt. Dazu bieten sich MIR-Impulse an. In Abb. 3.17a sind die voneinander separierten CO-Streckschwingungsbanden beider Konformere um ~ 1770 cm^{-1} gezeigt, die eine eindeutige Bestimmung der vorliegenden Konformere erlauben.

Die durch einen einzelnen Impuls bei 400 nm am Z-Konformer verursachten spektralen Änderungen nach 50 ps sind in Abb. 3.17b dargestellt (Fall ohne zweiten Pumpimpuls). Deutlich zu erkennen ist die Absorptionsabnahme um 1779 cm^{-1} und die -zunahme im Bereich der C-Bande um 1766 cm^{-1} . In Teil c der Abbildung sind die Änderungen gezeigt, die der zweite Impuls bei 580 nm (~ 4 ps nach einem ersten 400 nm-Impuls) auslöst, beobachtet nach etwa 50 ps. Hier ist der erwartete Effekt klar zu sehen: Durch den zweiten Anregimpuls werden wieder mehr Moleküle in die offene Z-Form gebracht. Damit ist gezeigt, dass auch mit extrem schnell nacheinander erfolgenden UV-Anreg-VIS-Anreg-Impulsen der komplette Ringschluss-Ringöffnungszyklus durchgeführt werden kann.

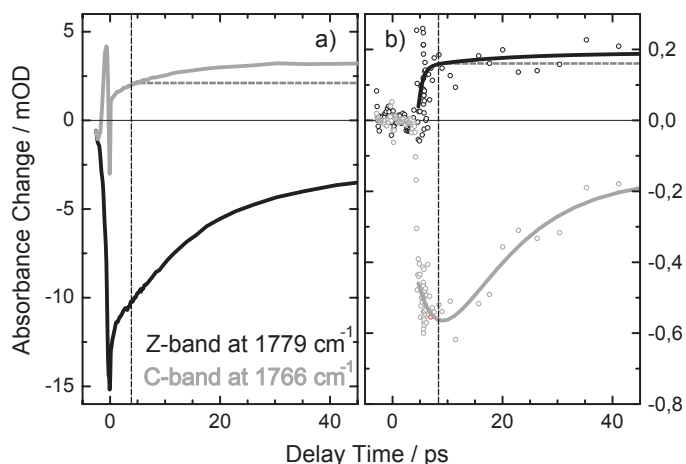


Abb. 3.18: Zeitverläufe bei 1779 cm^{-1} (Absorptionsbande der Z-Form) und 1766 cm^{-1} (C-Form). a) Differenzsignale nach dem ersten Anregungsimpuls (ohne zweiten Impuls). b) Differenz zu den Signalen aus a, verursacht durch den zweiten Anregungsimpuls.

Das dynamische Verhalten der IR-Absorption während dieses Reaktionszyklus wurde bei 1766 cm^{-1} (Absorptionsbande der Z-Form) und bei 1779 cm^{-1} (C-Bande) verfolgt (Abb. 3.18). Durch einen Pumpimpuls bei 400 nm bleicht die Z-Absorption bei 1779 cm^{-1} stark aus und erholt sich im wesentlichen mit der Kühlzeit von ~ 15 ps. Die Produktbande der C-Form ist bei 1766 cm^{-1} zu sehen. Diese hat bereits nach 4 ps (vertikale gestrichelte Linie) etwa 70 % (horizontale gestrichelte Linie) ihrer endgültigen Absorption nach 50 ps erreicht. Das langsame Anwachsen der Produkt-Absorption bei späteren Verzögerungszeiten ist hauptsächlich auf Kühlprozesse zurückzuführen. Nach 4 ps jedenfalls sind die für die Photoreaktion und deren Quanteneffizienz entscheidenden Schritte abgeschlossen. Bereits zu diesem Zeitpunkt kann die Rückbelichtung erfolgen. Abbildung 3.18b zeigt die relativen Änderungen durch den zweiten Anregimpuls, wieder bei 1766 und 1779 cm^{-1} . Die Zeitverläufe sind analog zu den eben geschilderten, nur mit vertauschtem Verhalten. Dies demonstriert die Rückbildung des Z-Konformers. Das Hin- und Rückschalten lässt sich folglich mit einem Zeitabstand der

Pumpimpulse von nur 4 ps realisieren. Umgerechnet auf die Taktfrequenz eines Speichermediums ergibt dies 250 GHz.

Das geschilderte Demonstrationsexperiment hat die prinzipielle Machbarkeit einer solchen ultraschnellen Speicheranwendung erfolgreich gezeigt. Wie an der Skalierung in Abb. 3.18 zu sehen ist, sind die Signaländerungen durch den zweiten Pumpimpuls aufgrund der geringen Quanteneffizienzen für die Reaktion C nach Z um einen Faktor 15 geringer. Als schaltbarer Speicher sind die hier eingesetzten Moleküle daher noch nicht für die praktische Anwendung geeignet. Die Synthese bzw. die Designoptimierung von Fulgiden und Fulgimiden konnte bisher bereits sehr erfolgreich einzelne Eigenschaften wie getrennte UV/VIS-Absorptionsbanden für die gezielte Anregung eines Konformers oder hohe Quantenausbeuten erreichen [Kij95]. Eine Kombination dieser Eigenschaften sollte möglich sein und dann zur praktischen Anwendbarkeit führen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Erweiterungen eines bestehenden experimentellen Aufbaus zur Femtosekunden-IR-Spektroskopie durchgeführt und neue Erkenntnisse zu Propionsäure-Dimeren und zu Fulgiden und Fulgimiden gewonnen.

Erweiterungen des experimentellen Aufbaus

Ein bereits vor dieser Arbeit erstelltes Femtosekunden-Infrarotspektrometer wurde um eine Erzeugungseinheit für abstimmbare Anregungsimpulse im UV und um einen Anregungs-zweig für mittelinfrarotes Licht erweitert. Für die IR-Anregimpulse wurde eine neuartige Möglichkeit entwickelt, diese mittels Siliziumprismen vor der Differenzfrequenzerzeugung auf Breiten von etwa 20 cm^{-1} spektral einzuschränken, ohne dabei die Konversionseffizienzen wesentlich zu reduzieren. Damit können nun selektiv IR-Banden mit einer Auflösung von besser als 30 cm^{-1} angeregt werden. Es wurden erfolgreich Multi-Impuls-Experimente (UV-Anreg–VIS-Anreg–IR-Abtast) durchgeführt. Zur Handhabung empfindlicher Proben wurde ein drahtgeführtes Jet-System weiterentwickelt, das sehr kleine Probenvolumina unter weitgehendem Abschluss von der Atmosphäre handhaben kann.

Das beschriebene experimentelle System ist geeignet, Schwingungsspektren mit Zeitauf-lösungen im Bereich von 100 fs zu messen und überzeugt durch seine große Flexibilität in Bezug auf Anreg- und Abtastwellenlängen. Mit den vorgenommenen Erweiterungen wur-den bereits Experimente zur transienten zweidimensionalen Femtosekunden-IR-Spektrosko-pie (T-2D-IR, UV/VIS-Anreg–IR-Anreg–IR-Abtastexperimente) mit unabhängig voneinan-der wählbaren Anreg- und Abtastbereichen begonnen.

Untersuchungen an Propionsäure-Dimeren

An Propionsäure-Dimeren, einem Modellsystem für die biologisch äußerst wichtigen Wasser-stoffbrückenbindungen, wurden IR-Anreg–IR-Abtast-Experimente durchgeführt. Zwischen den angeregten OH-Streckmoden und den abgetasteten CO-Streck- und CH-/OH-Biege-schwingungen besteht eine starke Kopplung, die zu praktisch instantanem Energieübertrag (auf Zeitskalen kleiner als 200 fs) zwischen diesen Moden führt. Es konnte gezeigt werden, dass das Schwingungsrelaxationsverhalten davon abhängt, ob OH- oder CH-Streckschwin-gungen angeregt werden. Eine schnelle intramolekulare Umverteilung der Schwingungsener-gie findet mit Zeitkonstanten von $\lesssim 0,5\text{ ps}$ und $\sim 1,5\text{ ps}$ statt. Eine etwas langsamere Ener-gieumverteilung wird bei der Anregung von CH-Moden beobachtet. Die Energieweitergabe aus den PSD an das umgebenden Lösungsmittel findet mit etwa 12 ps statt. Bei der verwen-deten IR-Anregung mit Photonenenergien von ca. 3000 cm^{-1} wurde eine der zwei Wasser-stoffbrückenbindungen der Propionsäure-Dimere transient gebrochen.

Propionsäure bildet in der Biologie unter anderem die Brücke zwischen Häm-Gruppen zum umgebenden Protein und spielt bei den Kühlprozessen der Häm-Gruppe nach z. B. Photoan-regung vermutlich eine entscheidende Rolle [Hen86, Bu03, Gao06]. Interessant ist die in dieser Arbeit gefundene Tatsache, dass Propionsäure-Dimere sehr stabile Wasserstoffbrückenbin-

dungen ausbilden, deren komplettes Brechen (durch Schwingungsenergien im Bereich von 3000 cm^{-1}) nicht beobachtet wurde, und die die Umverteilung von Schwingungsenergie sehr effektiv innerhalb von etwa 15 ps ermöglichen. Weitere Untersuchungen an größeren, auf Propionsäure basierenden Modellsystemen oder gar an kompletten Proteinen könnten helfen, die für die Stabilität biologischer Systeme wichtigen, effizienten Kühl- und Relaxationsprozesse aufzuklären.

Fulgide und Fulgimide

An drei speziellen Molekülen aus der Klasse der photochromen Fulgide und Fulgimide wurden umfangreiche UV/VIS-Anreg-IR-Abtastexperimente durchgeführt. Über Dauerstrich-Charakterisierung und DFT-Rechnungen konnten Schwingungsbanden der geschlossenen C- und der offenen Z-Konformere Normalmoden zugeordnet werden. Das licht-induzierte Umschalten zwischen den Konformationen geht einher mit erheblichen Änderungen der Absorptionseigenschaften der Moleküle, sowohl im UV/VIS als auch im IR. Insbesondere im IR konnte selektiv der Übergang des Produkts in das Edukt der Photoreaktion nachgewiesen werden. Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen der Fulgide wurden zeitaufgelöst in unpolarem Tetrachlorethylen und polarem Acetonitril über einen weiten Spektralbereich im mittleren IR untersucht.

