

**Entwicklung und Kombination neuer zeitlich hochauflö-
sender und hochrepetitiver Systeme und Methoden zur
Untersuchung ultraschneller Ladungstransfer- und
Schwingungsdynamik in großen Molekülen**

Patrizia Krok



Dissertation
Lehrstuhl für BioMolekulare Optik
Fakultät für Physik
Ludwig-Maximilians-Universität München

München, März 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Riedle
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Feldmann

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 2008

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung dynamischer Prozesse wie dem Energie- und Elektrontransfer sowie der Dephasierung von Wellenpaketen in Farbstoffmolekülen in Lösung mittels Femtosekundenspektroskopie. Um die ansteigenden Anforderungen an die Untersuchung ultraschneller Moleküldynamik zu erfüllen, werden zum einen für eine effiziente und zielgerichtete Erkenntnisgewinnung die vorhandenen Messmethoden erweitert und komplementär eingesetzt. Zum anderen werden bereits bestehende Systeme an Laserquellen angepasst, die eine erhöhte Sensitivität der Messapparatur ermöglichen.

Die zeitliche Auflösung in einem Experiment mit durch optisch parametrische Verstärkung erzeugten abstimmbaren fs-Lichtimpulsen im Sichtbaren und UV wird aufgrund von Dispersion im Optik- und Probenmaterial verschlechtert. Um das Ausschmieren der Kreuzkorrelation zweier Impulse unterschiedlicher Zentralwellenlängen zu quantifizieren, insbesondere, wenn einer der Impulse im Ultravioletten liegt, wurde die Gruppengeschwindigkeitsfehlانpassung in elf verschiedenen Lösungsmitteln systematisch vermessen und mittels Sellmeier- und Cauchy-Formeln parametrisiert.

Für ein verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis sowie zur Vermeidung systematischer Fehler in einem Anreg-Abfrage-Experiment werden zwei Adaptionen bestehender Systeme zur nichtkollinearen optisch parametrischen Verstärkung (NOPA) an hochrepetitive Pumpquellen vorgestellt. Im ersten Fall wurde ein bei 250 kHz und 800 nm betriebener NOPA an 150 fs lange Impulse angepasst, der ultrakurze abstimmbare Impulse von 500 nJ im Sichtbaren liefert. Im zweiten Fall entstand ein neues Konzept für Pumpimpulse bei 1035 nm und einer Wiederholrate von bis zu 2 MHz, das den Zugang zu ultrakurzen breitbandig abstimmbaren Impulsen zwischen 620 und 970 nm ermöglicht.

Als Kandidaten für organische optoelektronische Bauelemente wie Leuchtdioden, photovoltaische Module oder optoelektronische Schalter werden zwei unterschiedlich substituierte Molekülklassen untersucht, in denen ultraschneller reversibler intramolekularer Elektrontransfer stattfindet. Die komplexe Dynamik in am Chromophor substituierten Naphthalinbisimidin ist auf eine photoinduzierte Symmetriebrechung durch Konformationsänderung zurückzuführen. Im Vergleich dazu enthält die Photoreaktion in den terminal an der Imidgruppe substituierten Perylenbisimidin einen Zwischenschritt weniger. Ergebnisse aus zeitaufgelösten Absorptions- und Fluoreszenzmessungen werden verglichen und theoretisch untermauert. Als Mechanismus für die in beiden Fällen beobachtete hocheffiziente Fluoreszenzlöschung wird Pauli-Blockade vorgeschlagen.

In zwei zueinander komplementären Experimenten wurde erstmals im elektronisch angeregten Zustand von Molekülen in Lösung das Zusammenspiel zwischen der Depopulation von Schwingungszuständen und der Dephasierung von Schwingungswellenpaketen untersucht, wodurch eine Quantifizierung der reinen Dephasierung ermöglicht wird. Die Depopulationsdynamik wurde durch schwingungselektive Anregung und Abfrage von vibronischen Banden gemessen. Durch kohärente Anregung mehrerer vibronischer Banden wurde ein Schwingungswellenpaket präpariert und sein Abklingen beobachtet. Die dafür eingesetzten abstimmbaren 10 fs-Impulse wurden in einer kombinierten Anordnung aus gechirpten Spiegeln und einem Prismenpaar komprimiert.

Eigene Veröffentlichungen

Die vorliegende Arbeit beruht auf folgenden Veröffentlichungen, die jeweils am Ende eines Kapitels abgedruckt sind:

- I **Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet**
I.Z. Kozma, P. Krok, E. Riedle
J. Opt. Soc. Am. B 22 (2005) 1479
- II **Tunable pulses from below 300 to 970 nm with durations down to 14 fs based on a 2 MHz Yb-doped fiber system**
C. Schriever, S. Lochbrunner, P. Krok, E. Riedle
Opt. Lett. 33 (2008) 192
- III **Excited state dynamics in core substituted naphthalene bisimides (NBI): an important aspect in the design of NBI based optoelectronic switches**
P. Krok, S. Lochbrunner, A. Błaszczuk, C. von Hänisch, M. Mayor, E. Riedle, I. Pugliesi
J. Phys. Chem. A (2008), submitted.
- IV **Ultrafast emission quenching in a perylene bisimide chromophore by electron transfer from its substituent**
P. Krok, I. Z. Kozma, S. Lochbrunner, H. Langhals, R. de Vivie-Riedle, E. Riedle
Manuskript vorbereitet zur Einreichung an J. Phys. Chem. A.
- V **Population and coherence dynamics of vibrationally excited states in perylene dyes in solution**
P. Krok, I. Z. Kozma, S. Lochbrunner, E. Riedle
Manuskript vorbereitet zur Einreichung an J. Chem. Phys.

Inhalt:

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Zugrundeliegende und optimierte experimentelle Methoden der Ultrakurzzeitspektroskopie | 5 |
| 3 | Ultrakurze Lichtimpulse: Gruppengeschwindigkeitsdispersion und Erzeugung bei unterschiedlichen Repetitionsraten..... | 15 |
| 3.1 | Bestimmung und Parametrisierung der Gruppengeschwindigkeitsdispersion in elf verschiedenen Lösungsmitteln..... | 16 |
| 3.2 | Nichtkollineare optisch parametrische Verstärkung mit unterschiedlichen Pumpquellen | 21 |
| 3.2.1 | Pumpen eines NOPA mit 150 fs-Impulsen aus einem 100 kHz-Ti:Saphir-Verstärker | 21 |
| 3.2.2 | NIR-gepumpter NOPA bei MHz-Impulsrepetitionsraten..... | 27 |
| 4 | Photoinduzierte intramolekulare Ladungstransferreaktionen in konjugierten π-Systemen | 31 |
| 4.1 | Am Chromophor substituierte Naphthalin-Derivate | 33 |
| 4.1.1 | Fluoreszenzlöschung aufgrund von Pauli-Blockade | 35 |
| 4.1.2 | Elektrontransfer nach asymmetrischer Konformationsänderung | 37 |
| 4.1.3 | Offene Fragen und Ziele der Funktionalisierung von Naphthalin-Derivaten..... | 48 |
| 4.2 | Terminal substituierte Perylen-Derivate..... | 55 |
| 4.2.1 | Hocheffiziente Fluoreszenzlöschung aufgrund von Ladungstransfer vom Substituenten zum Chromophor | 58 |
| 4.2.2 | Rolle der Orientierungsrelaxation in der Moleküldynamik..... | 64 |
| 4.2.3 | Zeitaufgelöste Fluoreszenzverstärkung in einem NOPA-Aufbau | 66 |
| 4.2.4 | Ladungstransfer im J-57: weiterführende und anwendungsorientierte Aspekte | 70 |
| 5 | Schwingungsumverteilung und Wellenpaketsbewegung in Perylen-Derivaten | 75 |
| 5.1 | Grundlagen zur Schwingungsdynamik..... | 75 |
| 5.2 | Bestimmung der Populationslebensdauer von Schwingungszuständen | 82 |
| 5.3 | Messung der Dephasierung eines Schwingungswellenpakets..... | 84 |
| 5.4 | Quantifizierung der reinen Dephasierung des Wellenpakets | 90 |
| 5.5 | T_2 im Perylen: Ausblick über empfindlichere Messmethoden..... | 91 |
| 6 | Zusammenfassung | 95 |
| 7 | Anhang..... | 99 |
| | Literatur | 107 |
| | Danksagung | 127 |
| | Lebenslauf | 129 |

1 Einleitung

Nahezu täglich erreichen uns Meldungen aus den Medien, die sich mit der Energie- und Umweltproblematik auseinandersetzen. Unsere momentane energiewirtschaftliche Situation und ihre Entwicklung drängen uns dazu, Alternativen zur Energieerzeugung auf der Basis fossiler Brennstoffe sowie der umstrittenen Kernenergie zu finden. Neue Lösungsansätze machen sich die Ressourcen aus den nach unserem zeitlichen Maßstab regenerativen Energie zunutze. Die Anforderungen dabei sind, dauerhaft kostengünstige, effiziente und vor allem umweltfreundliche Technologien zu finden, die Kraft aus Sonne, Wind und Wasser in die für die Zivilisation relevante Form der elektrischen Energie umwandeln. Auf dem immer noch sehr schwach repräsentierten Gebiet der Solarenergie herrscht kontinuierlich großer Forschungsbedarf, da die Herstellung photovoltaischer Module immer noch sehr energieaufwendig und dadurch kostenintensiv ist. Zudem ist die Effizienz von Solarzellen mit wenigen bis wenigen zehn Prozent relativ gering im Vergleich zur Verbrennung fossiler Energieträger, was sie für den industriellen Einsatz unattraktiv macht. In kleinerem Maßstab jedoch gewinnt die Energieerzeugung aus Sonnenlicht an Bedeutung. Im Jahr 2007 gründete das Bundesministerium für Bildung und Forschung eine Initiative zur Weiterentwicklung von Technologien auf dem Gebiet der organischen Photovoltaik. Dieses Forschungsgebiet umfasst das Verständnis der in der Natur ablaufenden Photosyntheseprozesse, die Erprobung und Optimierung neuer organischer optoelektronischer Baumaterialien und ihre vielseitige Anwendung als optoelektronische Bauelemente wie z.B. Solarzellen, aber auch als Dünnschichttransistoren für Displays oder als organische Photodioden. Der Aufwand sowie die Präzision bei der Herstellung solcher molekularelektronischen Bauteile weisen eine deutlich günstigere Bilanz auf als die entsprechenden auf Halbleitermaterialien basierende Komponenten. Diese und weitere vorteilhafte Eigenschaften dieser neuartigen Generation der Plastikelektronik brachten den Forschern Alan Heeger, Alan MacDiarmid und Hideki Shirakawa im Jahr 2000 den Nobelpreis der Chemie ein.

Die Basis für die Herstellung und Optimierung organischer Optoelektronik liefert das Verständnis auf molekularer Ebene ablaufender Prozesse wie Energie und Ladungstransfer. Durch gezielte spektroskopische Untersuchungen auf Echtzeitskala werden Erkenntnisse gewonnen über ihre Dynamik. Die Verfügbarkeit ultrakurzer abstimmbarer Lichtimpulse ermöglicht es, die auf der Zeitskala von wenigen Pikosekunden bis wenigen zehn Femtosekunden ablaufenden Prozesse zeitlich aufzulösen. Dabei variieren die experimentellen Parameter und Strategien je nach Anforderungen des molekularen Systems. Die vorliegende Arbeit stellt erstmalig in großer Bandbreite die Vielseitigkeit experimenteller Konzepte der transienten Ultrakurzzeitspektroskopie vor, die an die jeweilige Fragestellung angepasst werden, um möglichst schnell und effizient an die gewünschte Information zu gelangen. Sie stellt weiterhin die technologischen Aspekte der unterschiedlichen Methoden vor, deren Realisierung teilweise weitreichende Modifikationen der experimentel-

1 Einleitung

len Anlage erfordert. Anschließend werden auf der Basis dieser vielseitigen Konzepte neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Moleküldynamik auf unterschiedlichen Energie- und Zeitskalen vorgestellt und diskutiert. Im Zentrum stehen dabei Moleküle, die auf dieser Forschungsebene als ernsthafte Kandidaten für optoelektronische Bauelemente gelten.

In einem Anreg-Abfrage-Experiment mit ultrakurzen Lichtimpulsen wird mit dem heutigen Stand der Technologie eine zeitliche Auflösung von einigen bis wenigen zehn Femtosekunden erreicht bei Wellenlängen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Für solch kurze Impulsdauern ist jedoch zu beachten, dass die Fehlanpassung der Gruppengeschwindigkeit zwischen Impulsen unterschiedlicher Wellenlängen, insbesondere wenn einer der beiden Impulse im ultravioletten Bereich liegt, bis zu einer Pikosekunde pro durchlaufenen Millimeter in einem dispersiven Medium betragen kann. Die hohe Zeitauflösung geht dadurch verloren. Um die Auswirkung der Dispersion einzuschätzen, werden Berechnungen der Gruppengeschwindigkeit benötigt, wofür aber die genaue Kenntnis des wellenlängenabhängigen Brechungsindex der meisten Medien fehlt. Insbesondere führen in der Literatur vorhandene extrapolierte Daten im UV in der Regel zu großen Fehlern. Hierzu stellt sich die Frage, ob und wie dieser Effekt experimentell quantitativ bestimmt werden kann. Es wird eine Methode vorgestellt, mit der die Gruppengeschwindigkeitsdispersion beliebiger Spektralanteile in unterschiedlichen Medien gemessen werden kann und die in einen bereits bestehenden Aufbau eines Anreg-Abfrage-Experiments integriert werden kann.

Die empfindlichen molekularen Proben können bei der Bestrahlung mit Laserlicht aufgrund der hohen herrschenden Intensität während der Dauer eines ultrakurzen Lichtimpulses zerstört werden. Die dabei entstehenden langlebigen Photoprodukte verfälschen durch ihr akkumulierendes Signal die Messung der eigentlichen Moleküldynamik. Aus diesem Grund muss die Intensität der verwendeten Impulse möglichst gering sein, was jedoch auch eine geringe Stärke der Messsignale zur Folge hat. Aufgrund von Rauschen wird die Messgenauigkeit herabgesenkt, so dass für ein ausreichend gutes Verhältnis von Signal zu Rauschen ein Experiment sehr oft wiederholt werden muss, um das Messsignal durch Akkumulation zu verstärken. Bei niedrigen Wiederholraten und hoher Abtastdichte kann die Gesamtdauer der Messung viele Stunden betragen, so dass sich eventuelle Langzeitänderungen der experimentellen Parameter negativ auf die Messgenauigkeit auswirken und die Gefahr systematischer Fehler ansteigt. In diesem Zusammenhang wird in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob und inwiefern eine Adaption des bereits bestehenden 1 kHz-NOPA (*noncollinearly phase matched optical parametric amplifier*) auf ein hochrepetitives Pumpsystem bei einer Wiederholrate von 250 kHz und einer reduzierten Energie der Eingangsimpulse von 7 μJ bei gleicher Impulsdauer von 150 fs zur Lösung dieses Problems beitragen kann.

Die Abstimmbarkeit optisch parametrischer Verstärker weist im Bereich der Wellenlänge der Pumpimpulse eine Lücke auf. Bei Pumpen mit 800 nm ist dieser Bereich erschwert zugänglich, indem ein Zwischenweißlicht erzeugt und verstärkt wird. Es wäre

deshalb wünschenswert, eine Pumpquelle zu finden, die einen direkten Zugang zu diesem Bereich ermöglicht. Aus diesem Grund wird anhand einer völligen Neukonzeption des NOPA untersucht, inwiefern die Anpassung an eine Pumpquelle bei 1035 nm ultrakurze Impulse im Sichtbaren und Nahinfraroten liefert, die durch weitere Frequenzkonversion auf den UV-Bereich erweitert werden können. Da die Repetitionsrate der vorgeschlagenen Quelle variabel auf bis zu 2 MHz eingestellt werden kann, würden mit einer niedrigen Energie der Ausgangsimpulse äußerst empfindliche Messungen bei einem erweiterten Spektralbereich gegenüber dem bisher verfügbaren möglich.