Generell lässt sich aussagen, dass die Lebensdauern der angeregten Zustände auf der Zeitskala weniger Pikosekunden liegen und dass das Produkt mit dem Zerfall des elektronisch angeregten Zustandes gebildet wird. Abschließende Kühlvorgänge finden mit Zeitkonstanten im Bereich von 10 ps bis 20 ps statt. Alle mit den Photoreaktionen verknüpften Absorptionsänderungen sind nach ~ 50 ps abgeschlossen. Das Photoprodukt wird direkt aus dem elektronisch angeregten Zustand heraus gebildet, ohne dass weitere Zwischenzustände beobachtet werden.

Wegen der großen Abtastbereiche gelang es, Schwingungsspektren der elektronisch angeregten Zustände der Moleküle zu gewinnen. Diese Schwingungsspektren sind für die Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen unterschiedlich. Eine Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden zu Normalmoden war für die CO-Banden bei 1700 cm^{-1} möglich. Die vorgestellten experimentellen Daten können zukünftig dazu verwendet werden, Methoden für die Berechnung von Schwingungsspektren elektronisch angeregter Zustände zu verifizieren. Kombiniert mit hochwertigen Rechnungen kann man über zeitaufgelöste IR-Daten Informationen auch über die Strukturen der im Ablauf chemischer Reaktionen bevölkerten, angeregten Zustände gewinnen und so das Verständnis dieser photochemischen Prozesse beträchtlich erweitern.

In einem Multi-Impuls-Experiment wurde demonstriert, dass Fulgide und Fulgimide als ultraschnelle, optisch schaltbare und auslesbare Speicherbausteine eingesetzt werden können. Ein kompletter Photozyklus aus Ringschluss- (Schreibvorgang) und anschließender, nur 4 ps später erfolgender Ringöffnungsreaktion (Löschvorgang) und zerstörungsfreies Beobachten dieser Prozesse im IR konnte demonstriert werden. Taktraten von 250 GHz und mehr scheinen prinzipiell realisierbar. Für praktische Anwendungen ist allerdings ein verbessertes Moleküldesign, speziell mit höheren Quanteneffizienzen, unverzichtbar. Die rasanten Fortschritte auf dem Feld auch gepulster Diodenlaser in fast allen Spektralbereichen und die einhergehende Miniaturisierung und Kostenreduzierung der Bauteile lassen darauf hoffen, dass vollständig auf Optik basierte, molekulare, ultraschnelle Speicherbausteine in naher Zukunft realisiert und praktisch eingesetzt werden.

A IR-Anreg–IR-Abtastexperimente an Propionsäure

Ultrafast Vibrational Excitation Transfer and Vibrational Cooling of Propionic Acid Dimers Investigated with IR Pump IR Probe Spectroscopy

von

F. O. Koller, M. Huber, T. E. Schrader, W. J. Schreier und W. Zinth

Im Druck bei

Chemical Physics

doi:10.1016/j.chemphys.2007.06.38

B Untersuchungen der Reaktionsdynamiken eines Fulgimids

Ultrafast ring opening reaction of a photochromic indolyl-fulgimide

von

**S. Malkmus, F. O. Koller, B. Heinz, W. J. Schreier, T. E. Schrader,
W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun und M. Braun**

Erschienen in

Chemical Physics Letters
417:266-271, 2006.

C Ringöffnungsreaktion eines Fulgimids im IR

Ultrafast Structural Dynamics of Photochromic Indolyfulgimides Studied by Vibrational Spectroscopy and DFT Calculations

von

F. O. Koller, W. J. Schreier, T. E. Schrader, A. Sieg, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth und M. Braun

Erschienen in

Journal of Physical Chemistry A
110:12769-12776, 2006.

D Ringschlussreaktion eines Fulgimids im IR

Ultrafast Ring-Closure Reaction of Photochromic Indolylfulgimides Studied with UV-pump - IR-probe Spectroscopy

von

**F. O. Koller, W. J. Schreier, T. E. Schrader, S. Malkmus, C. Schulz,
S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth und M. Braun**

Zur Veröffentlichung eingereicht bei

Journal of Physical Chemistry A

E Ringschluss-Ringöffnungszyklus eines Fulgids

All-Optical Operation Cycle on Molecular Bits with 250-GHz Clock-Rate Based on Photochromic Fulgides

von

S. Malkmus, F. O. Koller, S. Draxler, T. E. Schrader, W. J. Schreier, T. Brust, J. A. DiGirolamo, W. Lees, W. Zinth und M. Braun

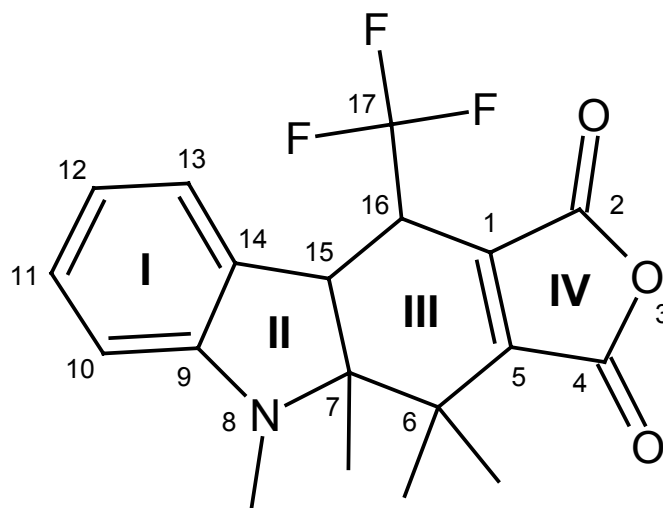
Zur Veröffentlichung eingereicht bei

Advanced Functional Materials

F Fluor-Fulgid: Normalmodenanalyse und Messbedingungen

In diesem Anhang werden zusätzliche Informationen zur Normalmodenanalyse des Fluor-Fulgids, die in Abschnitt 3.4 behandelt wurde, dargestellt. Schema 1 zeigt nochmals den Aufbau des Fluor-Fulgids (geschlossene C-Form). Die einzelnen Atome sind hierbei nummeriert. In Tabelle 1 sind die Normalschwingungen, die zugeordnet werden konnten, zusammenfassend aufgelistet, die Nummerierung folgt dem Schema 1. Abbildung 1 präsentiert einen Vergleich zwischen den gemessenen und den berechneten IR-Absorptions- und Differenzspektren. Schema 2a, b zeigt schematisch die Normalschwingungen, wie sie aus den Rechnungen erhalten wurden. Am Ende findet sich dann eine ausführlichere Beschreibung der experimentellen Bedingungen (Materials and Methods) bei der Durchführung der Dauerstrich- und fs-Messungen.

a) Normalmodenanalyse



Schematical structure of the ring-closed C-form of the fulgide. The atoms are numbered with respect to Table 1.

Table 1

- a) Normal modes assignment to absorption bands for ground state and excited state (ES), for the closed C-form

Nr.	G round state			Mode	ES
	calc /cm ⁻¹	exp /cm ⁻¹	Strength		ES /cm ⁻¹
C1	1908	1849	S/W	Ring IV mode, symmetric C=O stretch	1795
C2	1841	1768	S/S	Ring IV mode, asymmetric C=O stretch	1708
C3	1659	1606	W/W	Ring I mode and C ₁ -C ₅ and C ₁₅ -C ₁₆ stretches	1430
C4	1581	1553	S/M	Ring III mode (mainly C ₁ -C ₅ and C ₁₅ -C ₁₆ stretches)	1390
C5	1550	1527	W/W	C-H bending of methyl-groups	-
C6	1517	1481	W/W	C-H bending and ring I mode (mainly C ₉ -C ₁₄ stretch)	-
C7	1398	1392	W/W	Ring III mode (mainly C ₁ -C ₁₆ stretch) and C-H bending	-
C8	1392	1374	W/W	Frame mode (rings I, II and III) and C-H bending	-
C9	1374	1368	W/W	Mainly ring I mode and C-H bending	-
C10	1360	1365	W/W	Mainly ring I mode and C-H bending	-
C11	1329	1301	S/S	Mainly ring II (C ₅ -C ₆ and C ₁₆ -C ₁₇) and C-H bending	1330
C12	1306	1261	W/M	Frame mode (mainly ring III and C ₁₆ -C ₁₇), C-H bending	-
C13	1249	1216	M/M	Ring III and IV mode, C-H bending, C ₁₇ -F stretch	1270
C14	1234	1207	W/W	Frame mode and C-H bending	-
C15	1189	1155	W/W	Frame mode and C-H bending	-

- b) Assignment of normal modes to absorption bands for ground state and excited state (ES), for the ring-opened Z-form

Nr.	G round state			Mode	ES
	calc /cm ⁻¹	exp /cm ⁻¹	Strength		ES /cm ⁻¹
Z1	1910	1831	S/W	Ring IV mode, symmetric C=O stretch	1800
Z2	1853	1781	S/S	Ring IV mode, asymmetric C=O stretch	1723
Z3	1675	1629	W/W	C ₅ -C ₆ stretch and C-H bending	1525
Z4	1642	1596	W/W	C ₁ -C ₁₆ stretch and ring I mode	
Z5	1579	1535	W/W	C ₇ -C ₁₅ stretch and C-H bending	1470
Z6	~1498	~1474	W/W	Various C-H bending modes, weak ring I modes	-
Z7	1451	~1440	W/W	C-H bending and ring II	1390
Z8	1434	1409	W/W	C-H bending and ring II (mainly C ₇ -N ₈)	
Z9	~1408	~1370	W/W	Frame modes (rings I, II and III) and C-H bending	
Z10	1365	1329	W/W	Ring I and II mode, C-H bending	-
Z11	1308	1281	W/W	Ring II mode and C ₁₆ -C ₁₇ stretch and C-H bending	-
Z12	1291	1261	W/M	Ring I mode and C ₅ -C ₆ and C ₁₆ -C ₁₇ stretch	-
Z13	1269	1241	W/W	Frame mode, C-H bending and C ₁₆ -C ₁₇ stretch	-
Z14	1242	1212	M/M	Mainly ring IV mode	1255
Z15	1236	1210	W/W	Mainly "ring III" mode and C-H bending	
Z16	1205	1166	W/W	Mainly "ring III" mode and C ₁₇ -F stretch	1195
Z17	1196	1155	M/M	Mainly "ring III" mode and C ₁₇ -F stretch	

Tab. 1:

The assignment of the ground state bands follows the results of the DFT calculations. The attribution of ES bands to ground state absorptions is due to the time-resolved measurements. Hence the assignment contains several uncertainties. For the C-form ES absorption at 1212 cm⁻¹ no corresponding ground state band could be found in the regarded spectral range. The numbering of the atoms follows Scheme 2.

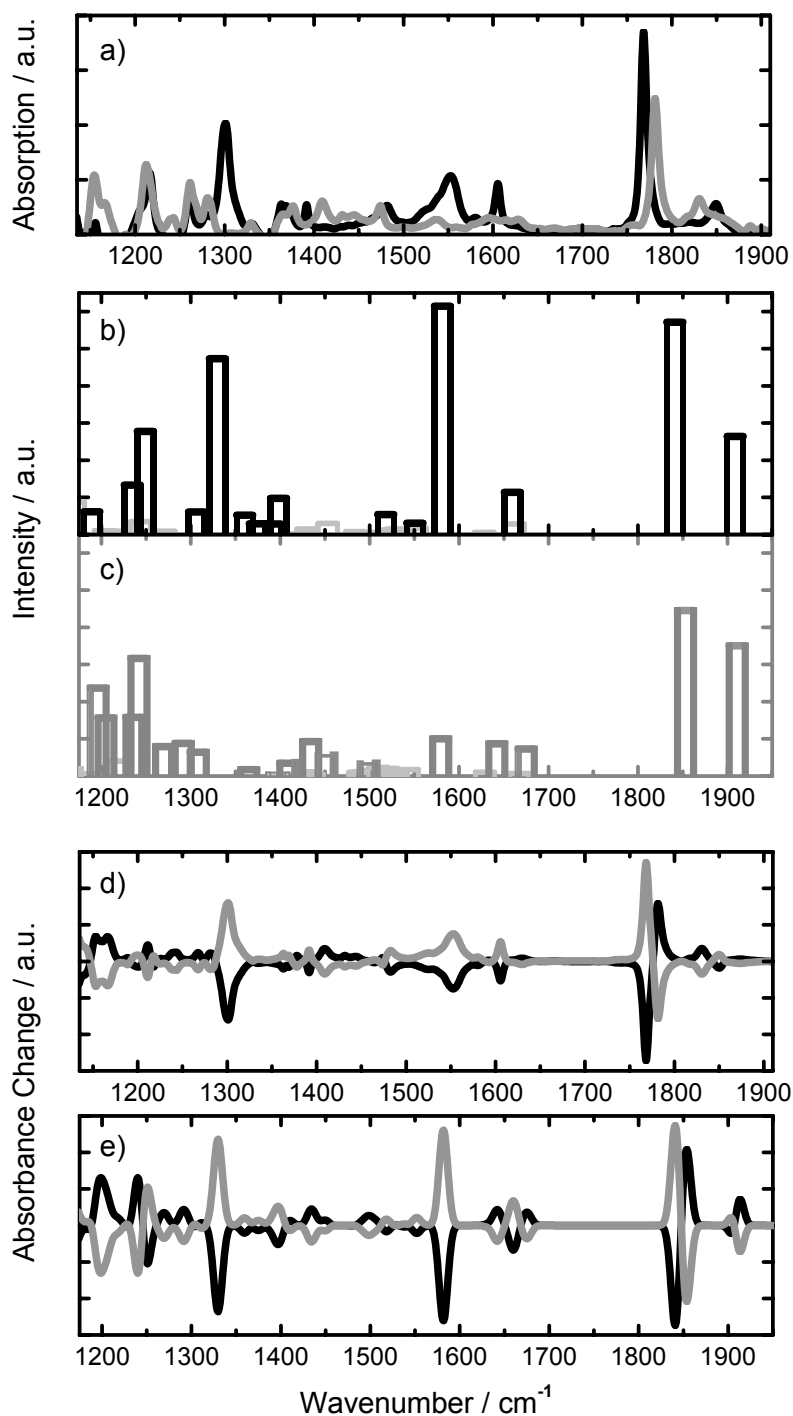


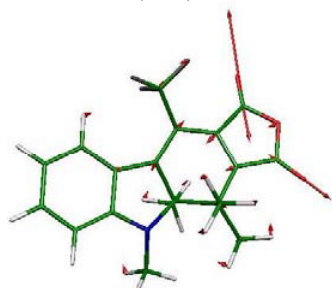
Fig. 1:

- Measured absorption spectra of pure Z- (gray) and C-forms (black).
- and c) Calculated normal modes of closed C-form (black), and the ring-opened Z-conformer (gray). Not assigned normal modes are plotted in light gray.
- Experimental difference spectra generated by steady-state illumination, ring-opening C>Z in black, ring-closure Z>C in gray.
- Calculated difference spectra, coloring according to d). All modes from the DFT calculations have been used, the line-widths were set to 7 cm^{-1} .

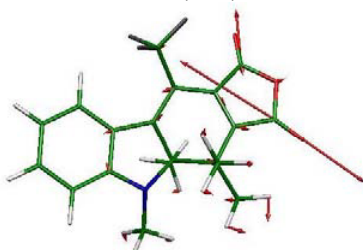
Schema 2a: Normalmoden Fluor-Fulgid - C-Form

Werte aus Rechnung, experimentelle Werte in Klammern, in cm^{-1}

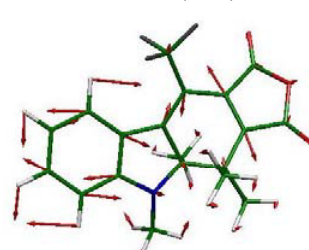
C1: 1908 (1849)



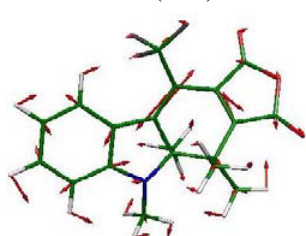
C2: 1841 (1768)



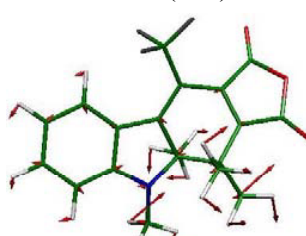
C3: 1659 (1606)



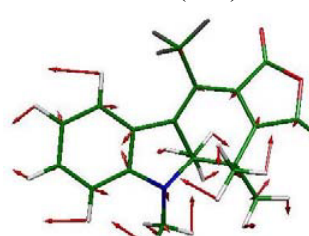
C4: 1581 (1554)



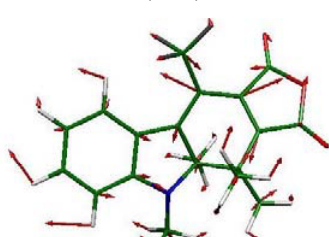
C5: 1550 (1528)



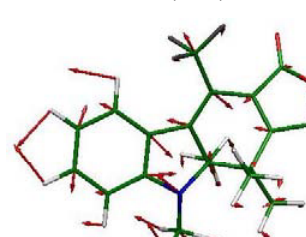
C6: 1517 (1481)



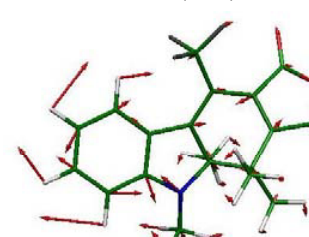
C7: 1398 (1391)



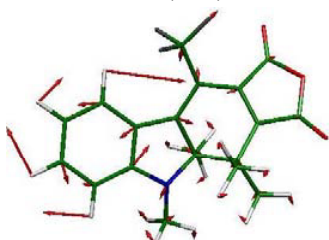
C8: 1391 (1368)



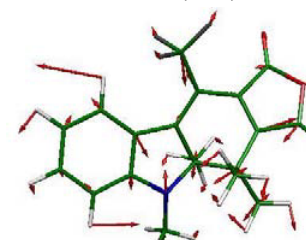
C9: 1374 (1368)



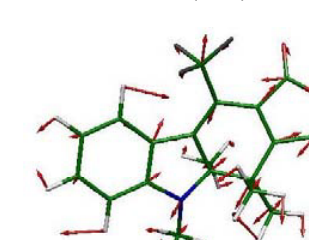
C10: 1360 (1368)



C11: 1329 (1301)



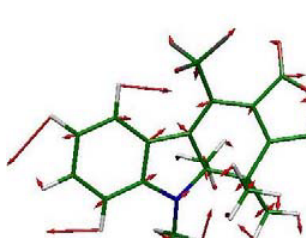
C12: 1306 (1261)



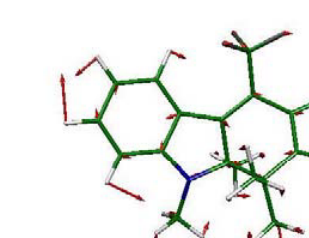
C13: 1249 (1216)



C14: 1234 (1207)

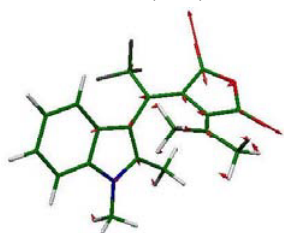


C15: 1189 (1155)

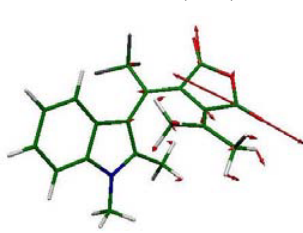


Schema 2b: Normalmoden Fluor-Fulgid - Z-Form

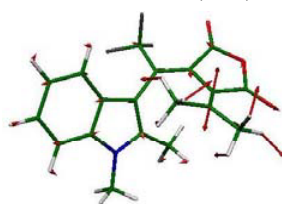
Z1: 1910 (1831)



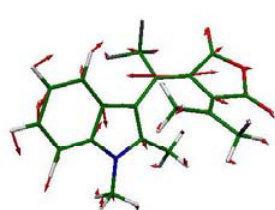
Z2: 1853 (1781)



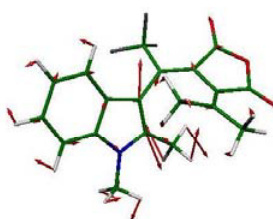
Z3: 1675 (1629)



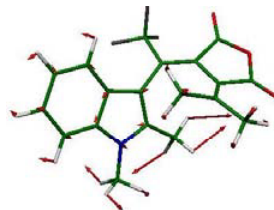
Z4: 1642 (1596)



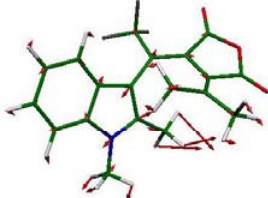
Z5: 1579 (1535)



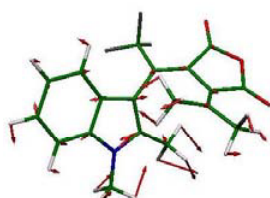
Z6: 1498 (1473)