Die Erforschung photochemischer Reaktionen mit Hilfe der Ultrakurzzeitspektroskopie hat zum Ziel, die zugrundeliegenden molekularen Prozesse zu verstehen und den Einfluss von Modifikationen auf molekularer Ebene zu quantifizieren und zu nutzen, um schließlich den Ablauf einer gewünschten Reaktionen kontrollieren zu können. Auf diese Weise wird die Integration eines einzelnen Moleküls als ein funktionalisiertes Molekül innerhalb eines Komplexes möglich und der Weg zur Entwicklung optoelektronischer Elemente geebnet. Von besonderem Interesse sind daher intramolekulare Ladungstransferreaktionen, da diese das Verständnis des Ladungstransports im Bild der Molekülorbitale fördern.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Molekülklassen diskutiert, bei denen Ladungstransfer unter unterschiedlichen Bedingungen vorkommt. Hierbei wird der Frage nachgegangen, welche Substitutionsschemata und welche substituierenden Gruppen gute Donoreigenschaften besitzen, und wie die zugehörige Ladungstransferdynamik charakterisiert werden kann. Es werden zunächst am Chromophor substituierte Naphthalinbisimid-Derivate untersucht, bei denen Fluoreszenzlöschung beobachtet wird, sobald der Substituent aus einer Thiophenylgruppe besteht. Diese Verbindungen weisen eine komplexe Dynamik der transienten Transmissionsspektren auf. Insbesondere wird in diesem Zusammenhang auf die Eignung der Naphthalinbisimide als Schaltermoleküle eingegangen, bei denen durch Bestrahlung mit Laserlicht ein elektrischer Kontakt zwischen zwei Metallspitzen hergestellt und so ein einzelnes Elektron gewonnen werden könnte.

Die zweite untersuchte Molekülklasse sind terminal an der Imidgruppe substituierte Perylenbisimid-Derivate. Die hocheffiziente Reduktion der Fluoreszenzintensität um drei Größenordnungen wird nur dann beobachtet, wenn eine Aminogruppe am terminalen Stickstoffatom gebunden ist. Auch hier wird eine Antwort auf die Frage nach dem zugrundeliegenden Mechanismus gesucht, der einen offenbar geschlossenen Kreislauf bildet, und inwiefern in diesem Zusammenhang die Perylenbisimide mit ihren guten chemischen und photostabilen Eigenschaften als Lichtsammelkomplexe für organische Solarzellen geeignet sind.

Mit einer Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands von einigen Nanosekunden sowie den gut aufgelösten vibronischen Banden im Absorptions- und Emissionsspektrum sind terminal alkylsubstituierte Perylenbisimide besonders gut geeignet, um das Zusammenspiel von Depopulation und Dekohärenz molekularer Schwingungen in Lösung

1 Einleitung

zu untersuchen. Hierbei stellt sich die Frage nach der Lebensdauer einzelner Schwingungszustände und in welcher Relation die Lebensdauer zur Dephasierung von kohärent angeregten Schwingungen steht. Es gilt, eine jeweils geeignete experimentelle Anordnung zu finden, in der einerseits die Populationslebensdauer von Schwingungszuständen und andererseits die Dephasierungszeit von Schwingungswellenpaketen in einem Perylenmolekül in Lösung bestimmt werden können. Durch den direkten Vergleich der beiden Zeiten kann der Einfluss der reinen Dephasierung molekularer Schwingungen quantifiziert werden.

2 Zugrundeliegende und optimierte experimentelle Methoden der Ultrakurzzeitspektroskopie

Die Untersuchung molekularer Dynamik auf der Zeitskala von Pikosekunden bis hinunter zu wenigen zehn Femtosekunden stellt unterschiedliche Anforderungen an den experimentellen Aufbau. Je nachdem, ob spektrale Selektivität oder höchste zeitliche Auflösung im Vordergrund stehen, werden in dieser Arbeit unterschiedliche konzeptionelle Ansätze verfolgt. Die Anpassung der experimentellen Strategie an die Fragestellung erhöht bzw. reduziert den experimentellen Aufwand zugunsten einer schnellen und präzisen Erkenntnisgewinnung. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Ansätze vorgestellt, die die Basis aller in dieser Arbeit zusammengetragenen Messergebnisse bilden. Weiterhin liegt der Fokus auf den einzelnen Bereichen der maßgeschneiderten Impulserzeugung.

Das Anreg-Abfrage-Experiment

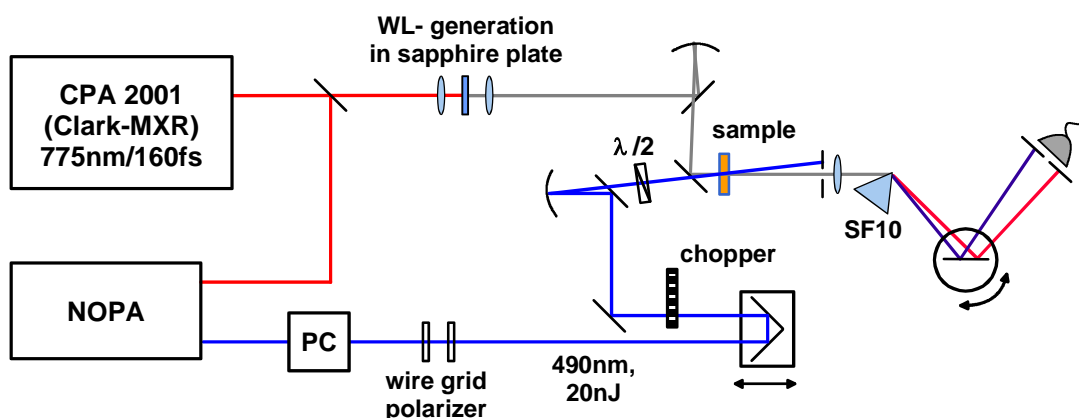


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Anreg-Abfrage-Experiments mit abstimmbaren Anregimpulsen und Weißlichtabfrage. Der im Prismenkompressor (PC) komprimierte Anregimpuls wird gegenüber dem im Saphirkristall erzeugten Weißlichtimpuls verzögert, der transmittierte Abfrageimpuls wird anhand eines Dispersionsprismas spektral aufgespalten. Jeder zweite Anregimpuls wird ausgeblendet. Die Drahtgitterpolarisatoren (*wire grid polarizer*) dienen zur Abschwächung des Anregimpulses.

Die Dynamik eines molekularen Prozesses spiegelt sich in der veränderten Transmission nach resonanter Anregung des Probemoleküls wieder. Mit Hilfe optischer Lichtimpulse können Übergänge zwischen unterschiedlichen elektronischen Niveaus sowie deren Unterniveaus angesprochen und erforscht werden. Für ersten Eindruck von der energetischen Verteilung der Zustände werden die Moleküle zunächst mittels stationärer Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert. Durch Anregung mit einem auf die jeweilige Absorptionsbande abestimmten Impuls und zeitlich verzögerte Abfrage kann Moleküldynamik zeitlich aufgelöst werden. Die transmittierte Intensität des Abfrageimpulses wird

2 Experimentelle Methoden

hinter der Probe detektiert (Abbildung 2.1). Für eine Information über einen breiten Spektralbereich kommen Weißlichtimpulse als Abfrage zum Einsatz. In einem Saphir-Kristall erzeugtes Weißlicht hat typischerweise eine Spannweite zwischen 450 und 720 nm. Für die Abfrage im ultravioletten Bereich liefert ein Weißlicht aus einem Kalziumfluoridkristall (CaF_2) deutlich breitere Spektren mit Photonen bis unter 320 nm. Der Abfrageimpuls wird in einem Prisma oder einem Spektrographen aufgespalten, so dass transiente Spektren aufgezeichnet werden können. Die unterschiedliche Ankunftszeit der einzelnen Spektralkomponenten am Probenort aufgrund der Dispersion im Weißlicht, dem sogenannten *Chirp*, wird durch simultanes Verändern der Verzögerung zwischen Anreg- und Abfrageimpuls und Selektion der Spektralkomponente korrigiert [1, 2].

Für die Dynamik einer bestimmten Spektralkomponente wird eine Zeitspur bei einer festen Wellenlänge aufgezeichnet, indem der Abfrageimpuls in einem Monochromator spektral aufgespalten wird. Bei dieser Art der Abfrage kommt es jedoch aufgrund nichtlinearer Effekte in der Probenlösung zu kohärenten Artefakten, die ein Störsignal innerhalb der ersten 100 bis 200 fs verursachen [3, 4] und eine schnelle Dynamik innerhalb dieser Zeit verbergen. Die Störung durch kohärente Artefakte wird vermieden, indem anstatt nur einer Spektralkomponente des Abfrageimpulses sein gesamtes Spektrum detektiert wird. Dadurch mitteln sich die erwähnten nichtlinearen Effekte weitgehend heraus. Für höchste Zeitauflösung sind in einem Zweifarbenexperiment sowohl der Anreg- als auch der Abfrageimpuls auf die Molekülbanden bzw. ihre Einzelbereiche spektral abgestimmt. Die spektrale Position und Breite der Impulse richten sich dabei nach der Fragestellung. Beispielsweise können so gezielt vibronische Banden eines Moleküls in Lösung angesteuert und ihre Dynamik erforscht werden. Für eine spektral selektive Anregung und Abfrage werden Impulse von einigen bis wenigen zehn Nanometern Breite verwendet. Die zeitliche Auflösung im Experiment ist dann durch ihr Zeit-Bandbreite-Produkt gegeben (s. Kapitel 3.2). Zur Auflösung von Dynamik mit einigen fs bzw. für eine kohärente Anregung mehrerer vibronischer Banden werden breitbandige bis ultrabreitbandige Impulse verwendet. Die Realisierung solcher maßgeschneiderten Impulse sowie ihre Charakterisierung wird im nachfolgenden Unterkapitel behandelt.

Lichtstabile Moleküle, die keine langlebigen Photoprodukte bilden und somit keinen stetigen Austausch des Probenvolumens erfordern, können in einer Quarzglas-Standküvette (Hellma) untersucht werden. Für Ultrakurzzeitexperimente beträgt die Schichtdicke von Standküvetten typischerweise 1 mm. Dabei ist zu beachten, dass die Gruppengeschwindigkeitsdispersion bei Impulsen unterschiedlicher Wellenlänge in der Probenschicht sowie in den Küvettenfenstern zu einer Verschlechterung der zeitlichen Auflösung führt (s. Veröffentlichung im Anschluss Kapitel 3 [I]). Um dies zu vermeiden, kommen Durchflussküvetten mit einer bis zu 120 μm dünnen Probenschicht und 200 μm dünnen Quarzglasfenstern zum Einsatz. In einem Freistrahlexperiment sind noch dünnere Schichtdicken möglich, zusätzlich entfällt der Einfluss der Küvettenfenster.

Die Probenlösung sollte eine den experimentellen Gegebenheiten angepasste Konzentration haben, damit ein genügend großes Signal detektiert werden kann, ohne dass Sättigungseffekte die Dynamik verfälschen. Hierbei spielen die Impulsenergie und der Fokusbereich der Anreg- und Abfrageimpulse am Ort der Probe eine wichtige Rolle. Typischerweise liegt die Impulsenergie der Anregimpulse bei einigen zehn Nanojoule und der Fokusbereich ist mit etwa 100 bis 200 μm etwas größer als der Durchmesser des Abfrageimpulses. Somit wird sichergestellt, dass der Abfragestrahl ein angeregtes Probenvolumen ausleuchtet. Die Rayleighlängen der Bündel liegen im Bereich von einem bis wenigen Zentimetern, so dass die Phasenfronten von Anreg- und Abfrageimpuls am Ort der Probe innerhalb eines Bündels jeweils parallel sind und aufgrund des Kreuzungswinkels der Bündel an jedem Ort unter einem festen Winkel aufeinandertreffen.

Nach Erfassen der Intensitäten des Abfragestrahls hinter der Probe Sig^* und Sig mit und ohne Anregimpuls sowie eines vor der Probe abgezweigten kleinen Anteils des Abfragestrahls Ref wird das Verhältnis der Transmission mit und ohne Anregung berechnet:

$$\frac{T}{T_0} = \frac{Sig^*}{Ref^*} \bigg/ \frac{Sig}{Ref} \quad (2.1)$$

Der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient α im Lambert-Beer-Gesetz entspricht der optischen Dichte $OD = \epsilon \cdot c \cdot d$ einer molekularen Lösung

$$T = T_0 \cdot 10^{-OD}, \quad (2.2)$$

wobei ϵ der Extinktionskoeffizient ist, c die Konzentration der Probenlösung und d die Schichtdicke. Aus dem Transmissionsverhältnis errechnet sich die Änderung der optischen Dichte zu

$$\Delta OD = -\log\left(\frac{T}{T_0} - 1\right). \quad (2.3)$$

In der vorliegenden Arbeit wird dort, wo der positiven Charakter eines Signals hervorgehoben werden soll, das Transmissionsverhältnis beziehungsweise die Transmissionsänderung $\Delta T = T/T_0 - 1$ statt der optischen Dichte graphisch aufgetragen. Eine positive Transmissionsänderung bedeutet demnach eine Abnahme der optischen Dichte, was zum Beispiel durch einen Signalbeitrag aus dem Ausbleichen der Grundzustandsabsorption oder aus der stimulierten Emission zustande kommt. Eine negative Transmissionsänderung bedeutet hingegen eine ansteigende optische Dichte durch Absorption in höherenergetische Zustände in der angeregten Probe bzw. durch die Absorption eines Photoprodukts.

2 Experimentelle Methoden

Erzeugung abstimmbarer ultrakurzer Lichtimpulse

Sämtliche in den Anreg-Abfrage-Experimenten im Rahmen dieser Arbeit verwendeten abstimmbaren Impulse wurden in einem nichtkollinear gepumpten optisch parametrischen Verstärkungsprozess (NOPA) erzeugt [5, 6, 7, 8, 9, 10]. Je nach Anforderung wird der NOPA so betrieben bzw. verändert, dass Impulse von stark variierender spektraler Breite erzeugt werden. Für Impulse mit einer Fourierbegrenzung von 30 bis 50 fs ist die Gruppengeschwindigkeitsdispersion im Seed-Weißlicht groß genug, so dass nur ein begrenzter Spektralanteil zeitlich mit dem blauen NOPA-Pumpimpuls im Verstärkerkristall (BBO) überlappt. Zusätzlich bewirkt eine bewusste Dejustage des Nichtkollinearitätswinkels eine Einschränkung des verstärkten Spektrums, da die Anpassung der Gruppengeschwindigkeit zwischen dem sichtbaren Seed, dem blauen Pump und dem nahinfraroten Idler nicht mehr für alle überlappenden Spektralanteile gegeben ist.