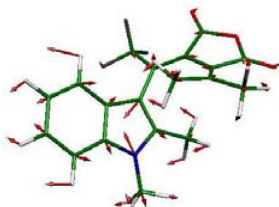
Z7: 1451 (1431)



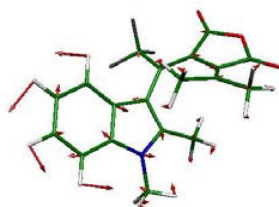
Z8: 1434 (1409)



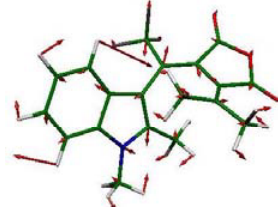
Z9: 1408 (1370)



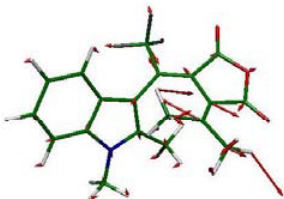
Z10: 1365 (1329)



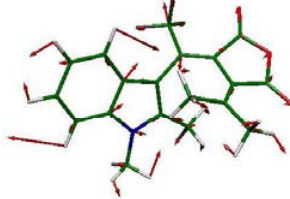
Z11: 1308 (1281)



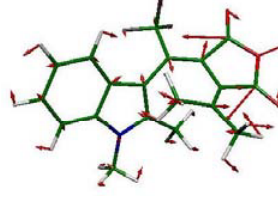
Z12: 1291 (1262)



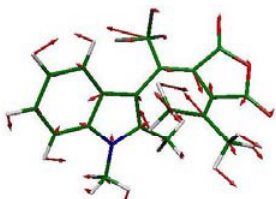
Z13: 1269 (1242)



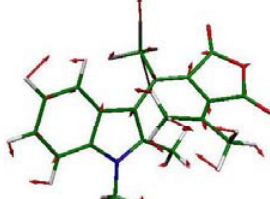
Z14: 1242 (1213)



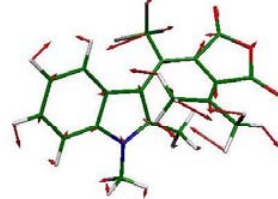
Z15: 1236 (1207)



Z16: 1205 (1167)



Z17: 1196 (1154)



b) Materials and Methods

Sample Preparation. Trifluoromethyl-substituted indolyfulgide was prepared as reported previously. The pure conformers which were used in the steady state characterization were generated according to Wolak et. al.. Tetrachloroethylene (Sigma Aldrich, purity 99%+, used as delivered) served as solvent for all experiments presented here. The chosen concentration was about 8 mM.

Calculations. DFT-calculations for the Z- and C-form of the fulgide in a vacuum were carried out using the Gaussian 98 program package. The molecular geometry was optimized employing the density functional Becke's three-parameter hybrid method using the LYP correlation function (B3LYP) with the 6-31+ G* basis set. Geometries, normal modes, and their amplitudes have been calculated. Normal modes and vibrational frequencies were determined at the computed equilibrium geometries by evaluating the second derivatives of the energy.

Steady-state Characterization. Steady-state spectroscopy was performed with a Perkin Elmer Lambda19 in the UV/Vis and with a FTIR, model IFS66, from Bruker. In the mid-IR cuvettes with CaF₂-windows (thickness 2 mm) with a geometric pathlength of 160 μm were used. A cold-light source (for C>Z) and a Hg(Xe)-short arc lamp (for Z>C), filtered with color glass filters from ITOS (C>Z: KG2 and OG570 for the VIS, Z>C: GG385 and BG3 for the UV), were employed for photo-switching. The illumination time was sufficient to always reach photo-stationary states.

Time-resolved Measurements. The transient fs-pump-probe experiments are based on a home-built 1 kHz Ti:sapphire oscillator-regenerative amplifier system, delivering 90 fs pulses at 804 nm (for more detail see Schrader et al.). The tunable mid-IR probe pulses were generated by multi-stage non-linear optical parametric processes (white-light seeded, 402 nm pumped NOPA, 804 nm pumped OPA, and difference frequency generation in AgGaS₂), with a spectral broadness of about 120 cm⁻¹. To cover the whole measured range 11 different spectral probe regions were combined without scaling. At the sample location the probe pulses had an energy of ~50 nJ and a diameter of ~90 μm. After the sample the probe beam was split into two beams and spectrally dispersed by different spectrometers. Polarizers were placed in front of the spectrometers to simultaneously record the transient signals for parallel and perpendicular polarization of pump to probe pulses. MCT arrays (32 elements, from Infrared Associates) were used for detection and absorbance changes of <50 μOD were resolved by averaging typically 4500 probe pulses.

Light at 580 nm from a single-stage NOPA was used for triggering the ring-opening reaction, with an energy of about 1.3 μJ at a spot diameter of ~150 μm at the sample location. The ring-closure was initiated by the second harmonic of the laser-fundamental (2.0 μJ at 402 nm, spot size ~150 μm). The excitation was chopped at half the repetition rate. The temporal resolution was better than 400 fs, depending on the mid-IR probe wavelengths. To enable polarization dependent measurements the polarization of the pump pulses has been tilted to 45° with respect to the probe pulses. During the time-resolved measurements the sample reservoir was illuminated according to the steady-state conditions to preserve the volitional photo-stationary state.

Between two consecutive laser-shots the sample was completely exchanged at the sample location by a peristaltic pump. For the ring-opening flow-cells with CaF₂ windows with a geometrical film thickness of 160 μm were used. When exciting in the UV at 402 nm in tetrachloroethylene a chemical reaction of the fulgide with the cell-windows would occur. Therefore a leaded jet had to be performed. To avoid evaporation of the solvent the jet has been made gas-tight except a small aperture for the incoming pump and probe pulses. The geometric film thickness of the jet was about 90 μm.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schema des IR-Aufbaus	2
1.2	Propionsäure-Dimer	4
1.3	PSD-Kopplung an Proteine	5
1.4	Konformere der Fulgide	6
1.5	Übersicht der untersuchten Fulgide und Fulgimide	7
1.6	VIS-Spektren von Fulgiden.	8
2.1	Schema des IR-Aufbaus	10
2.2	Schema der UV-Erzeugungseinheit mittels SFG	12
2.3	Schema der Erzeugungseinheit für IR-Anregimpulse	13
2.4	Prismenstrecker für NIR-Impulse	14
2.5	Schema des Multi-Impuls-Experiments	15
2.6	Experimentell zugängliche Spektralbereiche	16
2.7	Drahtgeführtes Jet-System	18
3.1	IR-Absorptionsspektrum von PSD	22
3.2	Dauerstrich- und zeitaufgelöste Daten der PSD	22
3.3	Normalmoden der PSD	24
3.4	Dynamisches Verhalten der PSD	24
3.5	Dynamiken des Brom-Fulgimides	26
3.6	CO-Normalschwingungen des Brom-Fulgimids	28
3.7	Dauerstrich-Charakterisierung des Brom-Fulgimids	29
3.8	Transiente Spektren zur Ringöffnungsreaktion des Brom-Fulgimids	30
3.9	Ringschlussreaktion des Brom-Fulgimids	31
3.10	Ringschluss- und -öffnungsreaktion des Fluor-Fulgids	32
3.11	Abhängigkeit der Anisotropie von den TDM-Winkeln	34
3.12	Dipolmoment und TDM	34
3.13	fs-Anisotropie-Signale des Fluor-Fulgids	35
3.14	EAZ-Schwingungsspektren des Fluor-Fulgids	37
3.15	Verhalten der EAZ-Absorptionen beim Fluor-Fulgid	40
3.16	Transiente Spektren des Methyl-Fulgids	41
3.17	Multi-Impuls-Experiment: Transiente Spektren	44
3.18	Multi-Impuls-Experiment: Zeitverläufe	45

Literaturverzeichnis

- [Arn02] R. ARNOLD. *IRRAS - Übergangsdipolmoment*, 2002.
URL <http://www.ir-spektroskopie.de/>
- [Bac98] S. BACKUS, C. G. DURFEE, M. M. MURNANE, H. C. KAPTEYN. *High power ultrafast lasers*. *Review of Scientific Instruments* 69(3):1207–1223, 1998.
- [Bag05] B. BAGCHI. *Water dynamics in the hydration layer around proteins and micelles*. *Chemical Reviews* 105(9):3197–3219, 2005.
- [Bai03] E. BAIGAR. *Femtosekundenspektroskopie an Farbstofflösungen: Dynamischer Stokes Shift, Elektronentransfer und Wellenpaketbewegungen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, Mai 2003.
- [Bak06] S. BAKER, J. S. ROBINSON, C. A. HAWORTH, H. TENG, R. A. SMITH, C. C. CHIRILA, M. LEIN, J. W. G. TISCH, J. P. MARANGOS. *Probing proton dynamics in molecules on an attosecond time scale*. *Science* 312(5772):424–427, 2006.
- [Bal04] W. BALDIN, O. COUX. *For chemistry to Aaron Ciechanover, Avram Hershko, Irwin Rose death-tag*. *M S-Medecine Sciences* 20(12):1156–1157, 2004.
- [Bar00] A. BARTH. *The infrared absorption of amino acid side chains*. *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 74(3-5):141–173, 2000.
- [Bau04] P. BAUM, S. LOCHBRUNNER, E. RIEDLE. *Tunable sub-10-fs ultraviolet pulses generated by achromatic frequency doubling*. *Optics Letters* 29(14):1686–1688, 2004.
- [Bec88] A. D. BECKE. *Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior*. *Physical Review A* 38(6):3098–3100, 1988.
- [Bec93] A. D. BECKE. *Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange*. *Journal of Chemical Physics* 98(7):5648–5652, 1993.
- [Ber03] J. L. BERG, J. L. TYMOCZKO, L. STRYER. *Biochemie*. Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg Berlin, 5. Auflage, 2003.
- [BL01] H. BOUAS-LAURENT, H. DURR. *Organic photochromism*. *Pure and Applied Chemistry* 73(4):639–665, 2001.
- [Blo00] G. BLOBEL. *Protein targeting (Nobel lecture)*. *ChemBiochem* 1(2):87–102, 2000.

- [Boh02] D. S. BOHLE, A. D. KOSAR, S. K. MADSEN. *Propionic acid side chain hydrogen bonding in the malaria pigment beta-hematin*. Biochemical and Biophysical Research Communications 294(1):132–135, 2002.
- [Bra05] G. BRANDEN, M. BRANDEN, B. SCHMIDT, D. A. MILLS, S. FERGUSON-MILLER, P. BRZEZINSKI. *The protonation state of a heme propionate controls electron transfer in cytochrome c oxidase*. Biochemistry 44(31):10466–10474, 2005.
- [Bre03a] J. BREDENBECK, P. HAMM. *Peptide structure determination by two-dimensional infrared spectroscopy in the presence of homogeneous and inhomogeneous broadening*. J. Chem. Phys. 119(3):1569–1578, Juli 2003.
- [Bre03b] J. BREDENBECK, P. HAMM. *Versatile small volume closed-cycle flow cell system for transient spectroscopy at high repetition rates*. Rev. Sci. Instrum. 74(6):3188–3199, Juni 2003.
- [Bre03c] J. BREDENBECK, J. HELBING, A. SIEG, T. SCHRADER, W. ZINTH, C. RENNERT, R. BEHRENDT, L. MORODER, J. WACHTVEITL, P. HAMM. *Picosecond conformational transition and equilibration of a cyclic peptide*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 100(11):6452–6457, 2003.
- [Bre05] J. BREDENBECK, J. HELBING, J. R. KUMITA, G. A. WOOLLEY, P. HAMM. *alpha-Helix formation in a photoswitchable peptide tracked from picoseconds to microseconds by time-resolved IR spectroscopy*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 102(7):2379–2384, 2005.
- [Bu03] L. T. BU, J. E. STRAUB. *Vibrational energy relaxation of «tailored» hemes in myoglobin following ligand photolysis supports energy funneling mechanism of heme «cooling»*. Journal of Physical Chemistry B 107(38):10634–10639, 2003.
- [Cal02] R. CALLENDER, R. B. DYER. *Probing protein dynamics using temperature jump relaxation spectroscopy*. Current Opinion in Structural Biology 12(5):628–633, 2002.
- [Cer03] G. CERULLO, S. DE SILVESTRI. *Ultrafast optical parametric amplifiers*. Review of Scientific Instruments 74(1):1–18, 2003. Part 1.
- [Cha06] H. N. CHAPMAN, A. BARTY, M. J. BOGAN, S. BOUTET, M. FRANK, S. P. HAU-RIEGE, S. MARCHESINI, B. W. WOODS, S. BAJT, H. BENNER, R. A. LONDON, E. PLONJES, M. KUHLMANN, R. TREUSCH, S. DUSTERER, T. TSCHENTSCHER, J. R. SCHNEIDER, E. SPILLER, T. MÖLLER, C. BOSTEDT, M. HOENER, D. A. SHAPIRO, K. O. HODGSON, D. VAN DER SPOEL, F. BURMEISTER, M. BERGH, C. CALEMAN, G. HULDT, M. M. SEIBERT, F. MAIA, R. W. LEE, A. SZOKE, N. TIMNEANU, J. HAJDU. *Femtosecond diffractive imaging with a soft-X-ray free-electron laser*. Nature Physics 2(12):839–843, 2006.

- [Che02] E. CHECK. *Worm cast in starring role for Nobel prize*. Nature 419:546–549, 2002.
- [Che05] V. S. CHERKASSKY, B. A. KNYAZEV, V. V. KUBAREV, G. N. KULIPANOV, G. L. KURYSHEV, A. N. MATVEENKO, A. K. PETROV, V. M. POPIK, M. A. SCHEGLOV, O. A. SHEVCHENKO, N. A. VINOKUROV. *Imaging techniques for a high-power THz free electron laser*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment 543(1):102–109, 2005.
- [Che06] Y. CHEN, J. P. XIAO, B. L. YAO, M. G. FAN. *Dual-wavelength photochromic fulgides for parallel recording memory*. Optical Materials 28(8-9):1068–1071, 2006.
- [Coo04] R. G. COOPER. *SNS detector plans*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment 529(1-3):394–398, 2004.
- [Cor06] T. CORDES, D. WEINRICH, S. KEMPA, K. RIESSELMANN, S. HERRE, C. HOPPMANN, K. RUCK-BRAUN, W. ZINTH. *Hemithioindigo-based photoswitches as ultrafast light trigger in chromopeptides*. Chemical Physics Letters 428(1-3):167–173, 2006.
- [Cou06] J. COUZIN. *Nobel Prize: Physiology or medicine - Method to silence genes earns loud praise*. Science 314(5796):34–34, 2006.
- [Cow05] M. L. COWAN, B. D. BRUNER, N. HUSE, J. R. DWYER, B. CHUGH, E. T. J. NIBBERING, T. ELSAESSER, R. J. D. MILLER. *Ultrafast memory loss and energy redistribution in the hydrogen bond network of liquid H₂O*. Nature 434(7030):199–202, 2005.
- [Cra98] B. R. CRANE, A. S. ARVAI, D. K. GHOSH, C. Q. WU, E. D. GETZOFF, D. J. STUEHR, J. A. TAINER. *Structure of nitric oxide synthase oxygenase dimer with pterin and substrate*. Science 279(5359):2121–2126, 1998.
- [Das98] D. K. DAS, O. K. MEDHI. *The role of heme propionate in controlling the redox potential of heme: Square wave voltammetry of protoporphyrinato IX iron(III) in aqueous surfactant micelles*. Journal of Inorganic Biochemistry 70(2):83–90, 1998.
- [Dem99] W. DEMTRÖDER. *Experimentalphysik 2*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1999.
- [Dem00] W. DEMTRÖDER. *Experimentalphysik 3*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2000.

- [Dem04] N. DEMIRDOVEN, C. M. CHEATUM, H. S. CHUNG, M. KHALIL, J. KNOESTER, A. TOKMAKOFF. *Two-dimensional infrared spectroscopy of antiparallel beta-sheet secondary structure*. Journal of the American Chemical Society 126(25):7981–7990, 2004.
- [Don06] S. L. DONG, M. LOWENECK, T. E. SCHRADER, W. J. SCHREIER, W. ZINTH, L. MORODER, C. RENNER. *A photocontrolled beta-hairpin peptide*. Chemistry-a European Journal 12(4):1114–1120, 2006.
- [Dra04] D. DRAGOMAN, M. DRAGOMAN. *Terahertz fields and applications*. Progress in Quantum Electronics 28(1):1–66, 2004.
- [Dre05] J. DREYER. *Hydrogen-bonded acetic acid dimers: Anharmonic coupling and linear infrared spectra studied with density-functional theory*. Journal of Chemical Physics 122(18), 2005.
- [Dut90] G. B. DUTT, S. DORAISWAMY, N. PERIASAMY, B. VENKATARAMAN. *Rotational Reorientation Dynamics of Polar Dye Molecular Probes by Picosecond Laser Spectroscopic Technique*. Journal of Chemical Physics 93(12):8498–8513, 1990.
- [Eav05] J. D. EAVES, J. J. LOPARO, C. J. FECKO, S. T. ROBERTS, A. TOKMAKOFF, P. L. GEISSLER. *Hydrogen bonds in liquid water are broken only fleetingly*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 102(37):13019–13022, 2005. English Article 964YG.
- [Exc72] P. EXCOFFON, Y. MARECHAL. *Infrared-Spectra of H-Bonded Systems - Saturated Carboxylic-Acid Dimers*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular Spectroscopy A 28(2):269–283, 1972.
- [Fec03] C. J. FECKO, J. D. EAVES, J. J. LOPARO, A. TOKMAKOFF, P. L. GEISSLER. *Ultrafast hydrogen-bond dynamics in the infrared spectroscopy of water*. Science 301(5640):1698–1702, 2003.
- [Fie04] A. FIELICKE, A. KIRILYUK, C. RATSCH, J. BEHLER, M. SCHEFFLER, G. VON HELDEN, G. MEIJER. *Structure determination of isolated metal clusters via far-infrared spectroscopy*. Physical Review Letters 93(2), 2004.
- [Fle76] G. R. FLEMING, J. M. MORRIS, G. W. ROBINSON. *Direct Observation of Rotational Diffusion by Picosecond Spectroscopy*. Chemical Physics 17(1):91–100, 1976.
- [For84] R. L. FORK, O. E. MARTINEZ, J. P. GORDON. *Negative Dispersion Using Pairs of Prisms*. Optics Letters 9(5):150–152, 1984.
- [For92] J. B. FORESMAN, M. HEADGORDON, J. A. POPLE, M. J. FRISCH. *Toward a Systematic Molecular-Orbital Theory for Excited-States*. Journal of Physical Chemistry 96(1):135–149, 1992.

- [Fri98] M. FRISCH, G. TRUCKS, H. SCHLEGEL, G. SCUSERIA, M. ROBB, J. CHEESEMAN, V. ZAKRZEWSKI, J. MONTGOMERY, R. STRATMANN, J. BURANT, S. DAPPRICH, J. MILLAM, A. DANIELS, K. KUDIN, M. STRAIN, O. FARKAS, J. TOMASI, V. BARONE, M. COSSI, R. CAMMI, B. MENNUCCI, C. POMELLI, C. ADAMO, S. CLIFFORD, J. OCHTERSKI, G. A. PETERSSON, P. AYALA, Q. CUI, K. MOROKUMA, D. MALICK, A. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, J. ORTIZ, B. STEFANOV, G. LIU, A. LISHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. GOMPERTS, R. MARTIN, D. FOX, T. KEITH, M. AL-LAHAM, C. PENG, A. NANAYAKKARA, C. GONZALEZ, M. CHALLACOMBE, P. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. WONG, J. ANDRES, M. HEAD-GORDON, R. E.S., J. POPLE. *Gaussian 98 (Revision A.7)*, 1998.
- [Fuj88] Y. FUJII, H. YAMADA, M. MIZUTA. *Self-Association of Acetic-Acid in Some Organic-Solvents*. *Journal of Physical Chemistry* 92(23):6768–6772, 1988.
- [Gao06] Y. GAO, M. KOYAMA, S. F. EL-MASHTOLY, T. HAYASHI, K. HARADA, Y. MIZUTANI, T. KITAGAWA. *Time-resolved Raman evidence for energy 'funneling' through propionate side chains in heme 'cooling' upon photolysis of carbonmonoxy myoglobin*. *Chemical Physics Letters* 429(1-3):239–243, 2006.
- [Gou04] E. GOULIELMAKIS, M. UIBERACKER, R. KIENBERGER, A. BALTUSKA, V. YAKOVLEV, A. SCRINZI, T. WESTERWALBESLOH, U. KLEINEBERG, U. HEINZMANN, M. DRESCHER, F. KRAUSZ. *Direct measurement of light waves*. *Science* 305(5688):1267–1269, 2004.
- [Gru98] M. GRUEBELE, J. SABELKO, R. BALLEW, J. ERVIN. *Laser temperature jump induced protein refolding*. *Accounts of Chemical Research* 31(11):699–707, 1998.
- [Gul04] T. S. GULMEN, E. L. SIBERT. *Vibrational energy relaxation of the OH stretch in liquid methanol*. *Journal of Physical Chemistry A* 108(13):2389–2401, 2004.
- [Had53] D. HADZI, N. SHEPPARD. *The Infra-Red Absorption Bands Associated with the CooH and Cood Groups in Dimeric Carboxylic Acids .1. The Region from 1500 to 500 Cm-1*. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* 216(1125):247–266, 1953.
- [Hai07] K. HAISER. *Auf dem Weg zur 2D-Infrarotspektroskopie: Spektrale Einschränkung von Femtosekundenimpulsen im Infraroten und Übertragungsprozesse von Schwingungsenergie in Nitrophenylalanin*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, Juni 2007.
- [Hak90] H. HAKEN, H. C. WOLF. *Atom- und Quantenphysik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [Ham94] P. HAMM. *Femtosekunden Infrarotspektroskopie an bakteriellen Reaktionszentren von Rhodobacter sphaeroides*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, November 1994.