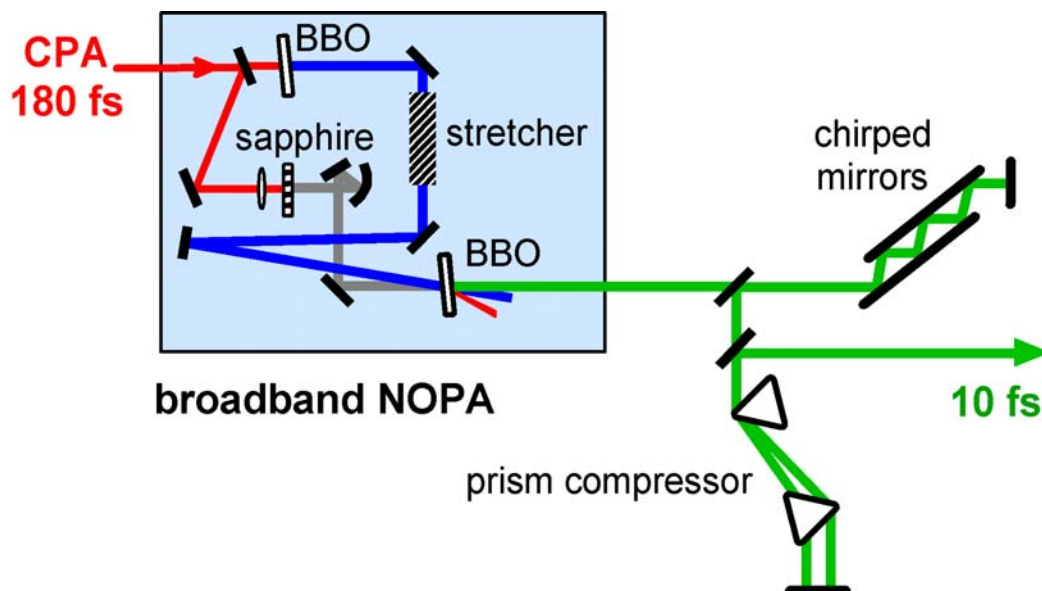


Abbildung. 2.2: Modifizierter NOPA zur Verstärkung ultrabreitbandiger Impulse. Für Details siehe Text.

Extrem breitbandige Verstärkung wird erreicht, indem die Dispersion des Weißlichts auf ein Minimum reduziert wird [11] und gleichzeitig der genügend breitbandige blaue Pumpimpuls [12] mit Hilfe von Quarzglassubstraten zeitlich gestreckt wird (Abbildung 2.2). Die Substrate werden unter dem Brewster-Winkel gehalten, um eventuelle Polarisationsfehler zu vermeiden. Die Weißlichtdispersion wird minimiert, indem die Fokussierung und Strahlführung ausschließlich über reflektive Optik erfolgt. Auf diese Weise kann nahezu das gesamte sichtbare Weißlichtspektrum aus dem Saphir-Kristall im BBO verstärkt werden. Die Abstimbarkeit ist jedoch weiterhin gegeben durch die Verzögerung der blauen Pumpimpulse gegenüber den weißen Seedimpulsen.

Die spektrale Phase der aus dem NOPA ausgehenden Impulse ist identisch mit der spektralen Phase der Weißlichtimpulse [13]. Sie resultiert aus der linearen Dispersion in den optischen Elementen im Strahlengang, wobei der Saphir-Kristall selbst einen großen Beitrag liefert. Somit wird die Phase der abstimmbaren NOPA-Impulse dominiert von Dispersion zweiter Ordnung (quadratische Phase = lineare Dispersion) mit geringen Beiträgen von Dispersion dritter (kubische Phase) und höherer Ordnung [14, 15, 16]. Für nahezu bandbreitenbegrenzte Impulse genügt im Fall der spektral ultrabreiten Impulse ein Prismenpaar nicht aus, um die Phase zu kompensieren. Hierfür werden die Impulse in einer kombinierten Anordnung aus einem Prismenkompressor von 10 bis 29 cm Länge und einem Paar speziell angepasster gechirpter Spiegel [17, 18] im Abstand weniger Millimeter zueinander komprimiert (s. Abbildung 2.2).

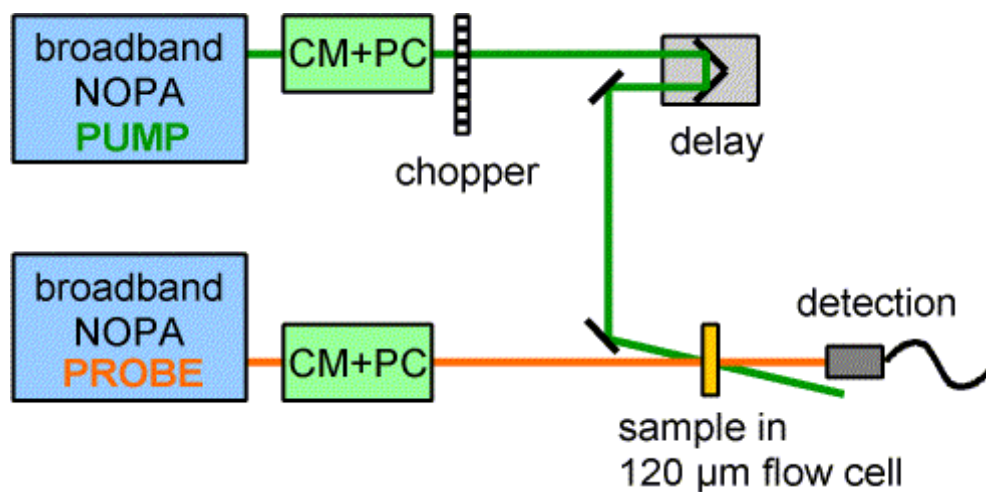


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines Anreg-Abfrage-Experiments mit zwei ultrabreitbandig verstärkenden NOPAs und der dazugehörigen Phasenkompensation mit gechirpten Spiegeln und Prismenkompressor (CM + PC).

Die Quarzglasprismen sind für einen Strahleneinfall unter dem Brewster-Winkel geschnitten und kompensieren den größten Anteil der quadratischen Phase. Die gechirpten Spiegel kompensieren die Phase höherer Ordnung und sind ebenfalls für einen Strahleneinfall unter dem Brewster-Winkel bezüglich des Beschichtungsmaterials entworfen [13]. In dieser Geometrie wird Interferenz zwischen an der Oberfläche und tiefer im Beschichtungsmaterial reflektiertem Licht vermieden, was bei senkrechtem Einfall zu Oszillationen in der spektralen Phase führen würde. Die resultierenden Impulsdauern der ultrabreitbandig verstärkten abstimmbaren Impulse betragen 8 bis 15 fs [13]. Die Charakterisierung der Impulsdauer erfolgt mittels dispersionsfreier Autokorrelation [19] und erlaubt die gleichzeitige Optimierung der Kompression. Die Impulslänge wird am Ort der Probe optimiert, um die Dispersion auf dem Weg vom NOPA zum Experiment in Luft sowie in den optischen Komponenten im Strahlengang wie z.B. den Küvettenfenstern zu kompensieren. Die tatsächliche zeitliche Auflösung im Experiment wird anhand einer Kreuzkorrelationsmessung bestimmt, wobei die Dauer des Summenfrequenzsignals aus den Anreg- und

2 Experimentelle Methoden

Abfrageimpulsen gemessen wird. Die spektrale Phase kann in einem Aufbau mit ZAP-SPIDER (*zero-additional-phase spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction*) [20, 21, 22, 23] bestimmt werden.

In Abbildung 2.3 ist ein Anreg-Abfrage-Experiment mit zwei ultrabreitbandigen NOPAs skizziert. Beide Impulse werden jeweils in einer kombinierten Anordnung aus geschichteten Spiegeln und einem Prismenkompressor (CM + PC) komprimiert und mit Hilfe einer linearen Verschiebeeinheit relativ zu einander verzögert.

Für die Erzeugung von Impulsen im UV werden die im sichtbaren abstimmbaren Impulse eines NOPA in einem dünnen BBO-Kristall frequenzverdoppelt. So können Impulse im Bereich zwischen 230 und 375 nm generiert werden. Der experimentelle Bereich kann zusätzlich durch Summen- und Differenzfrequenzmischen der NOPA-Ausgangsimpulse mit dem fundamentalen Licht bei 800 nm sowie mit weiteren abstimmbaren NOPA-Impulsen erweitert werden [24, 25].

Einfluss der numerischen Apertur auf die spektrale Verbreiterung im Saphir-Kristall

Die Abstimmbarkeit eines NOPA hängt unter anderem von der Verfügbarkeit der Seed (Saat)-Photonen ab. Das hierfür verwendete Weißlicht wird typischerweise in einem Saphir-Kristall erzeugt, da dieser ein relativ wenig strukturiertes und zeitlich stabiles Spektrum liefert. Außerdem weist Saphir eine hohe Zerstörschwelle auf, so dass das Material bei den einfallenden Impulsenergien von etwa 1 bis 2 μJ statisch gehalten werden kann. Bei einem CaF_2 -Kristall, der ein im UV breiteres Spektrum liefert, ist das nicht möglich. Bei höheren Energien, längeren Impulsen und höheren Impulsrepetitionen muss jedoch auch der Saphirkristall rotiert bzw. verschoben werden, um seine Zerstörung zu verhindern, wie es zum Beispiel beim Betrieb des IMPULSE-NOPA [II] der Fall ist. Innerhalb kürzester Zeit treten Schäden auf, und die Weißlichterzeugung bricht zusammen. Die spektrale Breite, die Schwelle für die Ausbildung eines Einzelfilaments sowie die Zerstörschwelle des Materials hängen von der Intensität der einfallenden Impulse ab.

Der Einfluss der Impulsenergie und der numerischen Apertur (NA) auf die spektrale Verbreiterung, die Schwelle für die Weißlichterzeugung und die Zerstörschwelle in Quarzglas wurden in [26] ausführlich untersucht. Oberhalb eines Werts von 0.25 für die NA wurde keine Superkontinuumserzeugung beobachtet. Für $0.1 > \text{NA} > 0.05$ wurde Superkontinuumserzeugung beobachtet, jedoch liegt die hierfür benötigte Impulsenergie nahe an der Zerstörschwelle des Materials. Für $\text{NA} < 0.05$ ist es ebenfalls möglich, das Material zu beschädigen, jedoch erst ab einer Energie, die weit oberhalb der Schwellenergie für die Kontinuumsgeneration liegt.

In einem NOPA [6, 7] werden Pulse der Zentralwellenlänge 800 nm und mit 150 fs Dauer auf ein Saphir-Substrat der Dicke von 3 mm fokussiert. Die Brennweite der Fokussierlinse beträgt üblicherweise 30 mm. Mit Hilfe einer Irisblende kann die Größe des

Bündeldurchmessers vor der Linse eingestellt werden. Der optimale Wert für die Weißlichterzeugung liegt bei etwa 1.5 mm. Die NA beträgt allgemein

$$NA = n \cdot \sin \frac{\alpha}{2}. \quad (2.4)$$

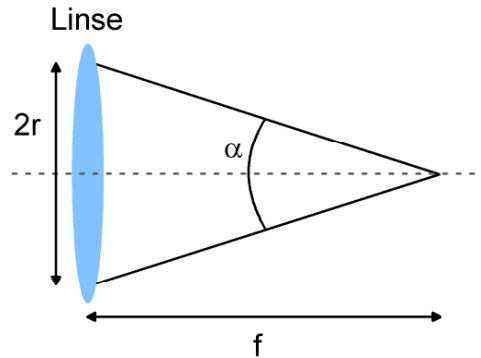


Abbildung 2.4: Zur Berechnung der Numerische Apertur

Mit einem Brechungsindex von $n = 1$ in Luft lässt sich die Formel mit den in Abbildung 2.4 skizzierten Größen schreiben als

$$NA = \sin \left(\arctan \frac{r}{f} \right). \quad (2.5)$$

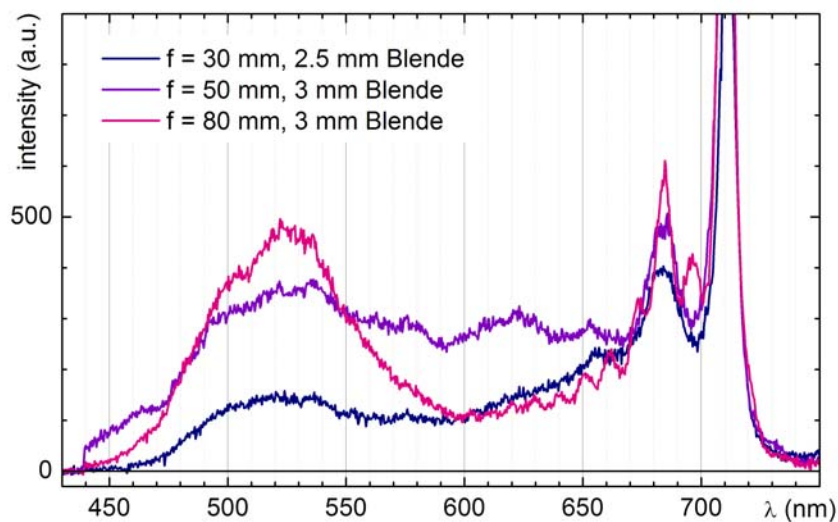


Abbildung 2.5: Weißlichtspektrern, die unter Verwendung von Linsen mit den Brennweiten 30, 50 und 80 mm und den zugehörigen optimierten Blendeneinstellungen in einem 3 mm dicken Saphirkristall generiert wurden (VIS-NIR-Spektrometer).

In einem NOPA mit mit $f = 30$ mm und $2r = 1.5$ mm ist $NA = 0.025$. Unter Verwendung einer Irisblende ist das Intensitätsprofil des einfallenden Lichtstrahls jedoch nicht Gauß-

2 Experimentelle Methoden

förmig. Ein Zusammenhang zwischen dem Intensitätsprofil und der spektralen Verbreiterung ist jedoch denkbar und wurde bestätigt, indem Linsen mit den Brennweiten $f = 30, 50$ und 80 mm zur Kontinuumserzeugung getestet wurden. Zusätzlich wurde der Bündeldurchmesser des Eingangsstrahls mit Hilfe einer Irisblende reguliert sowie über einen variablen Graufilter die eingekoppelte Impulsenergie von $2 \mu\text{J}$ feinabgestimmt.

Abbildung 2.5 zeigt Weißlichtspektren, die mit Hilfe eines VIS-NIR fasergekoppelten Spektrometers (Ocean Optics USB2000, Seriennummer: USB2E4655, $440 - 1100$ nm) bei unterschiedlichen Brennweiten der Fokussierlinsen vor dem Saphirkristall aufgenommen wurden. Mit der jeweiligen Blendeneinstellung ergeben sich Werte der NA für die jeweilige Linse von 0.042 für $f = 30$ mm, 0.030 für $f = 50$ mm und 0.019 für $f = 80$ mm. Der Fokus des einfallenden Bündels lag am Anfang des 3 mm dicken Saphir-Mediums, um den Bereich der Wechselwirkung möglichst lang zu machen und dadurch ein möglichst breites Spektrum zu erzeugen. Aus Abbildung 2.5 wird deutlich, dass das breiteste Weißlichtspektrum mit einer Linse der Brennweite von 50 mm erzeugt wird. Während das Spektrum der 30 mm-Fokussierung bei 460 nm einbricht, reicht das Spektrum der 50 mm-Fokussierung deutlich über den Messbereich des VIS-NIR-Spektrometers hinaus.

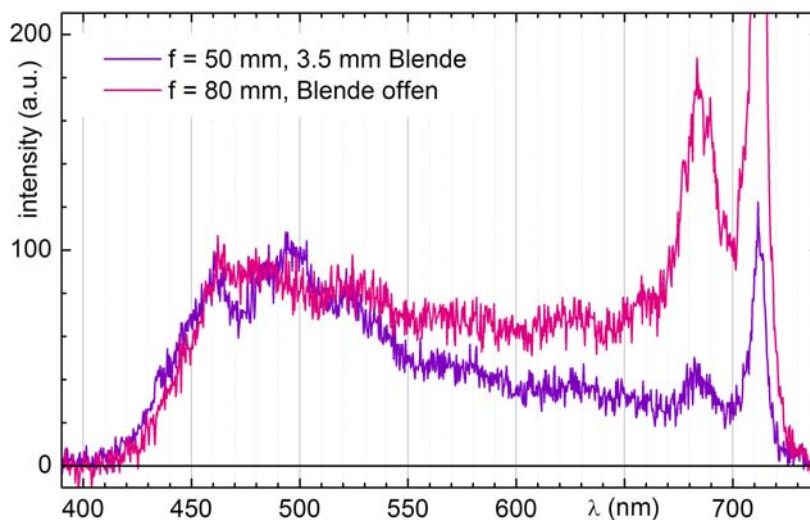


Abbildung 2.6: Weißlichtspektren, die unter Verwendung von Linsen mit den Brennweiten 50 und 80 mm und den zugehörigen optimierten Blendeneinstellungen in einem 3 mm dicken Saphirkristall generiert wurden (UV-VIS-Spektrometer).