- [Ham98] P. HAMM, M. H. LIM, R. M. HOCHSTRASSER. *Structure of the amide I band of peptides measured by femtosecond nonlinear-infrared spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry B 102(31):6123–6138, 1998.
- [Ham00a] P. HAMM, R. A. KAINDL, J. STENGER. *Noise suppression in femtosecond mid-infrared light sources*. Optics Letters 25(24):1798–1800, 2000.
- [Ham00b] P. HAMM, M. LIM, W. DEGRADO, R. HOCHSTRASSER. *Pump/probe self heterodyned 2D spectroscopy of vibrational transitions of a small globular peptide*. J. Chem. Phys. 112(4):1907–1916, 2000.
- [Har00] I. HARTL, P. GILCH, W. ZINTH. *Ultrafast redistribution of vibrational excitation of CH-stretching modes probed via anti-Stokes Raman scattering*. Applied Physics B-Lasers and Optics 71(3):397–403, 2000.
- [Har05] E. HARDER, J. D. EAVES, A. TOKMAKOFF, B. J. BERNE. *Polarizable molecules in the vibrational spectroscopy of water*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 102(33):11611–11616, 2005.
- [Hei06] B. HEINZ, B. SCHMIDT, C. ROOT, H. SATZGER, F. MILOTA, B. FIERZ, T. KIEFHABER, W. ZINTH, P. GILCH. *On the unusual fluorescence properties of xanthone in water*. Physical Chemistry Chemical Physics 8(29):3432–3439, 2006.
- [Hel95] H. G. HELLER. *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Band 1 von CRC, Kapitel Fulgides and Related Systems. Boca Raton, FL, 1995.
- [Hen86] E. R. HENRY, W. A. EATON, R. M. HOCHSTRASSER. *Molecular-Dynamics Simulations of Cooling in Laser-Excited Heme-Proteins*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 83(23):8982–8986, 1986.
- [Her39] R. C. HERMAN, R. HOFSTADTER. *Vibration spectra and molecular structure VII Further infra-red studies on the vapors of some carboxylic acids*. Journal of Chemical Physics 7(7):460–464, 1939.
- [Her45] G. HERZBERG. *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Band II: Molecular spectra and molecular structure. Krieger Publishing Company, Malibar, Florida, 1945.
- [Hey03] K. HEYNE, N. HUSE, E. T. J. NIBBERING, T. ELSAESSER. *Ultrafast relaxation and anharmonic coupling of O-H stretching and bending excitations in cyclic acetic acid dimers*. Chemical Physics Letters 382(1-2):19–25, 2003.
- [Hey04] K. HEYNE, N. HUSE, J. DREYER, E. T. J. NIBBERING, T. ELSAESSER, S. MUKAMEL. *Coherent low-frequency motions of hydrogen bonded acetic acid dimers in the liquid phase*. Journal of Chemical Physics 121(2):902–913, 2004.

- [Hoc91] R. M. HOCHSTRASSER, M. A. PEREIRA, P. E. SHARE, M. J. SARISKY, Y. R. KIM, S. T. REPINEC, R. J. SENSION, J. R. G. THORNE, M. IANNONE, R. DILLER, P. A. ANFINRUD, C. HAN, T. LIAN, B. LOCKE. *Anisotropy Studies of Ultrafast Dipole Reorientations*. Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences 103(3):351–362, 1991.
- [Hol05] K. HOLLDACK, T. KACHEL, S. KHAN, R. MITZNER, T. QUAST. *Characterization of laser-electron interaction at the BESSY II femtoslicing source*. Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams 8(4), 2005.
- [Hub02] R. A. HUBER. *Elektronentransfer an Farbstoff-Halbleiter-Grenzflächen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, Juni 2002.
URL <http://edoc.ub.uni-muenchen.de/archive/00000093/>
- [Hub06] M. HUBER. *Femtosekundenimpulse im Infraroten: Aufbau einer Lichtquelle für 2-Dimensionale Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, März 2006.
- [Hus05] N. HUSE, B. D. BRUNER, M. L. COWAN, J. DREYER, E. T. J. NIBBERING, R. J. D. MILLER, T. ELSAESSER. *Anharmonic couplings underlying the ultrafast vibrational dynamics of hydrogen bonds in liquids*. Physical Review Letters 95(14), 2005.
- [Igl06] H. IGLEV, M. SCHMEISSER, K. SIMEONIDIS, A. THALLER, A. LAUBEREAU. *Ultrafast superheating and melting of bulk ice*. Nature 439(7073):183–186, 2006.
- [Ita04] J. ITATANI, J. LEVESQUE, D. ZEIDLER, H. NIIKURA, H. PEPIN, J. C. KIEFFER, P. B. CORKUM, D. M. VILLENEUVE. *Tomographic imaging of molecular orbitals*. Nature 432(7019):867–871, 2004.
- [Jac95] M. JACKSON, H. H. MANTSCH. *The Use and Misuse of Ftir Spectroscopy in the Determination of Protein-Structure*. Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology 30(2):95–120, 1995.
- [Jak71] R. J. JAKOBSEN, Y. MIKAWA, J. R. ALLKINS, G. L. CARLSON. *Vibrational Spectra of Propanoic Acid*. Journal of Molecular Structure 10(2):300–303, 1971.
- [Jon03] D. M. JONAS. *Two-dimensional femtosecond spectroscopy*. Annual Review of Physical Chemistry 54:425–463, 2003.
- [Kai00] R. A. KAINDL, M. WURM, K. REIMANN, P. HAMM, A. M. WEINER, M. WOERNER. *Generation, shaping, and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20 μ m*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics 17(12):2086–2094, 2000.
- [Kat06] M. KATAGIRI. *Cryogenic detectors for advanced neutron sources*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment 559(2):742–744, 2006.

- [Kij95] J. KIJ, T. OKANO, H. KITAMURA, Y. YOKOYAMA, S. KUBOTA, Y. KURITA. *Synthesis and Photochromic Properties of Fulgides with a T-Butyl Substituent on the Furylmethylidene or Thienylmethylidene Moiety*. Bulletin of the Chemical Society of Japan 68(2):616–619, 1995.
- [Kim05] Y. S. KIM, R. M. HOCHSTRASSER. *Chemical exchange 2D IR of hydrogen-bond making and breaking*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 102(32):11185–11190, 2005.
- [Kol82] C. KOLMEDER, W. ZINTH, W. KAISER. *Changes of Vibrational Lifetimes with Minor Structural Modification of Small Polyatomic-Molecules*. Chemical Physics Letters 91(5):323–328, 1982.
- [Kol03] F. KOLLER. *Zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie an Azobenzolderivaten im Zeitbereich von Pikosekunden*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, Dezember 2003.
- [Kol06] C. KOLANO, J. HELBING, M. KOZINSKI, W. SANDER, P. HAMM. *Watching hydrogen-bond dynamics in a beta-turn by transient two-dimensional infrared spectroscopy*. Nature 444(7118):469–472, 2006.
- [Kol07] F. KOLLER, R. REHO, T. SCHRADER, L. MORODER, J. WACHTVEITL, W. ZINTH. *Infrared studies of small azobenzene peptides – unexpectedly slow reactions on the time range of minutes*. Journal of Physical Chemistry B 111:im Druck, 2007.
- [Koz03] I. Z. KOZMA, P. BAUM, S. LOCHBRUNNER, E. RIEDLE. *Widely tunable sub-30 fs ultraviolet pulses by chirped sum frequency mixing*. Optics Express 11(23):3110–3115, 2003.
- [Lai05] S. LAIMGRUBER, W. J. SCHREIER, T. SCHRADER, F. KOLLER, W. ZINTH, P. GILCH. *The photochemistry of o-nitrobenzaldehyde as seen by femtosecond vibrational spectroscopy*. Angewandte Chemie-International Edition 44(48):7901–7904, 2005.
- [Lai06] S. LAIMGRUBER, H. SCHACHENMAYR, B. SCHMIDT, W. ZINTH, P. GILCH. *A femtosecond stimulated raman spectrograph for the near ultraviolet*. Applied Physics B-Lasers and Optics 85(4):557–564, 2006.
- [Lew92] J. W. LEWIS, R. A. GOLDBECK, D. S. KLIGER, X. L. XIE, R. C. DUNN, J. D. SIMON. *Time-Resolved Circular-Dichroism Spectroscopy - Experiment, Theory, and Applications to Biological-Systems*. Journal of Physical Chemistry 96(13):5243–5254, 1992.
- [Lim01] M. LIM, R. M. HOCHSTRASSER. *Unusual vibrational dynamics of the acetic acid dimer*. Journal of Chemical Physics 115(16):7629–7643, 2001.