Abbildung 2.6 zeigt Spektren, die mit einem UV-VIS-Spektrometer (Ocean Optics USB2000, Seriennummer: USB2E7119, $200 - 850$ nm) aufgenommen wurden bei den Werten von $NA = 0.035$ für $f = 50$ mm und $NA = 0.037$ für $f = 80$ mm und einem Bündeldurchmesser von 6 mm. Aufgrund der sehr ähnlichen Werte für die numerische Apertur haben die Spektren eine sehr ähnliche Breite mit einer Tendenz zum Blauen bei der kleineren NA. Das Spektrum, das mit einer Linse der Brennweite 50 mm erzeugt wurde, reicht um etwa 10 nm weiter in den blauen Bereich als das, das mit der 80 mm-Linse er-

zeugt wurde. Es konnte Weißlicht bis zu 420 nm nachgewiesen werden, was deutlich weiter ins Blaue hineinreicht bei Verwendung einer 30 mm-Linse.

Bei offener Blende beträgt der Bündeldurchmesser etwa 6 mm und das Intensitätsprofil ist einer Gaußform am nächsten. Die Verbreiterung unterscheidet sich bei einer nur geringfügig größeren NA jedoch sehr wenig. Auch hier bestätigt sich die Vermutung, dass sich das Gaußförmige Strahlprofil günstig auf die spektrale Verbreiterung ins Blaue auswirkt. Für einen platzsparenden experimentellen Aufbau ist demnach die Linse mit $f = 50$ mm eine gute Wahl. Zusätzlich kann der einfallende Strahl mit Hilfe eines variablen Graufilters und einer Irisblende nachreguliert werden. Der optimale Wert für die NA von 0.035 [II, 26] ist auch hier bestätigt. Für den Betrieb eines NOPA bedeutet dies, dass für Impulse bei 450 nm genügend Seed-Photonen zur Verfügung stehen und die Spezifikationsgrenze von 460 nm auf 450 nm erweitert werden kann.

3 Ultrakurze Lichtimpulse: Gruppengeschwindigkeitsdispersion und Erzeugung bei unterschiedlichen Repetitionsraten

Die in Kapitel 2 beschriebenen experimentellen Konzepte zur Ultrakurzzeitspektroskopie stellen Standardmethoden dar, wie sie in einer stetig wachsenden Zahl von Physiklaboren zur Verfügung stehen. Beim Arbeiten mit ultrakurzen Lichtimpulsen sind durch die Materialeigenschaften der im Experiment verwendeten Proben und optischen Komponenten Grenzen gegeben. Ein wichtiger Aspekt in der Frage der zeitlichen Auflösung des Experiments ist die Dispersion, also die frequenzabhängige Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle. Bei Anwendung extrem breitbandiger Lichtimpulse oder Impulse mit deutlich unterschiedlichen Zentralwellenlängen, insbesondere wenn einer der beiden Impulse im Ultravioletten liegt, müssen Vorkehrungen getroffen werden, um Dispersion möglichst zu vermeiden. Im folgenden wird eine neue Methode vorgestellt, mit der man die Dispersion verschiedener im Experiment verwendeter Materialien quantifizieren kann.

Ein weiterer Aspekt sind unerwünschte nichtlineare Effekte, die bei der Wechselwirkung des Probenmaterials mit Licht hoher Intensität auftreten können, wie z.B. die Mehrphotonenabsorption. Häufig sind damit irreversible Prozesse verbunden, die eine Degradation der spektroskopisch untersuchten Probe über die Zeit bewirken. Bei Verwendung von Licht geringer Intensität sind die gemessenen Signale gleichzeitig sehr schwach. Da ihre Auswertung auf statistischen Verfahren beruht, wird die Messung häufig wiederholt, um die Genauigkeit der Daten zu erhöhen. Die Dauer der Datenerfassung und somit das Risiko eines systematischen Fehlers hängen nicht zuletzt von der Wiederholrate der Einzelmessungen ab. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die vorhandenen experimentellen Aufbauten weiterentwickelt und auf Systeme mit hohen Repetitionsraten angepasst. Insbesondere werden in diesem Kapitel zwei neue Varianten des nichtkollinear gepumpten optischen parametrischen Verstärkers (NOPA) vorgestellt. Die erste wird von einem 100-250 kHz Ti:Saphir (Ti:Sa) regenerativem Verstärker mit Impulsen bei 800 nm von 150 fs Dauer und einer Energie von 7 μJ gepumpt betrieben. Die zweite NOPA-Variante wird von Impulsen bei 1035 nm mit 10 μJ Energie und einer 250 fs Dauer aus einem 2 MHz Faserlaser gepumpt. Die Pumpenergie von 200 μJ eines ursprünglich entwickelten Systems für einen 1 kHz Ti:Sa-Verstärker bei 775 nm ist vergleichsweise hoch.

3.1 Bestimmung und Parametrisierung der Gruppengeschwindigkeitsdispersion in elf verschiedenen Lösungsmitteln

Die Quantifizierung der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD, *group velocity dispersion*) in einem Medium setzt die genaue Kenntnis der wellenlängenabhängigen Brechzahl voraus. Die Dispersion macht sich umso stärker bemerkbar, je näher sich die im Experiment verwendeten Impulswellenlängen an der Absorptionslinie des dispersiven Mediums befinden. Durch die Wahl von reflektiver anstatt transmittiver Optik in der Strahlführung kann die GVD der Impulse minimiert werden, zusätzlich kann in einem Kompressor (Kapitel 2) der Einfluss der Dispersion in der Strahlführung kompensiert werden, so dass die Impulse am Ort der Probe am kürzesten sind. Die Dispersion im Probenvolumen selbst kann auf diese Weise jedoch nicht korrigiert werden.

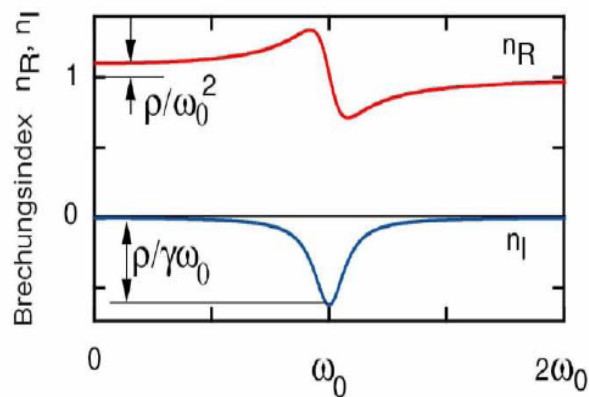


Abb. 3.1: Realteil $n_R = n$ und negativer Imaginärteil $n_I = -k$ des komplexen Brechungsindex n^* in Abhängigkeit von der Frequenz $\omega = 2\pi c/\lambda$.

In der Spektroskopie werden Proben häufig in gelöster Form untersucht. Liegt die im Experiment verwendete Wellenlänge eines oder beider Lichtimpulse im kurzwelligen Bereich (blau oder UV), wo viele der untersuchten Moleküle ihre Absorptionsbanden besitzen, ist sie meistens auch sehr nahe an der Absorptionsbande des verwendeten Lösungsmittels. Dort macht sich die GVD stark bemerkbar und wirkt sich auf zwei Arten auf die zeitliche Auflösung im Experiment aus. Zum einen werden die Spektralanteile innerhalb eines Impulses gegeneinander verzögert, so dass der Impuls zeitlich verlängert wird. Dies macht jedoch einen geringen Anteil aus, da die Spektralkomponenten innerhalb eines Impulses eine sehr ähnliche Dispersion erfahren. Weitaus gravierender wirkt sich die deutlich unterschiedliche Dispersion der Anreg- und Abfrageimpulse aus, deren Spektren sich um viele Hundert Nanometer unterscheiden können. Die Impulse laufen dann unterschiedlich schnell durch das Probenvolumen, so dass der Zeitpunkt, an dem sie sich überschneiden, ausgeschmiert und die zeitliche Auflösung im Experiment dadurch verschlechtert wird.

Abbildung. 3.1 veranschaulicht den Zusammenhang des Real- und des Imaginärteils des komplexen Brechungsindex

$$n^*(\lambda) = n(\lambda) + i \cdot k(\lambda) \quad (3.1)$$

in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi c/\lambda$. ω_0 ist die Resonanzfrequenz. Der Realteil $n(\lambda)$ ist der reelle Brechungsindex, und der Imaginärteil $k(\lambda)$ geht über den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$

$$\alpha(\lambda) = -\frac{2h \cdot k(\lambda)}{\lambda} \quad (3.2)$$

in das Lambert-Beer-Gesetz $I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot z)$ ein. In der Nähe der Resonanzfrequenz ist der reelle Brechungsindex stark frequenz- bzw. wellenlängenabhängig. Daraus resultiert eine starke Wellenlängenabhängigkeit des Gruppenindex

$$n_{gr} = n(\lambda) - \lambda \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \quad (3.3)$$

und eine hohe Dispersion im besagten Spektralbereich. Ein breitbandiger Impuls läuft dadurch zeitlich auseinander, Impulse mit unterschiedlichen Wellenlängen laufen unterschiedlich schnell durch das Medium. Im letzteren Fall spricht man von der Gruppengeschwindigkeitsfehlanspassung (GVM, *group velocity mismatch*).

Damit die Anreg- und Abfrageimpulse nicht in einen Bereich hoher Dispersion fallen, ist für die Wahl des Lösungsmittels wichtig, dass dessen Absorptionsbande möglichst weit entfernt ist von den Absorptionsbanden der untersuchten Probe. In der Realität ist es jedoch häufig schwierig, diese Bedingung zu erfüllen, da die Löslichkeit der chemischen Probe die Wahl des Lösungsmittels häufig begrenzt. Um den Einfluss der Dispersion möglichst zu minimieren, wird die Dispersion in der Lösung minimiert, indem die Schichtdicke möglichst gering gewählt wird. Sie liegt typischerweise in der Größenordnung einiger zehn μm .

Für eine Abschätzung der maximal zulässigen Schichtdicke ist es notwendig, anhand von theoretischen Daten für den Brechungsindex die GVM aus der Differenz der inversen Gruppengeschwindigkeiten der beiden im Experiment verwendeten Lichtimpulse auszurechnen. Die Gruppengeschwindigkeit hängt von der Wellenlänge ab:

$$v_{gr}(\lambda) = \frac{c}{n(\lambda) - \lambda \frac{dn(\lambda)}{d\lambda}} \quad (3.4)$$

3 Ultrakurze Lichtimpulse

Für die Berechnung fehlt in den meisten Fällen jedoch die Kenntnis des wellenlängenabhängigen reellen Brechungsindex $n(\lambda)$. Er kann im sichtbaren Spektralbereich relativ einfach experimentell bestimmt werden, wie zum Beispiel mit Hilfe des Abbe-Refraktometers, welches auf der Messung des Grenzwinkels der Totalreflexion an der Grenzfläche eines Glassubstrats zu einer Flüssigkeit beruht. Eine Methode, die GVM direkt zu messen und daraus mit Hilfe eines bekannten Werts bei einer Referenzwellenlänge den Brechungsindex zu bestimmen, wird in der eigenen Publikation [I] vorgestellt, die im Anschluss an dieses Unterkapitel zu finden ist.

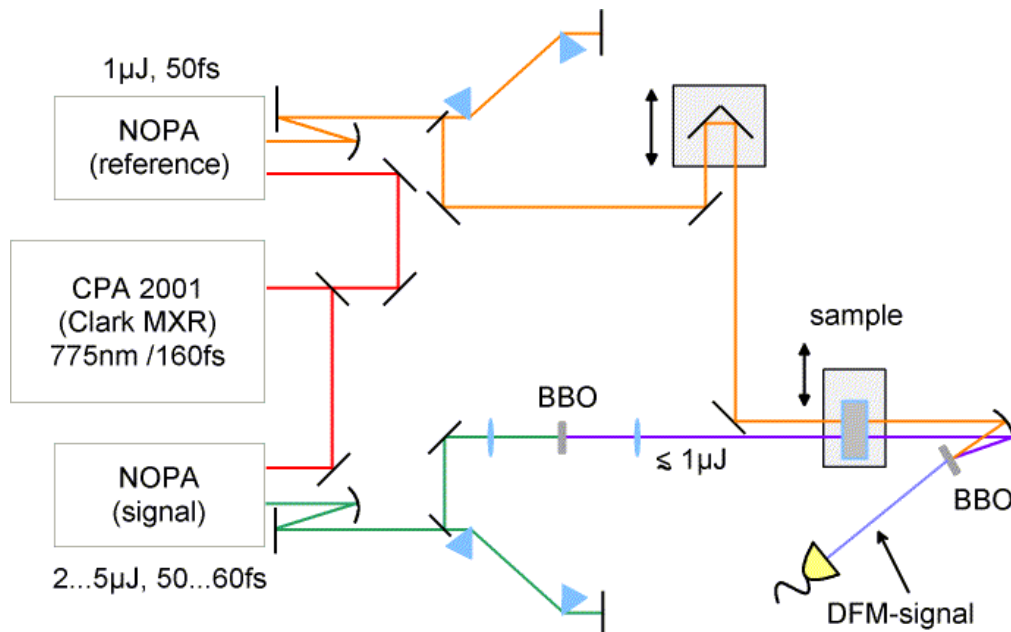


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau zur Messung der Gruppengeschwindigkeitsdispersion in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Der sichtbare und der UV-Impuls werden gegeneinander verzögert. Die Impulse durchlaufen parallel eine herausnehmbare Lösungsmittelprobe, die durch eine leere Küvette ersetzt werden kann. Das Differenzfrequenzsignal wird in Abhängigkeit der Impulsverzögerung gemessen.

Der Aufbau zur Messung der GVM ist in Abbildung 3.2 abgebildet. Er lässt sich relativ einfach in einem bereits bestehenden spektroskopischen Aufbau implementieren und beruht auf der Messung der Differenz der optischen Weglängen zweier elektromagnetischer Wellen unterschiedlicher Wellenlängen [27]. Ein sichtbarer und ein UV-Impuls durchlaufen parallel eine Quarzglasküvette, die einmal leer ist und einmal mit dem zu vermessenden Lösungsmittel gefüllt ist. Der aufgrund der Dispersion im Lösungsmittel induzierte optische Weglängenunterschied wird mit Hilfe eines motorisierten Linearverschiebers ausgeglichen, und das Frequenzmischsignal [24, 25] der beiden Impulse in einem BBO-Kristall mit und ohne Lösungsmittel in der Küvette detektiert (s. Beispiel in Abbildung 3.3). Aus dem Weglängenunterschied wird die zeitliche Differenz berechnet.

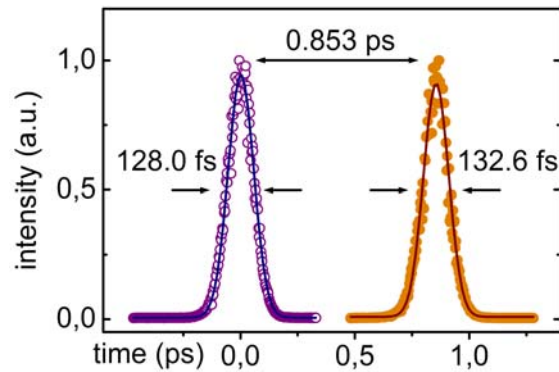


Abbildung 3.3: Beispiel für Differenzfrequenzsignale ohne (violett) und mit (orange) Lösungsmittel in der Küvette. In diesem Fall kommt das zweite Signal 0.853 ps später am Detektor an.

Der zeitliche Unterschied der Detektion entspricht der GVM, die durch das Lösungsmittel verursacht wird. Die Quarzglasküvette liefert keinen Beitrag zur gemessenen Verzögerung. Die Methode ist anwendbar auf alle dispersiven Materialien. Sie ist außerdem unabhängig von der Temperatur, welche jedoch bei der Berechnung des Brechungsindex aus den experimentell gewonnenen Daten angegeben werden sollte.

Abbildung 3.4 zeigt Messdaten für elf verschiedene Lösungsmittel, die mit Hilfe von bekannten empirischen Modellen wie der Cauchy- oder der Sellmeier-Formel für den Brechungsindex parametrisiert wurden (für Details siehe Veröffentlichung [I]). Beim Vergleich der Messdaten mit Literaturwerten zeigt sich, dass die Extrapolation von Brechungsindexkurven, die auf Messdaten im sichtbaren Bereich basieren, in den UV-Bereich im allgemeinen zu schwerwiegenden Fehlern führt, da die meisten existierenden Modelle einen deutlich zu kleinen Brechungsindex in diesem Bereich vorhersagen (vgl. Fig. 2 in [I]). Weiterhin erlaubt die direkte Messung der GVM das Auslesen des gesuchten Werts für zwei beliebige Wellenlängen. Durch Anwenden relativ schmalbandiger Impulse mit einem Fourierlimit von 50 bis 80 fs anstatt der üblich realisierbaren 20 fs wird eine zeitliche Verbreiterung der Einzelimpulse vermieden und somit die Genauigkeit des Messergebnisses erhöht.

Für extrem kurze Wellenlängen der Anregimpulse kann eine minimal mögliche Probenschicht unter Umständen nicht ausreichend sein, um ein Ausschmieren der Kreuzkorrelation zwischen Anreg- und Abfrageimpulsen zu vermeiden. In diesem Fall müssen zusätzliche bzw. alternative Methoden gefunden werden, wie z.B. in [28] beschrieben wird. Dort wird die Winkeldispersion [29] eines Beugungsgitters ausgenutzt, wie sie auch bei Propagation eines Lichtimpulses durch ein Prisma vorkommt. Bei höheren Beugungsordnungen des Gitters werden die unterschiedlichen Spektralkomponenten des Impulses unter unterschiedlichen Winkeln abgelenkt. Dadurch sind ihre Phasenfronten leicht gegeneinander verkippt, aber im Mittel parallel zu denen der reflektierten nullten Beugungsordnung. Die Impulsfront, die Fläche, auf der zu jeder Zeit die Intensitätsmaxima des Strahlquerschnitts liegen, ist in diesem Fall verkippt [30,

3 Ultrakurze Lichtimpulse

querschnitts liegen, ist in diesem Fall verkippt [30, 31]. Somit wird dem Impuls eine negative GVD aufgeprägt. Durchläuft der so präparierte Impuls die Probe, bewirkt die normale Dispersion der Lösung eine positive GVD und die beiden Effekte löschen sich aus, so dass der Impuls quasi-dispersionsfrei bleibt und die zeitliche Auflösung des Experiments nicht beeinflusst wird.

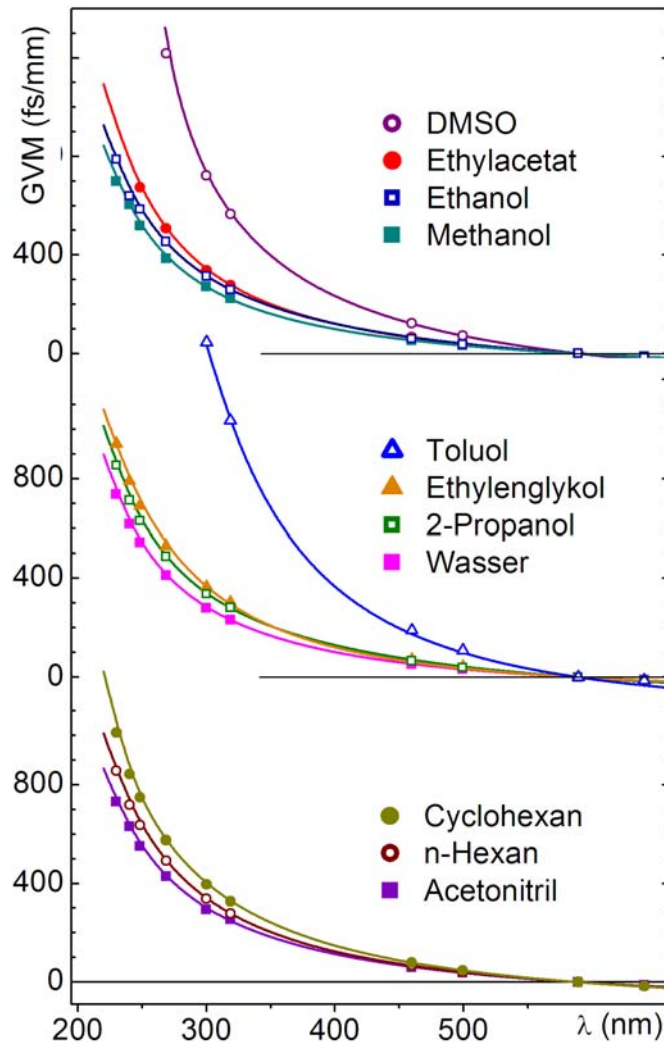


Abbildung 3.4: Gemessene und mit Hilfe von Sellmeier- und Cauchy-Formeln parametrisierte GVM-Daten für elf verschiedene Lösungsmittel.

Eigene Veröffentlichung:

- I: I.Z. Kozma, P. Krok, E. Riedle: Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet, *J. Opt. Soc. Am. B* 22 (2005) 1479.

Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet

Ida Z. Kozma, Patrizia Krok, and Eberhard Riedle

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstrasse 67, D-80538 München, Germany

Received September 22, 2004; revised manuscript received December 23, 2004; accepted January 25, 2005

A new method, to our knowledge, for use in the ultraviolet spectral range was developed for the direct measurement of the group-velocity mismatch (GVM) between two ultrashort pulses. It is based on a standard pump-probe spectroscopic arrangement. From the measured wavelength dependence of the GVM, the refractive-index dispersion can be determined if refractive-index data at one reference wavelength are known. The GVM was measured, and dispersion formulas were derived at room temperature in the 230 to 640 nm spectral range for 2-propanol, acetonitrile, cyclohexane, dimethyl sulfoxide, ethanol, ethyl acetate, ethylene glycol, methanol, *n*-hexane, toluene, and water. The results obtained for water show a good agreement with available experimental data. © 2005 Optical Society of America

OCIS codes: 300.6530, 260.2030, 160.4760, 160.4890.

1. INTRODUCTION

Dispersion characteristics of optical materials are of key importance for ultrafast optics and spectroscopy.¹ The role of dispersion takes several forms, the most essential being the duration and path lengths, over which the nonlinear interaction between pulses can be maintained. The group-delay dispersion (GDD), which causes the pulse with a finite spectral width to be temporally stretched, is often considered, and compensation configurations are designed to deliver the shortest possible pulse to the sample. Multicolor time-resolved pump-probe techniques are used to elucidate molecular dynamics. In these experiments the interacting electromagnetic waves propagate at different group velocities and thus get separated after propagating some distance in the medium. As a result, the time resolution severely deteriorates. This problem is especially pronounced when one is pumping in the ultraviolet (UV) part of the spectrum in which most molecules have their absorption bands. The group-velocity mismatch (GVM) is a quantitative evaluation of this effect, which is defined as

$$\text{GVM} = \left(\frac{1}{v_{\text{gr},i}} - \frac{1}{v_{\text{gr},j}} \right), \quad (1)$$

where $v_{\text{gr},i}$ and $v_{\text{gr},j}$ are the group velocities of the two interacting waves i and j given by

$$v_{\text{gr}}(\lambda) = \frac{c}{n(\lambda) - \lambda \frac{dn(\lambda)}{d\lambda}}, \quad (2)$$

where c is the velocity of light in vacuum, n is the refractive index of the medium, and λ is the central wavelength of a pulse.

To obtain the group velocities of the interacting waves from Eq. (2), one needs to know the wavelength dependence of the refractive index of the sample as well as its first derivative. Readily available reference books do not cover the entire range of solvents and materials of interest, illumination wavelength, and temperature. Mainly, n_D^{20} data for the 589.3 nm sodium D_2 resonance line at 20 °C can be found. In addition, *Landolt-Börnstein* reports, for a wide variety of solvents, a widely scattered range of data at various wavelengths in the UV and visible at varying temperatures.² The data are mainly taken from literature published in the first half of the 20th century,³ which is only partly available to the modern spectroscopist. In the available literature, contradicting values are reported^{4,5} (also compare data shown in Fig. 5), and recent reviews for single solvents show the large effort needed to extract a reliable dispersion description from the published data.^{6,7} Furthermore, the older research often did not provide any dispersion formulas fitted to the experimental data,^{3,4} or it reports model functions that have since been found unsuitable to render the needed precision.^{8,9}

The direct measurement of the refractive index, on the other hand, remains a challenge at the shorter wavelengths. Standard tools, such as the Abbe refractometer, exist for measuring the refractive index in the visible range. These commercially available instruments are precise and easy to use, but they cannot be applied to radiation invisible to the human eye. Complex techniques to obtain the refractive index in the UV have been described in the literature.^{10–12} These methods operate under the common limitations apart from the difficulty of their application: the restriction of source wavelength and its reliable detection.

Owing to recent advances in pulse generation techniques, tunable ultrashort UV and visible pulses are now readily available for time-resolved spectroscopic applications,^{13,14} whereas the GVM between the interacting pulses cannot be predicted because of the above-described lack of usable refractive-index data. To estimate the precision of GVM data needed for the planning and evaluation of a time-resolved experiment, we first consider two limiting cases. If the GVM is small compared with the cross correlation between the pump and probe pulses, it will not influence the temporal resolution significantly. If the GVM is large compared with the cross correlation, the time resolution will approximately be given by the GVM.¹⁵ Typically, a 10% precision will suffice to recognize both situations. In the intermediate regime the obtainable time resolution is given by the convolution of the pump and probe pulse temporal profiles and the GVM. Usually, the exact pulse shapes are not known, and, again, only a limited precision for the GVM is needed.

To overcome the lack of usable GVM data, we developed a simple method that makes the direct measurement of the GVM possible. The arrangement consists solely of elements of a conventional pump-probe setup; therefore it can be implemented easily. We describe its design and performance in detail. Since measurements of the dispersion and refractive index of water with other techniques have been abundantly reported and critically reviewed in the literature,⁶ we measured the GVM of this material to illustrate the accuracy of our new method. The GVM between a reference wavelength at 589.3 nm and nine separate wavelengths in the 230 to 640 nm spectral region was measured in addition. We show that, when the refractive index at a reference wavelength is known, the refractive-index dispersion can be obtained from the wavelength dependence of the GVM. Various empirical models were tested and parameterized for 11 solvents commonly used in spectroscopy. However, no particular model was found that would satisfactorily capture the wavelength dependence of all measured solvents. Comparison with comprehensive refractive-index data from the literature, when available, verified the accuracy of the derived dispersion formulas.

2. DIRECT MEASUREMENT OF THE GROUP-VELOCITY MISMATCH

A. Principle of the Measurement

The time resolution of pump-probe measurements is typically characterized by measurement of the cross correlation of the pump and probe pulses in a thin nonlinear crystal. Then the crystal is replaced by the sample, and ultrafast nonlinear processes are observed. The development of the detected signal in time, among other factors, is determined by the GVM between the two pulses. Consequently, the time resolution deteriorates to a greater or lesser extent. To estimate the effect of the GVM, one usually uses a thin sample, in which the GVM is of the order of or smaller than the cross-correlation width of the two pulses. For the measurement of such a small effect, however, high precision is needed.

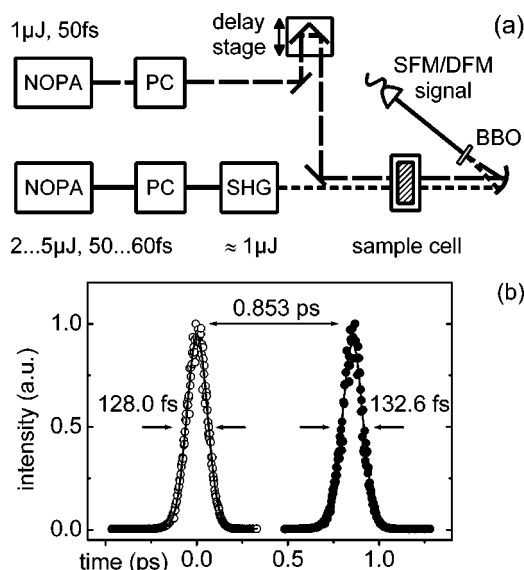


Fig. 1. (a) Schematic of the experimental setup: The output of two noncollinearly phase-matched optical parametric amplifiers (NOPAs) is compressed in prism compressors (PCs). The reference pulse (dashed line) is delayed with respect to the other pulse (continuous line) or its second-harmonic generation (SHG) (dotted line). The two pulses are passing parallel to each other through a standard absorption cell and focused with a spherical mirror into a beta-barium borate (BBO) crystal. The cross-correlation signal is detected (SFM) by sum-frequency mixing, for difference-frequency mixing (DFM) with a silicon photodiode when the cell is empty and when it is filled with a solvent. (b) Typical measurement curves obtained for pulses at 589.3 and 230 nm in a 1 mm empty cell (open circles) and a cell filled with 2-propanol (filled circles).

The proposed method to avoid this limitation is based on an optical arrangement that measures the intensity cross correlation between two pulses. Any modified pump-probe setup in which the pulses propagate parallel to each other before being focused to the interaction region, as is shown schematically in Fig. 1(a), can be used. A thick sample cell is positioned before the focusing optics, and the cross correlation is measured in a nonlinear crystal at the position of the actual spectroscopic measurement. Reasonable care has to be taken to ensure that the cell surface is perpendicular to the two parallel beams. Otherwise, the insertion of the solvent will lead to the loss of the cross-correlation signal. The cross correlation is recorded when the cell is empty and when it is filled with the solvent. Because the pulse with the shorter central wavelength has a longer optical path in the solvent, the path of the other pulse has to be adjusted with the help of the variable optical delay line to recover the temporal overlap between the two pulses in the nonlinear crystal. It is this additional delay that quantifies the GVM in the solvent.

Let us emphasize that, because the empty cell is chosen as the zero time point, the dispersion of the cell material and the resulting GVM contribution are not playing a role. The shift of the optical delay line, that is, the time difference between the maxima of the two cross-correlation signals is simply

$$\Delta t = z \times (\text{GVM}), \quad (3)$$

where z is the length of the solvent layer inside the cell. Therefore, when one knows the inner thickness of the cell and measures Δt , the GVM of the solvent can be determined in a straightforward way. The width of the measured cross correlation is not influenced by the GVM; its temporal broadening is due only to the GDD of the single pulses. Therefore z can be chosen sufficiently large, so that the resulting GVM can be accurately measured. Note that the proposed method can also easily be applied to optical materials other than liquids.

B. Experimental Setup

As a source for synchronized ultrashort pulses at various wavelengths, two single-stage noncollinearly phase-matched optical parametric amplifiers (NOPAs)¹⁶ pumped by a 1 kHz Ti:sapphire amplifier (CPA 2001; Clark-MXR, Inc.) were used. Both NOPA outputs were compressed in a standard fused-silica prism compressor. One NOPA output was always at a reference wavelength chosen to be $\lambda_D = 589.3$ nm, while the other was tuned to different wavelengths in the visible and was subsequently frequency doubled in a 200 μm thin beta-barium borate (BBO) crystal to generate UV pulses.¹⁷ Typical energy values and pulse durations are shown in Fig. 1(a). To measure the GVM between the reference pulse and a UV pulse, we generated the difference frequency signal in a 100 μm thick BBO crystal. When the variable wavelength pulse was also in the visible spectral region, the sum-frequency signal was generated and detected.