- [Lim04] M. LIM, T. A. JACKSON, P. A. ANFINRUD. *Orientational distribution of CO before and after photolysis of MbCO and HbCO: A determination using time-resolved polarized mid-IR spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society 126(25):7946–7957, 2004.
- [Liu05] P. LIU, E. HARDER, B. J. BERNE. *Hydrogen-bond dynamics in the air-water interface*. Journal of Physical Chemistry B 109(7):2949–2955, 2005.
- [Lut01] I. LUTZ. *Vielkanal-Femtosekunden-Spektroskopie der Primärreaktionen von archaebakteriellen Retinalproteinen im sichtbaren Spektralbereich*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, September 2001.
- [Lyn06] G. W. LYNN, W. HELLER, V. URBAN, G. D. WIGNALL, K. WEISS, D. A. A. MYLES. *Bio-SANS - A dedicated facility for neutron structural biology at oak ridge national laboratory*. Physica B-Condensed Matter 385-86:880–882, 2006. Part 2.
- [Mal06] S. MALKMUS, F. O. KOLLER, B. HEINZ, W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, W. ZINTH, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RUCK-BRAUN, M. BRAUN. *Ultrafast ring opening reaction of a photochromic indolyl-fulgimide*. Chemical Physics Letters 417(1-3):266–271, 2006.
- [Man93] W. MANTELE. *Reaction-Induced Infrared Difference Spectroscopy for the Study of Protein Function and Reaction-Mechanisms*. Trends in Biochemical Sciences 18(6):197–202, 1993.
- [Mic86] J. MICHL, E. W. THULSTRUP. *Spectroscopy with Polarized Light*. Wiley-VCH, Weinheim, 1986.
- [MN05] M. MEOT-NER. *The ionic hydrogen bond*. Chemical Reviews 105(1):213–284, 2005.
- [Nib04] E. T. J. NIBBERING, T. ELSAESSER. *Ultrafast vibrational dynamics of hydrogen bonds in the condensed phase*. Chemical Reviews 104(4):1887–1914, 2004.
- [Nik91] D. N. NIKOGOSYAN. *Beta-Barium Borate (Bbo) - a Review of Its Properties and Applications*. Applied Physics a-Materials Science and Processing 52(6):359–368, 1991.
- [Ohm93] I. OHMINE, H. TANAKA. *Fluctuation, Relaxations, and Hydration in Liquid Water - Hydrogen-Bond Rearrangement Dynamics*. Chemical Reviews 93(7):2545–2566, 1993.
- [Opr97] T. I. OPREA, G. HUMMER, A. E. GARCIA. *Identification of a functional water channel in cytochrome P450 enzymes*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 94(6):2133–2138, 1997.

- [Ott03] B. OTTO, K. RÜCK-BRAUN. *Syntheses and UV/Vis properties of amino-functionalized fulgimides*. European Journal of Organic Chemistry (13):2409–2417, 2003. Article EUR J ORG CHEM.
- [Owr94] J. C. OWRUTSKY, D. RAFTERY, R. M. HOCHSTRASSER. *Vibrational-Relaxation Dynamics in Solutions*. Annual Review of Physical Chemistry 45:519–555, 1994.
- [Pag00] S. PAGOLA, P. W. STEPHENS, D. S. BOHLE, A. D. KOSAR, S. K. MADSEN. *The structure of malaria pigment beta-haematin*. Nature 404(6775):307–310, 2000.
- [Pal04] S. K. PAL, A. H. ZEWAİL. *Dynamics of water in biological recognition*. Chemical Reviews 104(4):2099–2123, 2004.
- [Pan03] A. V. PANDEY, V. K. BABBARWAL, J. N. OKOYEH, R. M. JOSHI, S. K. PURI, R. L. SINGH, V. S. CHAUHAN. *Hemozoin formation in malaria: a two-step process involving histidine-rich proteins and lipids*. Biochemical and Biophysical Research Communications 308(4):736–743, 2003.
- [Pat02] N. PATEL. *Shorter, brighter, better*. Nature 415(6868):110–111, 2002.
- [Pie01] O. PIERONI, A. FISSI, N. ANGELINI, F. LENCI. *Photoresponsive polypeptides*. Accounts of Chemical Research 34(1):9–17, 2001.
- [Pil05] I. R. PILETIC, H. S. TAN, M. D. FAYER. *Dynamics of nanoscopic water: Vibrational echo and infrared pump-probe studies of reverse micelles*. Journal of Physical Chemistry B 109(45):21273–21284, 2005.
- [Pop99] J. A. POPLE. *Nobel Lecture: Quantum chemical models*. Reviews of Modern Physics 71(5):1267–1274, 1999.
- [Por05] H. PORT, P. GARTNER, M. HENNRICH, I. RAMSTEINER, T. SCHOCK. *Ultrafast photochromic reactions of fulgide photoswitches*. Molecular Crystals and Liquid Crystals 430:15–20, 2005.
- [Pru97] S. B. PRUSINER. *Prion diseases and the BSE crisis*. Science 278(5336):245–251, 1997.
- [Reh03] R. REHO. *FTIR-Spektroskopie an Lichtschaltern und lichtgeschalteten Peptiden*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, März 2003.
- [Reh06] S. REHM, M. O. LENZ, S. MENSCH, H. SCHWALBE, J. WACHTVEITL. *Ultrafast spectroscopy of a photoswitchable 30-amino acid de novo synthesized peptide*. Chemical Physics 323(1):28–35, 2006.
- [Ren02] C. RENNER, R. BEHRENDT, N. HEIM, L. MORODER. *Photomodulation of conformational states. III. Water-soluble bis-cysteiny-peptides with (4-aminomethyl) phenylazobenzoic acid as backbone constituent*. Biopolymers 63(6):382–393, 2002.

- [Rey96] R. REY, J. T. HYNES. *Vibrational energy relaxation of HOD in liquid D₂O*. Journal of Chemical Physics 104(6):2356–2368, 1996.
- [Rie00] E. RIEDLE, M. BEUTTER, S. LOCHBRUNNER, J. PIEL, S. SCHENKL, S. SPORLEIN, 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(3):457–465, 2000.
- [Rin03a] M. RINI, A. K. HOLM, E. T. J. NIBBERING, H. FIDDER. *Ultrafast UV-mid-IR investigation of the ring opening reaction of a photochromic spiropyran*. Journal of the American Chemical Society 125(10):3028–3034, 2003.
- [Rin03b] M. RINI, A. KUMMROW, J. DREYER, E. T. J. NIBBERING, T. ELSAESSER. *Femtosecond mid-infrared spectroscopy of condensed phase hydrogen-bonded systems as a probe of structural dynamics*. Faraday Discussions 122:27–40, 2003.
- [Rot00] F. ROTERMUND, V. PETROV, F. NOACK. *Difference-frequency generation of intense femtosecond pulses in the mid-IR (4-12 μ m) using HgGa₂S₄ and AgGaS₂*. Optics Communications 185(1-3):177–183, 2000.
- [San04] G. M. SANDO, Q. ZHONG, J. C. OWRUTSKY. *Vibrational and rotational dynamics of cyanoferrates in solution*. Journal of Chemical Physics 121(5):2158–2168, 2004.
- [Sat04a] H. SATZGER. *Untersuchung initialer Schritte der Peptidfaltung mit Ultrakurzzeitspektroskopie*. typ, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, Juli 2004.
- [Sat04b] H. SATZGER, C. ROOT, M. BRAUN. *Excited-state dynamics of trans- and cis-azobenzene after UV excitation in the $\pi\pi^*$ band*. Journal of Physical Chemistry A 108(30):6265–6271, 2004.
- [Sch02] W. SCHREIER. *Aufbau eines Systems zur Untersuchung von FS-Infrarot-Absorptionsänderungen in Chromopeptiden*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, Juli 2002.
- [Sch04a] T. SCHRADER, A. SIEG, F. KOLLER, W. SCHREIER, Q. AN, W. ZINTH, P. GILCH. *Vibrational relaxation following ultrafast internal conversion: comparing IR and Raman probing*. Chemical Physics Letters 392(4-6):358–364, 2004.
- [Sch04b] H. SCHWOERER. *Generation of X-rays by intense femtosecond lasers*. In *Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications*, Band 96 von *Topics in Applied Physics*, Seiten 235–253. Dausinger, Lichtner, Lubatschowski, 2004.
- [Sch07a] T. SCHRADER. *Untersuchungen des photo-induzierten Schaltverhaltens eines Beta-Haarnadel Modellpeptids*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, 2007.
- [Sch07b] W. J. SCHREIER, W. ZINTH. *NOPA-based system for broadband mid-IR spectroscopy with sub-picosecond time resolution (in preparation)*, 2007.

- [Ser06] R. F. SERVICE. *Nobel Prize: Chemistry - Solo winner detailed path from DNA to RNA*. Science 314(5797):236–236, 2006.
- [Sie99] A. SIEG. *Femtosekundenspektroskopie an retinalhaltigen Chromoproteinen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, Oktober 1999.
- [Sie05] A. SIEG. *Femtosekundenspektroskopie im mittleren Infraroten: Energierelaxation in para-Nitroanilin und Konformationsdynamik von Azobenzolpeptiden*. typ, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, November 2005.
- [Spo02] S. SPORLEIN, H. CARSTENS, H. SATZGER, C. RENNER, R. BEHRENDT, L. MORODER, P. TAVAN, W. ZINTH, J. WACHTVEITL. *Ultrafast spectroscopy reveals subnanosecond peptide conformational dynamics and validates molecular dynamics simulation*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 99(12):7998–8002, 2002.
- [Spö01] S. SPÖRLEIN. *Femtosekunden-Spektroskopie schnellster Strukturänderungen in Peptid-Chromophor-Komplexen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, Juni 2001.
- [Tab03] J. C. TABET, S. REBUFFAT. *Nobel Prize 2002 for chemistry: mass spectrometry and nuclear magnetic resonance*. M S-Medecine Sciences 19(8-9):865–872, 2003.
- [Tak03] H. TAKAHASHI, A. QUEMA, R. YOSHIOKA, S. ONO, N. SARUKURA. *Excitation fluence dependence of terahertz radiation mechanism from femtosecond-laser-irradiated InAs under magnetic field*. Applied Physics Letters 83(6):1068–1070, 2003.
- [Tho01] C. J. THOMAS, M. A. WOLAK, R. R. BIRGE, W. J. LEES. *Improved synthesis of indolyl fulgides*. Journal of Organic Chemistry 66(5):1914–1918, 2001. Article J ORG CHEM.
- [Uch95] S. UCHIDA, Y. YOKOYAMA, J. KIJI, T. OKANO, H. KITAMURA. *Electronic Effects of Substituents on Indole Nitrogen on the Photochromic Properties of Indolylfulgides*. Bulletin of the Chemical Society of Japan 68(10):2961–2967, 1995.
- [Wac04] J. WACHTVEITL, S. SPORLEIN, H. SATZGER, B. FONROBERT, C. RENNER, R. BEHRENDT, D. OESTERHELT, L. MORODER, W. ZINTH. *Ultrafast conformational dynamics in cyclic azobenzene peptides of increased flexibility*. Biophysical Journal 86(4):2350–2362, 2004.
- [Wil80] E. B. WILSON, J. C. DECINS, P. C. CROSS. *Molecular Vibrations*. Dover Publications Inc., New York, 1980.
- [Wil97] T. WILHELM, J. PIEL, E. RIEDLE. *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter*. Optics Letters 22(19):1494–1496, 1997.