For the measurements presented here, the NOPAs were deliberately tuned to have near-Fourier transform-limited pulses with a duration of approximately 50 to 80 fs instead of the possible 20 fs pulse length with the largely increased spectral bandwidth.¹⁸ In this way, the wavelength pairs corresponding to a measured GVM value were better defined, and broadening of the single pulses due to the GDD was reduced. From the typical measurement curves shown in Fig. 1(b) it is apparent that the time difference between the two cross-correlation traces was of the order of a picosecond, whereas the temporal broadening originating from the GDD of the single pulses remained below 5 fs. The spectral width of the 230

nm pulse was 1.7 nm, and the width of the reference pulse at 589.3 nm was 7.0 nm. To ensure a suitable time difference, we used a 1 mm absorption cell (110 QS 1 mm; Hellma GmbH and Co. KG) in the UV spectral region, whereas at longer wavelengths (>450 nm), in which the GVM is smaller, a 10 mm absorption cell (110 QS 10 mm; Hellma GmbH and Co. KG) was employed.

In general, the particular choice of pulse and spectral width and also the thickness of the sample cell should be chosen in accordance with the individual aim and the available possibilities. A shorter pulse will lead to a better temporal resolution; however, the associated increase in bandwidth will lead to a less well-defined wavelength. A thicker sample cell will increase the measured delay time and thereby the accuracy of the GVM determination, yet too long a cell will eventually lead to an undesired lengthening of the pulses. Beyond all these considerations, it should be kept in mind that the proposed method explicitly avoids measuring the typical cross-correlation broadening associated with GVM, when the nonlinear interaction and the GVM are encountered simultaneously. The use of a thick cell in the collimated part of the setup separates the two aspects. Thereby the precise determination of the GVM becomes possible.

C. Group-Velocity Mismatch of the Reference Medium

To verify the accuracy of the method, we measured the GVM for water in the 230 to 640 nm spectral region and compared it with the GVM calculated from published data. Out of several empirical models for the refractive index as a function of wavelength, a simple three-term nonlinear model derived from Quan and Fry,¹⁹ which was originally developed for the visible region only, has been found to fit the available refractive-index data^{20,21} well over an extended range covering the 200 to 1100 nm region.⁶ Assuming a temperature of 25 °C, the wavelength-dependent form is

$$n(\lambda) = 1.31279 + \frac{15.762}{\lambda} - \frac{4382}{\lambda^2} + \frac{1.1455 \times 10^6}{\lambda^3}, \quad (4)$$

where λ is the wavelength in nanometers.

The measured GVM values (see Table 1) and the curve calculated from Eqs. (1) and (2) by use of Eq. (4) are com-

Table 1. Experimental Values of the GVM in Femtoseconds per Millimeter at Room Temperature

| λ (nm) | GVM (fs/mm) | | | | | | | | | | |
|----------------|--|--|--|------------------------------------|--|--|---|------------------------------------|---|--|-------------------------------|
| | 2-Propanol $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ | Acetonitrile CH_3CN | Cyclohexane C_6H_{12} | DMSO $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ | Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | Ethyl Acetate $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ | Ethylene Glycol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | Methanol CH_3OH | <i>n</i> - Hexane C_6H_{14} | Toluene $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | Water H_2O |
| 230.0 | 853 | 731 | 1011 | — | 787 | — | 941 | 698 | 858 | — | 737 |
| 240.2 | 713 | 631 | 843 | — | 640 | — | 790 | 604 | 719 | — | 618 |
| 248.4 | 630 | 550 | 748 | — | 585 | 674 | 690 | 518 | 637 | — | 542 |
| 268.7 | 487 | 429 | 576 | 1218 | 454 | 508 | 529 | 385 | 492 | — | 411 |
| 300.1 | 337 | 294 | 396 | 722 | 313 | 338 | 364 | 270 | 338 | 1351 | 279 |
| 318.7 | 281 | 254 | 327 | 566 | 258 | 277 | 302 | 223 | 278 | 1034 | 231 |
| 459.9 | 66 | 59 | 78 | 123 | 60 | 67 | 71 | 52 | 68 | 190 | 52 |
| 499.5 | 39 | 38 | 48 | 72 | 36 | 39 | 42 | 33 | 40 | 109 | 31 |
| 640.7 | -14 | -13 | -17 | -25 | -13 | -14 | -15 | -12 | -15 | -13 | -11 |

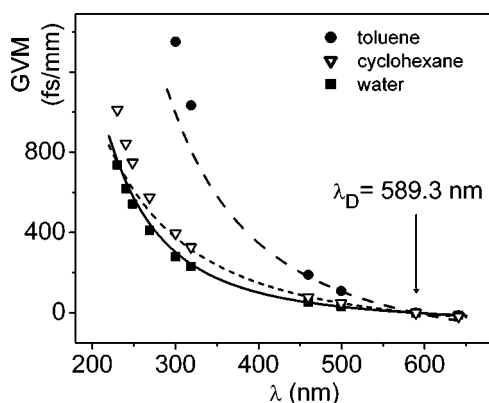


Fig. 2. Comparison between the measured GVM values (symbols) and the corresponding curves obtained from dispersion models from the literature for water (squares and solid curve¹⁹), cyclohexane (triangles and dotted curve¹⁰), and toluene (circles and dashed curve⁷).

pared in Fig. 2. Note that the plotted zero point represents the reference wavelength; it is not measured data. The experimental values show a good agreement with the values calculated from the dispersion formula. The small deviation can be explained in terms of a difference of measurement temperature, which in our case was $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$.

The uncertainty of the measurement was bounded by three factors: uncertainty of the determination of the wavelength, uncertainty of the solvent layer thickness, and uncertainty in the determination of the time difference between the cross correlations for the empty and the filled cell. The latter was calculated from the spread of three repeated scans for both instances and from the drift of the absolute zero point measured before and at the end of a full measurement series for one wavelength. For both the 1 and the 10 mm cells, a tolerance of ± 0.01 mm was specified by the manufacturer. The experimental wavelength was determined from the spectra measured with a fiber-coupled minispectrometer (SD2000; Ocean Optics, Inc.), which was calibrated by use of atomic emission lines of a Hg(Ne) spectral lamp. The spectra of the pulses had a narrow, highly symmetric Gaussian form; therefore the estimated value of uncertainty in the determination of the wavelength was below ± 0.3 nm at 230 nm and below ± 1.8 nm at 640 nm. Overall, we estimate an uncertainty for the measured GVM values of approximately 2%.

D. Determination of the Group-Velocity Mismatch for Ten Additional Solvents

Figure 2 also shows the comparison between our experimental data and data calculated from recently published dispersion formulas for two more liquids: cyclohexane and toluene. The refractive-index dispersion of cyclohexane was precisely determined in a hollow-prism goniometer spectrometer in the 326 to 644 nm region for 22°C to be¹⁰

$$n(\lambda) = 1.4189699 - \frac{4.92555}{\lambda} + \frac{5212.005}{\lambda^2}. \quad (5)$$

For toluene it was derived from a broad range of experimental refractive-index data at 20°C from 405 to 830 nm to be⁷

$$n(\lambda) = 1.474775 + \frac{6990.31}{\lambda^2} + \frac{2.1776 \times 10^8}{\lambda^4}, \quad (6)$$

where λ is the wavelength in nanometers. For both solvents we measured higher GVM values at the shorter wavelengths than the ones predicted by the dispersion curves, and the digressions show an unambiguous tendency. At 319 nm the disagreement is 11 fs/mm for cyclohexane, whereas for toluene it is already 223 fs/mm, leading to a more than 20% error. This clearly demonstrates that extrapolation of refractive-index data outside the measured wavelength range with a dispersion formula can lead to serious errors—a well-known, however, in practice, often ignored fact.

The GVM as a function of wavelength was determined for a diversity of solvents typically used in ultrafast spectroscopy, namely, 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), acetonitrile (CH_3CN), cyclohexane (C_6H_{12}), dimethyl sulfoxide (DMSO) [$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$], ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ethyl acetate ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), ethylene glycol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), methanol (CH_3OH), *n*-hexane (C_6H_{14}), toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), and water (H_2O). The experimental data are shown in Fig. 3 and listed in Table 1. To the best of our knowledge, the presented data are the first comprehensive set of information published to date on the GVM in the UV. The experimental data demonstrate that the GVM in the UV is dras-

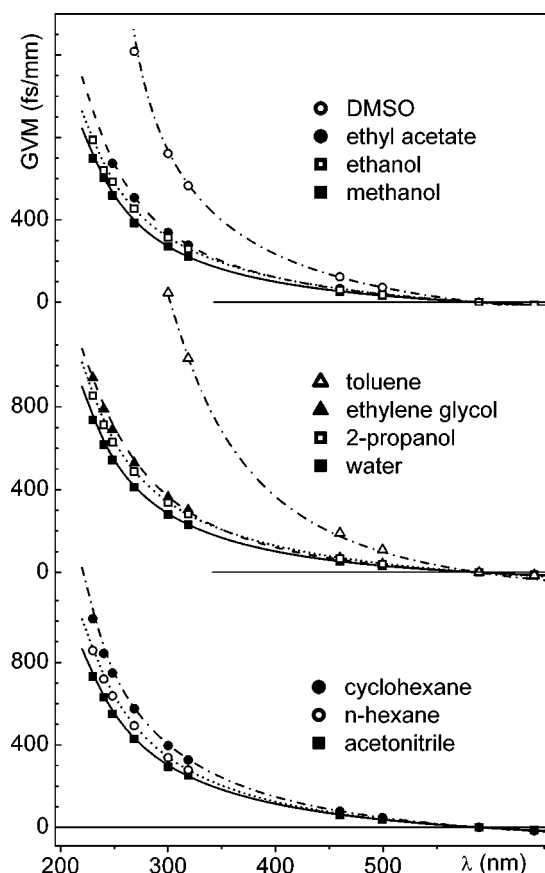


Fig. 3. Measured GVM values (symbols) and the calculated GVM dispersion curves obtained from the derived dispersion formulas for 11 solvents. For DMSO, water and cyclohexane, the Sellmeier formula is used; for all others the Cauchy formula is used (see text).

tically different for the various solvents. Toluene and DMSO have the highest GVM at all wavelengths, which results from the fact that their absorption bands are at wavelengths longer than those of the other solvents. Although in the visible spectral region around 500 nm the effect of the GVM is practically negligible for each solvent, the measured data show a steep increase at shorter wavelengths, and they typically reach a magnitude of 1000 fs/mm at the shortest measured wavelength. This means that when one of the pulses in a multicolor experiment has a wavelength of 300 nm and the other is in the visible spectral range the sample thickness cannot exceed 30 μm to achieve a time resolution of approximately 10 fs.¹⁴ This restriction regarding the sample thickness becomes considerably more severe at shorter wavelengths, which in a real experiment obviously cannot be complied with. Alternative solutions must be found to compensate for the effect of the GVM.²²

Although the presented data are relevant for one pulse having its wavelength fixed at λ_D and another having an arbitrary wavelength, one can obtain the amount of GVM between pulses of any wavelength by simply reading the GVM values corresponding to the wavelengths being considered and taking the difference between them. The measured GVM values are listed in Table 1 to facilitate the application of our measurements and allow the reader to develop appropriate interpolation schemes.

3. DERIVATION OF THE DISPERSION FORMULAS

The original and main motivation for the present paper was to develop a method for GVM measurement in the UV spectral range for common solvents. To facilitate the interpolation between our measured data points, we could, in principle, use simple parametrization formulas. Such formulas are, however, not commonly used, and we are not aware of good physical models for suitable formulas. Alternatively, we can try to fit the solvent dispersion according to standard models to our data. The GVM can then easily be calculated with the help of Eqs. (1) and (2). If successful, the derived empirical dispersion equations for the wavelength-dependent refractive index would be an additional gain, which might be of interest to an even wider community. We show below that the wavelength dependence of the refractive index can indeed be captured from our experimental data, provided that the refractive index at the reference wavelength is known. Our intention was to demonstrate that the approach is feasible and to give further evidence of the accuracy of the GVM measurements. The derived dispersion relations in the visible spectrum are by no means of the highest accuracy for

some of the solvents; however, for most of the solvents they are the only available empirical models in the UV.

The refractive-index spectrum can be described with various dispersion equations; among them the most common are the completely empirical Cauchy equation

$$n(\lambda) = A_0 + \frac{A_1}{\lambda^2} + \frac{A_2}{\lambda^4} + \frac{A_3}{\lambda^6} \quad (7)$$

and the Sellmeier relation

$$n(\lambda) = \left(1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1^2} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2^2} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

where the C coefficients are related to the center of gravity of the absorption bands in the relevant spectral range, called the resonance wavelength.²³ Further models were tested to parameterize the wavelength dependence of the refractive index, but for all solvents one or the other of the above models produced the best results. We do not want to speculate at present why particular solvents are better fitted with the Cauchy equation and others with the Sellmeier relation. This would by far go beyond the scope of the reported research.

As one of the wavelengths was kept constant at the λ_D reference wavelength, Eq. (1) can be rewritten in the form

$$\text{GVM}(\lambda) = \frac{1}{c} \left\{ \left[n(\lambda) - \lambda \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \right] - \left[n_D + \lambda_D \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \Big|_{\lambda_D} \right] \right\}. \quad (9)$$

One obtains the functions describing the wavelength dependence of the GVM by substituting the refractive index n_D at the reference wavelength from the literature, the $n(\lambda)$ function, and its first derivative from Eqs. (7) and (8), respectively. With Eq. (7), the constants $A_0, A_1, A_2,$ and A_3 were the fitting parameters. The constants $B_1, B_2, C_1,$ and C_2 were the four fitting parameters in the case of Eq. (8). For each solvent the measured GVM dispersion data have been fitted. Tables 2 and 3 contain values of the obtained dispersion constants. To ensure that the measured GVM data can be reproduced with a high precision, we give the constants more digits than statistically relevant. In the case of ethylene glycol, an improvement in the parameterization was found when in Eq. (7) only two wavelength-dependent terms were taken into consideration. The GVM dispersion of cyclohexane, DMSO, and water could always be best expressed with two resonance wavelengths. In the case of water the obtained C constants are in good agreement with the spectral position of absorption bands in the UV.²⁴

Table 2. Constants of the Cauchy Dispersion Formula [Eq. (7)]

| Dispersion Formula Constant | 2-Propanol | Acetonitrile | Ethanol | Ethyl Acetate | Ethylene Glycol | Methanol | <i>n</i> -Hexane | Toluene |
|-----------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| A_0 (1) | 1.36485 | 1.33212 | 1.34959 | 1.36620 | 1.42522 | 1.3195 | 1.3654 | 1.4815 |
| A_1 (nm ²) | 4294.04081 | 3525.78231 | 4014.71280 | 3347.7 | 1984.54821 | 3053.64419 | 3531.7 | 4186.0 |
| A_2 (nm ⁴) | -64 823 380 | -32 631 699.6 | -59 411 155 | -13 323 046 | 104 174 632 | -34 163 639.3011 | -13 690 600 | 296 117 366 |
| A_3 (nm ⁶) | 3.41833×10^{12} | 2.267×10^{12} | 3.04975×10^{12} | 2.87492×10^{12} | — | 2.62128×10^{12} | 2.3154×10^{12} | 1.3562×10^{13} |

Table 3. Constants of the Sellmeier Dispersion Formula [Eq. (8)]

| Dispersion Formula Constant | DMSO | Cyclohexane | Water |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| B_1 (nm ⁻²) | 0.04419 | 0.98901 | 0.69347 |
| B_2 (nm ⁻²) | 1.09101 | 0.01121 | 0.07080 |
| C_1^2 (nm ²) | 46 390.67309 | 10 234.16369 | 6887.66414 |
| C_2^2 (nm ²) | 12 215.43949 | 36 233.17709 | 25 820.96369 |

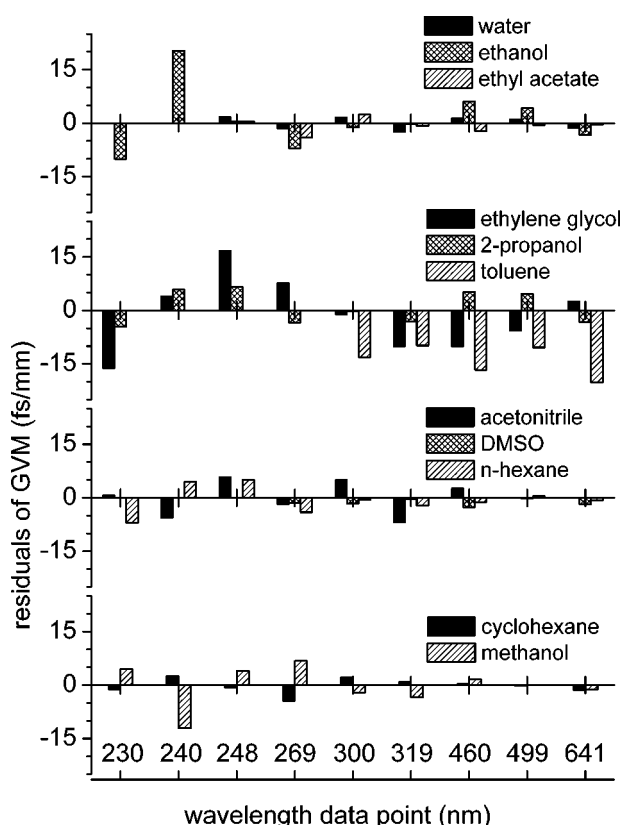


Fig. 4. Difference between the experimental data and the calculated GVM curves obtained from the derived dispersion formulas at the measured wavelengths.