- [Wol01] M. A. WOLAK, N. B. GILLESPIE, C. J. THOMAS, R. R. BIRGE, W. J. LEES. *Optical properties of photochromic fluorinated indolylfulgides*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry 144(2-3):83–91, 2001. Sp. Iss. SI.
- [Wol03] M. A. WOLAK, C. J. THOMAS, N. B. GILLESPIE, R. R. BIRGE, W. J. LEES. *Tuning the optical properties of fluorinated indolylfulgimides*. Journal of Organic Chemistry 68(2):319–326, 2003.
- [Woo05] G. A. WOOLLEY. *Photocontrolling peptide alpha helices*. Accounts of Chemical Research 38(6):486–493, 2005.
- [Wou02] S. WOUTERSEN, P. HAMM. *Nonlinear two-dimensional vibrational spectroscopy of peptides*. Journal of Physics-Condensed Matter 14(39):R1035–R1062, 2002.
- [Wyn95a] K. WYNNE, R. M. HOCHSTRASSER. *Anisotropy as an Ultrafast Probe of Electronic Coherence in Degenerate Systems Exhibiting Raman-Scattering, Fluorescence, Transient Absorption and Chemical-Reactions*. Journal of Raman Spectroscopy 26(7):561–569, 1995.
- [Wyn95b] K. WYNNE, R. M. HOCHSTRASSER. *The Theory of Ultrafast Vibrational Spectroscopy*. Chemical Physics 193(3):211–236, 1995.
- [Wöh05] D. WÖHRLE, H. C. TAUSCH. *Photochemie*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [Yok00] Y. YOKOYAMA. *Fulgides for memories and switches*. Chemical Reviews 100(5):1717–1739, 2000.
- [You01] D. YOUNG. *Computational Chemistry*. Wiley and Sons, Inc., New York, 2001.
- [Zei04] P. ZEITOUN, G. FAIVRE, S. SEBBAN, T. MOCEK, A. HALLOU, M. FAJARDO, D. AUBERT, P. BALCOU, F. BURGUY, D. DOUILLET, S. KAZAMIAS, G. DE LACHEZE-MUREL, T. LEFROU, S. LE PAPE, P. MERCERE, H. MERDJI, A. S. MORLENS, J. P. ROUSSEAU, C. VALENTIN. *A high-intensity highly coherent soft X-ray femtosecond laser seeded by a high harmonic beam*. Nature 431(7007):426–429, 2004.
- [Zew00] A. H. ZEWAIL. *Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond*. Journal of Physical Chemistry A 104(24):5660–5694, 2000.
- [Zha06] W. ZHAO, Y. S. WANG, Z. CHENG, S. L. ZHU, H. J. LIU, W. J. LING, G. F. CHEN. *Compact single-stage femtosecond multipass Ti : sapphire amplifier at 1kHz with high beam quality*. Chinese Physics Letters 23(8):2098–2100, 2006.

Publikationen

1. T. Schrader, A. Sieg, F. Koller, W. Schreier, Q. An, W. Zinth, P. Gilch
Vibrational relaxation following ultrafast internal conversion: comparing IR and Raman probing
Chemical Physics Letters **392** (2004) 358-364.
2. S. Laimgruber, W. J. Schreier, T. Schrader, F. Koller, W. Zinth, P. Gilch
The Photochemistry of o-Nitrobenzaldehyde as seen by Femtosecond Vibrational Spectroscopy
Angewandte Chemie International Edition **44** (2005) 7901-7904.
3. S. Malkmus, F. O. Koller, B. Heinz, W. J. Schreier, T. E. Schrader, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun
Ultrafast ring opening reaction of a photochromic indolyl-fulgimide
Chemical Physics Letters **417** (2006) 266-271.
4. F. O. Koller, W. J. Schreier, T. E. Schrader, A. Sieg, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun
Ultrafast Structural Dynamics of Photochromic Indolylfulgimides Studied by Vibrational Spectroscopy and DFT Calculations
Journal of Physical Chemistry A **110** (2006) 12769-12776.
5. W. J. Schreier, T. E. Schrader, F. O. Koller, P. Gilch, C. E. Crespo-Hernández, V. N. Swaminathan, T. Carell, W. Zinth, B. Kohler
Thymine Dimerization in DNA is an Ultrafast Photoreaction
Science **315** (2007) 625-629.
6. F. O. Koller, M. Huber, T. E. Schrader, W. J. Schreier, W. Zinth
Ultrafast Vibrational Excitation Transfer and Vibrational Cooling of Propionic Acid Dimers Investigated with IR Pump IR Probe Spectroscopy
Chemical Physics (im Druck, doi:10.1016/j.chemphys.2007.06.38))
7. F. O. Koller, C. Sobotta, T. E. Schrader, T. Cordes, W. J. Schreier, A. Sieg, P. Gilch
Slower Processes of the Ultrafast Photo-Isomerization of an Azobenzene Observed by IR Spectroscopy
Chemical Physics (im Druck, doi:10.1016/j.chemphys.2007.06.48)
8. F. O. Koller, R. Reho, T. Schrader, L. Moroder, J. Wachtveitl, W. Zinth
Infrared studies of small azobenzene peptides – unexpectedly slow reactions on the time range of minutes
Journal of Physical Chemistry B (im Druck)

Danksagung

Abschließend möchte ich mich herzlich bei den Vielen bedanken, die in den letzten drei Jahren ihren Teil dazu beigetragen haben, diese Arbeit zu vollenden, insbesondere bei

Prof. Dr. W. Zinth für die Möglichkeit, die Promotion an seinem Lehrstuhl durchführen zu können und dabei, auch interdisziplinär, viel zu lernen und Wissenschaft betreiben zu dürfen sowie für die exzellente Betreuung.

Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle für die Übernahme des Zweitgutachtens und den damit verbundenen Mühen.

Prof. Dr. E. Riedle und seinen MitarbeiterInnen, die in Laser-anwendungstechnischen Fragen nützliche Antworten liefern konnten.

Prof. Dr. P. Tavan und dessen Theorie-Leuten, für deren Zuhören zu manchen eigenartigen Experimentalphysiker-Fragen.

Prof. Dr. K. Rück-Braun und Prof. PhD W. Lees und deren MitarbeiterInnen, von denen die Fulgid- und Fulgimid-Proben stammen, und mit denen man in der Regel nicht um jedes Milligramm feilschen musste.

Priv.-Doz. Dr. P. Gilch, der eine weise Quelle war, was Hintergründe zur Infrarotspektroskopie und zur Molekülphysik anbelangt.

Dr. M. Braun als ein schier unermüdlicher Paper-Schreiber und Mittler zwischen den Welten „VIS“ und „IR“, insbesondere in Sachen Fulgiden und Fulgimiden.

Dr. R. Huber, als einen der „Alt-Vorderen“, der aber an den Lehrstuhl zurückgekehrt ist, wohl um uns zu zeigen, dass, wenn's nicht geht, es nur an der Justage liegen kann.

Dr. A. Sieg, Dr. C. Root und Dr. C. Sobotta, die den Lehrstuhl zwar schon verlassen haben, von deren Computer- und Programmierkünsten aber immer noch gezehrt wird.

T. Schrader und W. Schreier ⟨alphabetical order⟩ (und nochmals Dr. A. Sieg), der „alten“ IR-Crew, die mich in die Geheimnisse des IR und des Labors einweihten und mit denen sehr gut zu arbeiten war, in guten wie in schlechten Experimentalphysiker-Zeiten.

N. Regner, T. Cordes und C. Elsner, der „neuen“ IR- und VIS-Crew, denn das Neue muss nicht unbedingt schlechter sein als das Alte.

M. Huber, K. Haiser und M. Brandel, die als IR-DiplomandInnen fleißig das Ihrige zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und Hervorragendes leisteten.

dem Rest der AG Zinth, zwar nicht namentlich aufgeführt (aber nicht minder wichtig!), für das gute Klima am Lehrstuhl und die vielen Kleinigkeiten, die das Leben im Labor und im Büro leichter machen.

der Lehrstuhlwerkstatt, R. Schwarz, A. Stork, C. Hausmann, H. Hoppe und J. Krebs, ohne die sehr vieles nicht, jedenfalls nicht so schnell und so gut, gegangen wäre. Auch wenn mal Wasser durch die Decke kommt ...

dem Lehrstuhlsekretariat, A. Michaelis, B. Podolski und M. Widmann-Diermeier, für deren Hilfe beim Umschiffen der bürokratischen Klippen.

der Haustechnik, dafür, dass es irgendwie doch immer geht. Und auch dafür, zu lernen, was es heißt, geduldig zu sein.

für Finanzen und Logistik, neben dem BMO folgenden: LMU, BMBF, bay. STMFK, DFG, SFB 533, MAP, CIPSM, HBFG, VCI – und VDP.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Florian Koller

geboren am 20.05.1977 in Rosenheim

ledig

Ausbildung und Tätigkeiten

- | | |
|---------------------|---|
| 09/1984 bis 07/1990 | Grund- und Hauptschule Brannenburg |
| 09/1990 bis 07/1994 | Realschule Brannenburg
Abschluss mit mittlerer Reife |
| 09/1994 bis 07/1996 | Fachoberschule Rosenheim
Abschluss mit allgemeiner Fachhochschulreife |
| 11/1996 bis 08/1997 | Grundwehrdienst in Bad Reichenhall |
| 10/1997 bis 08/1998 | Studium an der Fachhochschule München
Abschluss mit Vordiplom (fachgebundene Hochschulreife) |
| 11/1998 bis 02/2004 | Studium der Physik an der LMU München
Diplomarbeit in Experimentalphysik am Lehrstuhl von Prof. Dr. W. Zinth
Abschluss mit Diplom |
| 03/2004 bis heute | Dissertation in Experimentalphysik am Lehrstuhl von Prof. Dr. W. Zinth |
| 05/1999 bis 03/2004 | Mitglied der Fachschaft für Physik, Gremienarbeit (Fachschaftsrat, Fachbereichsrat, Studentischer Konvent, Berufungskommissionen) |
| 09/2000 bis 04/2001 | Auslandssemester an der Universidad de Sevilla, Spanien |