To characterize the accuracy of our parameterization and to test the reproducibility of the GVM values, we calculated for the measurement wavelengths the GVM from the coefficients listed in Tables 2 and 3 and compared the obtained values with the experimental data. The curves shown in Fig. 3 are the ones calculated from the newly determined dispersion constants. To make the difference between the experimental data and the recalculated curves for the GVM discernible, it is plotted for all solvents in Fig. 4 on an expanded scale. Note that the residual values are typically below 3% in the UV, they never exceed 2 fs/100 μ m, and they show no systematic deviation, with the one exception of toluene. The simple formulas we tested represent the refractive-index dispersion in an absorption-free spectral range, at a considerable distance to the longest-wavelength UV absorption band. The poorer quality of our results in the case of toluene can be explained by the fact that the shortest measured wave-

length was close to the absorption band (we measured 100% absorption at 277 nm).

For confirming the quality of the obtained dispersion constants, the $n(\lambda)$ dispersion relation was plotted directly and compared with refractive-index data from the literature. Figure 5 shows this comparison for water,^{20,21} cyclohexane,² and toluene.⁷ The refractive-index data overlap well with the dispersion curves of all three solvents. It should be emphasized again that the previously published refractive-index data are highly inconsistent. A further setback is the difference between our measurement temperature and the measurement temperature of the corresponding refractive-index data. The error of the refractive index caused by temperature fluctuation is estimated to be approximately 1.1×10^{-3} for toluene with the highest and 1.8×10^{-4} for water with the smallest thermal coefficients of refractive index dn/dT .²⁵ Evidently, the deviation of the derived dispersion formulas from the data uncovered from the literature can be expected to be of this order of magnitude as well. It should be emphasized that the uncertainty in measurement temperature has an effect only on the refractive index; in the case of the GVM measurements, it is largely canceled out. Exactly because of this, the standard laboratory temperature has no influence on the time resolution in ultrafast experiments.

The above discussion does not try to argue that the presented approach is the only and most accurate way to derive dispersion curves; however, we obtained in a simple way reliable relations for the UV spectral region, in which refractive-index measurements are highly problematic with alternative techniques previously used.

4. CONCLUSIONS

A simple method was presented for the direct measurement of the GVM between two pulses having different central wavelengths. The measurement can be easily implemented in any pump-probe arrangement, typically within one day or even faster. A sample of considerable thickness (a solvent in a 1 or 10 mm absorption cell) is

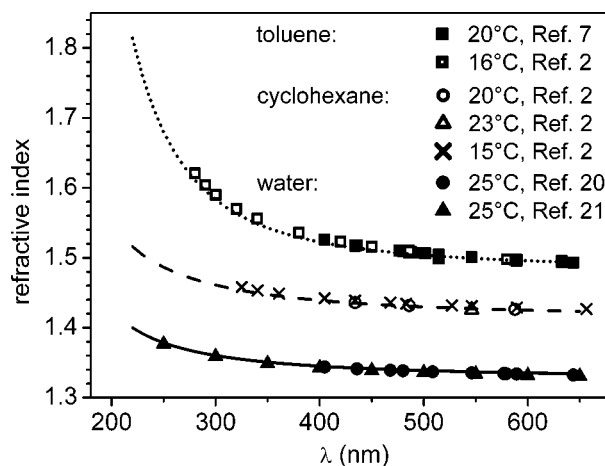


Fig. 5. Comparison of data for the wavelength dependence of the refractive index with the derived dispersion models for water (solid curve),^{20,21} cyclohexane (dashed curve),² and toluene (dotted curve).^{2,7}

placed in the collimated beams, making a precise measurement of the GVM possible. We tested the applicability of the method by measuring the GVM between a reference wavelength at 589.3 nm and a wavelength tuned in the 230 to 640 nm range in water. It was shown that a straightforward way exists to derive a function describing the wavelength dependence of the refractive index from the measured GVM data and the refractive-index data at the reference wavelength. We verified the accuracy of the derived dispersion curve of water by comparing it with previously published experimental data.

The GVM for an additional ten common solvents was measured, and coefficients of suitable dispersion relations were determined. The obtained dispersion relations showed a good agreement with data available from the literature.

We found that the measured GVM in the UV is in all cases significantly higher than what one obtains from extrapolating the dispersion curves existing for the visible spectral region. Our results also draw attention to an often ignored fact: When one works at wavelengths close to the absorption band of a solvent, the GVM increases significantly, causing a severe deterioration of the time resolution of ultrafast measurements.

An improvement of the accuracy achieved by these first series of measurements can be expected from a more careful control of the measurement temperature and the sample thickness and from a precise determination of the refractive index for the reference wavelength at the measurement temperature with an independent method, as well as from the enhancement of the parameterization with more elaborate fitting methods and dispersion models. However, the objective of the present paper was not to determine material constants with the highest possible precision. Rather, we want to suggest a practicable method for the measurement of GVM according to individual needs. It can easily be used even for any mixture of solvents. Last but not least, we supply data useful for the most common situations.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Christian Chudoba and Johannes Piel for their contribution at the early stage of this research. Ida Z. Kozma acknowledges support of the Alexander von Humboldt Foundation.

I. Z. Kozma, the corresponding author, can be reached by e-mail at ida.kozma@physik.uni-muenchen.de.

REFERENCES

- I. Walmsley, L. Waxer, and C. Dorrer, "The role of dispersion in ultrafast optics," *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1–29 (2001).
- Ch. Wohlfarth and B. Wohlfarth, "Refractive indices of organic liquids," in *Landolt-Börnstein*, Vol. 38 B of New Series III (Springer-Verlag, 1996), pp. 1–421.
- H. Voellmy, "Über die Dispersion ultravioletter Strahlen durch flüssige organische Substanzen," *Z. Phys. Chem., Stoichiom. Verwandtschaftsl.* **127**, 305–357 (1927).
- C. C. Evans and E. J. Evans, "XVI. The magneto-optical dispersion of some organic liquids in the ultra-violet region of the spectrum," *Philos. Mag.* **8**, 137–158 (1929).
- J. W. Gifford and T. M. Lowry, "Some refractive indices of benzene and cyclohexane," *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **104**, 430–437 (1923).
- P. D. T. Huibers, "Models for the wavelength dependence of the index of refraction of water," *Appl. Opt.* **36**, 3785–3787 (1997).
- A. Samoc, "Dispersion of the refractive properties of solvents: chloroform, toluene, benzene, and carbon disulfide in ultraviolet, visible, and near-infrared," *J. Appl. Phys.* **94**, 6167–6174 (2003).
- T. M. Lowry and S. T. Henderson, "Molecular structure and physical properties of prussic acid. Part I. - Refractive dispersion of prussic acid and its homologues," *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **136**, 471–487 (1932).
- C. B. Allsopp and H. F. Willis, "Refractive index of organic compounds VIII - isomers of the formula $C_4H_8O_2$: dioxan, ethyl acetate, iso-butyric acid, and acetoin," *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **153**, 392–406 (1936).
- K. Kerl and H. Varchmin, "Refractive index dispersion (RID) of some liquids in the UV/VIS between 20°C and 60°C," *J. Mol. Struct.* **349**, 257–260 (1995).
- S. Sainov, Y. Sarov, and S. Kurtsev, "Wide-spectral-range laser refractometer," *Appl. Opt.* **42**, 2327–2328 (2003).
- J. Jasny, B. Nickel, and P. Borowicz, "Wavelength- and temperature-dependent measurement of refractive indices," *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 729–738 (2004).
- I. Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, "Widely tunable sub-30 fs ultraviolet pulses by chirped sum frequency mixing," *Opt. Express* **11**, 3110–3115 (2003).
- P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, "Tunable sub-10-fs ultraviolet pulses generated by achromatic frequency doubling," *Opt. Lett.* **29**, 1686–1688 (2004).
- D. C. Edelstein, E. S. Wachmann, L. K. Cheng, W. R. Bosenberg, and C. L. Tang, "Femtosecond ultraviolet pulse generation in β -BaB₂O₄," *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2211–2213 (1988).
- E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenk, S. Spörlein, and W. Zinth, "Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR," *Appl. Phys. B* **71**, 457–465 (2000).
- P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, "Generation of tunable 7-fs ultraviolet pulses: achromatic phase matching and chirp management," *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **79**, 1027–1032 (2004).
- T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, "Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter," *Opt. Lett.* **22**, 1494–1496 (1997).
- X. Quan and E. S. Fry, "Empirical equation for the index of refraction of seawater," *Appl. Opt.* **34**, 3477–3480 (1995).
- R. W. Austin and G. Halikas, "The index of refraction of seawater," *Tech. Rep. No. SIO Ref. 76-1* (Scripps Institution of Oceanography, 1976).
- W. M. Irvine and J. B. Pollack, "Infrared optical properties of water and ice spheres," *Icarus* **8**, 324–360 (1968).
- S. Szatmári, P. Simon, and M. Feuerhake, "Group-velocity-dispersion-compensated propagation of short pulses in dispersive media," *Opt. Lett.* **21**, 1156–1158 (1996).
- F.-T. Lentes, "Optical properties: refractive index and dispersion," in *The Properties of Optical Glass*, H. Bach and N. Neuroth, eds. (Springer-Verlag, 1995), pp. 19–37.
- G. M. Hale and M. R. Querry, "Optical constants of water in the 200-nm to 200- μ m wavelength region," *Appl. Opt.* **12**, 555–563 (1973).
- S. Bialkowski, "Thermal, optical, and physical properties of common solvents," <http://www.chem.usu.edu/~sbialkow/Research/Tablevalues.html> (2003).

3.2 Nichtkollineare optisch parametrische Verstärkung mit unterschiedlichen Pumpquellen

Im Vergleich zu den kollinear gepumpten optisch parametrischen Verstärkern (OPA) [32, 33, 34] ermöglicht die nichtkollinear gepumpte Variante NOPA [6, 7, 8] kürzere bandbreitenbegrenzte Impulse im Sichtbaren zu verstärken. Während ein kollinear gepumptes System bestenfalls sub-40 fs-Impulse [35, 36] liefert, sind im nichtkollinearen Betrieb Impulsdauern von weniger als 10 fs erreichbar. Aufgrund des Nichtkollinearitätswinkels zwischen dem Pump- und dem Seedimpuls [37] kann breitbandige Phasenanpassung [38] erreicht werden, weil durch die Projektion des Wellenvektors des längerwelligen Idler-Impulses dessen Gruppengeschwindigkeit an die des kürzerwelligen Signal-Impulses angepasst wird. Durch geeignete Kompensation der spektralen Phase wird der Impuls zeitlich komprimiert. Für ein Gaußförmiges zeitliches und spektrales Profil errechnet sich die bandbreitenbegrenzte, also kürzest mögliche Dauer aus dem Zeit-Bandbreite-Produkt [39]

$$\Delta\tau \cdot \Delta\nu = 0.441, \quad (3.5)$$

und für eine sech²-förmige Impulsform beträgt das Produkt

$$\Delta\tau \cdot \Delta\nu = 0.315. \quad (3.6)$$

Durch geeignete Phasenkompensation (Kapitel 2) lassen sich Impulse in der Praxis mit einer ca. 10% längeren Dauer als der theoretische Wert erreichen.

Im folgenden werden zwei neue Schemata der breitbandigen Verstärkung mit hochrepetitiven Pumpquellen vorgestellt.

3.2.1 Pumpen eines NOPA mit 150 fs-Impulsen aus einem 100 kHz-Ti:Saphir-Verstärker

Die Anpassung des NOPA an ein 100 kHz-System, mit 50 fs-Pumpimpulsen aus einem regenerativen Ti:Saphir-Verstärker wurde in [40, 41] vorgestellt. Das kommerziell erhältliche Pumpsystem RegA 9050 von Coherent, Inc. ist wie der CPA 2001 von Clark MXR, Inc. ein regenerativer Verstärker mit Ausgangsimpulsen bei 800 nm, Impulsenergien von etwa 7 μ J und dafür variabler Repetitionsrate zwischen 100 und 250 kHz. Bei einer von 200 μ J auf 7 μ J reduzierten Eingangsenergie in den NOPA ist es notwendig, mittels geeigneter Teleskope die Strahldurchmesser an den Orten der Frequenzkonversion zu verkleinern, um ausreichende Intensität und somit Konversionseffizienz zu erhalten (s. Abbildung 3.5):

3 Ultrakurze Lichtimpulse

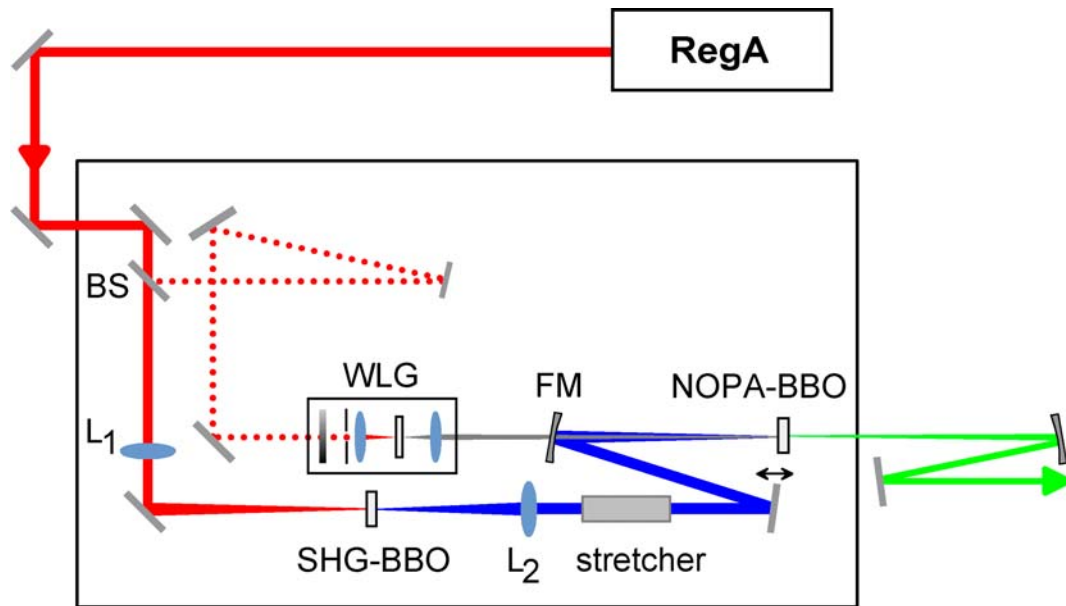


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau eines an ein 100 kHz-System angepassten NOPA. RegA: Pumpquelle, BS: 10 %-Strahlteiler, WLG: Weißlichterzeugung, FM: Fokussierspiegel, NOPA-BBO: BBO-Kristall für den NOPA-Prozess, stretcher: Strecker aus zwei Quarzglasplatten, SHG-BBO: BBO-Kristall für Frequenzverdopplung, L_1 und L_2 : Teleskoplinsen.

Da die Intensität bei der Frequenzverdopplung (SHG, *second harmonic generation*) quadratisch mit der Eingangsintensität zusammenhängt ($I(2\omega) \propto I^2(\omega)$ [42]), befindet sich der BBO-Kristall für die Verdopplung des Lichts von 800 auf 400 nm (SHG-BBO) dicht hinter dem Fokus der Linse L_1 (Abb. 3.5), so dass eine Konversionseffizienz von bis zu 40 % erreicht werden kann. Um einen größeren zeitlichen Überlapp zwischen den blauen Pumpimpulsen und dem in einem Saphirkristall generierten Weißlicht herzustellen, werden die 400 nm-Impulse in zwei $\frac{1}{4}$ Zoll (6.35 mm) dicken Quarzglassubstraten (*stretcher*) zeitlich gestreckt. Für die parametrische Verstärkung wird der 2 mm dicke BBO-Kristall (NOPA-BBO) innerhalb der Rayleigh-Länge des blauen Pumplichts platziert. Dafür wird der NOPA-Pumpstrahl mit Hilfe der zweiten Teleskoplense L_2 vorfokussiert, bevor er auf den letzten Fokussierspiegel FM vor dem BBO trifft. Dadurch wird eine Rayleigh-Länge des Fokus von 4 bis 5 cm und einem Fokusdurchmesser von 150 bis 200 μm erreicht. Die Größe des Fokusdurchmessers am BBO kann mit Hilfe der verschiebbaren Vorfokussierlinse L_2 optimiert werden. Die resultierende Gesamteffizienz des NOPA beträgt bei Ausgangsenergien von bis zu 750 nJ etwa 10%.

Eine Neuerung gegenüber dem in [40] vorgestellten Konzept mit 50 fs-Pumpimpulsen ist die Anpassung des NOPA an ein System mit 150 fs langen Impulsen (Coherent RegA 9000). Eine zusätzliche zeitliche Streckung der blauen Pumpimpulse ist in diesem Fall nicht nötig. Für die Weißlichterzeugung (WLG in Abb. 3.5) hat sich sowohl bei dem Testbetrieb hinter dem 1 kHz-System als auch beim Endbetrieb hinter dem 100 kHz-System als günstiger erwiesen, zur Fokussierung des einfallenden 800 nm-Lichts statt der üblich

verwendeten 30 mm-Linse eine Linse mit 50 mm Brennweite zu verwenden (s. Kapitel 2, Einfluss der numerischen Apertur auf die spektrale Verbreiterung).

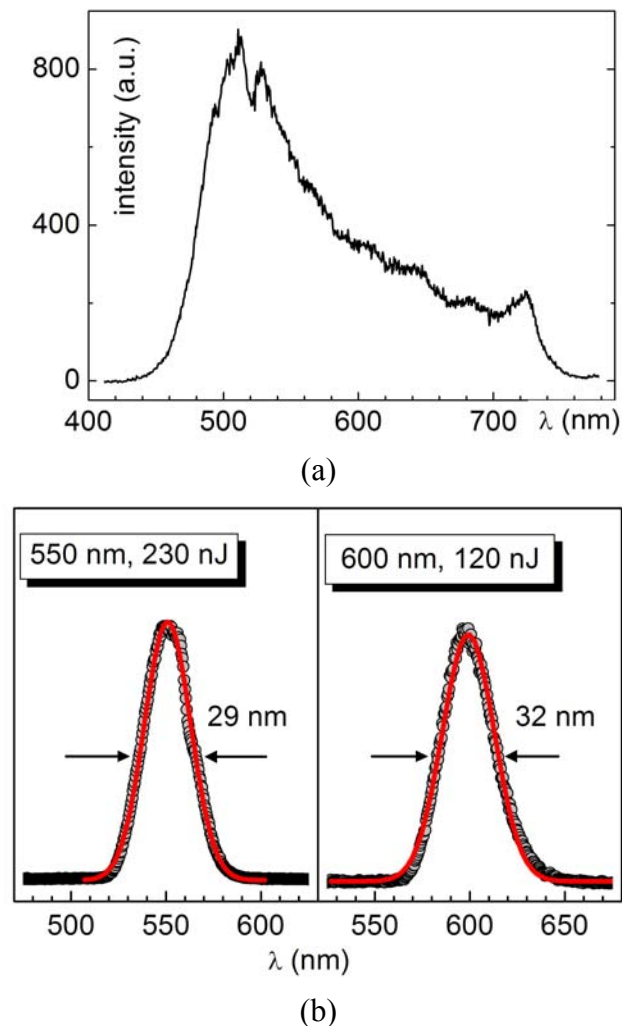


Abb. 3.6: (a) Weißlichtspektrum, das mit Impulsen aus dem RegA 9000 bei 800 nm, einer NOPA-Eingangsennergie von 5.2 μJ und einer Repetitionsrate von 100 kHz erzeugt wurde (b) Im RegA-gepumpten NOPA verstärkte Impulse bei 550 nm und 230 nJ sowie bei 600 nm und 120 nJ.

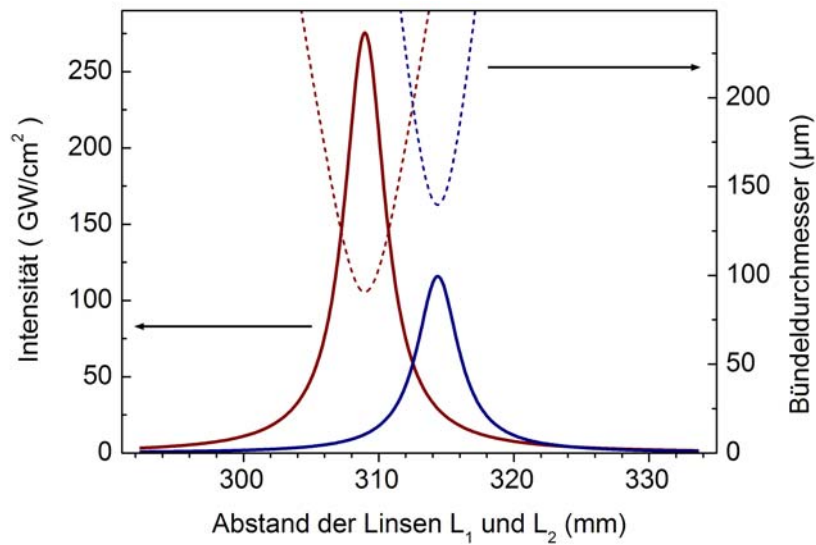
Für den Testbetrieb am 1 kHz-System wurden die Eingangsstrahlparameter des 100 kHz-Systems simuliert. Die Impulsenergie wurde mit Hilfe eines variablen Graufilters auf 7 μJ eingestellt, für den richtigen Strahldurchmesser und die Divergenz wurde ein Linsenteleskop vor dem NOPA verwendet. Die Impulsdauer ist bei beiden Systemen gleich. Der Phasenanpassungswinkel ändert sich bei der Umstellung von 775 des Clark-CPA auf 800 nm nur geringfügig. Die Verwendung der längerbrennweitigen vor dem Saphirkristall führte dazu, dass beim Testbetrieb die Schwelle der Eingangsennergie in den NOPA zur Weißlichtgeneration deutlich abgesenkt wurde. Im eigentlichen Betrieb am 100 kHz-Pumplaser konnte bei Verwendung der 50 mm-Linse mit 10% der NOPA-Eingangsennergie und in Kombination mit einer Irisblende ein stabiles Kontinuum erzeugt

3 Ultrakurze Lichtimpulse

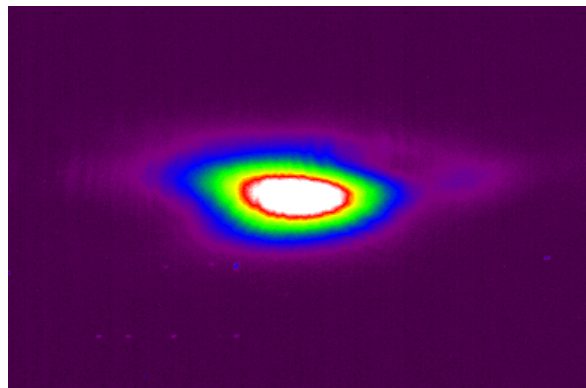
werden. Im Vergleich dazu konnte bei selben Bedingungen mit einer 30 mm-Linse kein stabiles Kontinuum erzeugt werden. Es wurde jedoch die Bildung eines Farbzentrums als Folge einer hohen einwirkenden Intensität beobachtet.

Abbildung 3.6 (a) zeigt ein Weißlichtspektrum, das bei der Erzeugung mit Impulsen bei 800 nm, einer Länge von 130 fs, einer Eingangsenergie in den NOPA von 5.2 μJ und einer Repetitionsrate von 100 kHz erzeugt wurde. Trotz einer wesentlich größeren numerischen Apertur, die sich aus dem deutlich stärker divergenten Eingangsstrahl aus dem RegA gegenüber dem CPA ergibt, konnte eine spektrale Verbreiterung bis unterhalb von 450 nm erreicht werden. Abbildung 3.6 (b) zeigt verstärkte Spektren es bei 550 nm mit einer Energie von 230 nJ (links) sowie bei 600 nm mit 120 nJ (rechts). Bei einer Breite von 29 nm ist bei 550 nm der theoretisch berechnete Wert der Impulslänge 15 fs, bei 600 nm entsprechen 32 nm Impulsbreite einer theoretischen Länge von 17 fs (Formel 3.5).

Zusätzlich zu der Qualität des Weißlichts ist für eine hohe Verstärkungseffizienz die absolute und die relative Größe von Seed- und Pumpstrahlbündel entscheidend. Die Intensität des Lichts nach der Frequenzkonversion verhält sich wie das Produkt der Intensitäten der wechselwirkenden Lichtfelder. Um die Intensität des NOPA-Pumplichts zu erhöhen, wurde deshalb speziell für das gegebene RegA-System zusätzlich der fokussierende Spiegel FM vor dem Verstärkerkristall (s. Abb. 3.5) durch einen kürzerbrennweitigen mit Krümmungsradius $R = 0.5$ m statt 1 m [40] ausgetauscht. Schließlich wurden die Bündelgrößen mit Hilfe der beiden Rekollimierlinsen hinter der Weißlichterzeugung und der Frequenzverdopplung angepasst.



(a)



(b)

Abbildung 3.7: (a) Intensität (durchgezogene Linien, linke Skala) und Bündeldurchmesser (gestrichelte Linien, rechte Skala) am Ort des Verstärker-BBOs in Abhängigkeit des Abstands der Kollimierlinse L_2 zur Linse L_1 (s. Abb. 3.5), dunkelblau: $R_{\text{Spiegel}} = 1 \text{ m}$, weinrot: $R_{\text{Spiegel}} = 0.5 \text{ m}$. (b) Strahlmode des verstärkten Lichts bei Verwendung eines Halbmeterspiegels.

In Abbildung 3.7 (a) sind die berechnete Intensität (durchgezogene Linien) des blauen Pumplichts und der zugehörige Bündeldurchmesser (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit der Position der Kollimierlinse L_2 (s. Abb. 3.5) hinter dem Verdopplerkristall für die beiden unterschiedlichen Spiegelbrennweiten $R_{\text{Spiegel}} = 1 \text{ m}$ (dunkelblau) und 0.5 m (weinrot) vor dem Verstärkerkristall abgebildet. Der Bündeldurchmesser bezieht sich auf den Wert, bei dem die Intensität auf $1/e^2$ ihres Maximalwerts abgefallen ist. L_1 ist die Fokussierlinse vor dem Verdopplerkristall. Die maximale Intensität auf dem Verstärker-BBO steigt beim Übergang vom Meter- zum Halbmeterspiegel von 115 auf $275 \text{ GW}/\text{cm}^2$ an. Die der Berechnung zugrundeliegenden Parameter sind $1.6 \mu\text{J}$ für die Energie der blauen Pumpimpulse, 130 fs Impulslänge, 4 mm Bündeldurchmesser der Fundamentalen vor dem NOPA, ein Abstand von 19 cm zwischen Fokussierspiegel und Verstärker-BBO und ein M^2 von eins,

3 Ultrakurze Lichtimpulse

also ein ideal fokussierbares Strahlenbündel. Nach Austausch des Fokussierspiegels wurden im Testbetrieb NOPA-Ausgangsenergien von etwa 550 nJ bei guter Strahlmode (Abb. 3.7 (b)) im grünen Wellenlängenbereich erzielt. Die Konversionseffizienz ließ sich bei gleichbleibend guter Modenqualität weiter steigern, indem der üblicherweise verwendete 2 mm dicke Kristall durch einen 3 mm dicken Kristall ersetzt wurde, wodurch die Wechselwirkungslänge der Pump- und Seedimpulse vergrößert wurde. Damit wurde im Simulationsbetrieb am 1 kHz-System eine Ausgangsenergie für den Ausgangsimpuls von mindestens 750 nJ erreicht.

Die ausgehende Strahlmode zeigt eine Abhängigkeit von der Modenqualität des Pumpstrahls. Im Testbetrieb konnte nachgewiesen werden, dass bei Verwendung eines dünneren Verdopplerkristalls sowohl im Pumpstrahl als auch im NOPA-Ausgangsstrahl eine Verbesserung der Modenqualität auftritt. Aufgrund von zunehmender Phasenfehlanpassung Δk kann es zu Rückkonversion im Mischprozess kommen, so dass das räumliche Verstärkungsprofil von der Dicke L des nichtlinearen Mediums abhängig ist [42]:

$$I_{2\omega}(\Delta k L) \propto \text{sinc}^2(\Delta k L/2) \quad (3.7)$$

Die Funktion hat Nullstellen, wo das Argument $\Delta k L/2$ ein Vielfaches von π ist. Für die aus einer endlichen Impulsbreite resultierenden Phasenfehlanpassung Δk existiert somit eine maximale Kristalldicke L , für die das Intensitätsprofil des frequenzverdoppelten Impulses innerhalb des Bereichs zwischen den Nullstellen der Funktion, der sogenannten Akzeptanzbandbreite, liegt. Weiterhin existiert ein maximaler Winkel der Kristallverkipfung vom Phasenanpassungswinkel, für den die Phasenfehlanpassung Δk zu $\Delta k L/2 = \pm\pi$ führt. Durch einen relativ harten Fokus nimmt Δk zu und stößt an die Grenzen der Winkeltoleranz des Kristalls, auch Akzeptanzwinkel genannt.

Hiermit kann erklärt werden, weshalb bei der Verwendung eines 0.8 mm dicken Verdopplerkristalls Minima im Profil des frequenzverdoppelten Lichts sichtbar wurden. Dies resultiert in einer ovalen Mode, die sich auf die Mode des verstärkten Lichts fortpflanzt. Folglich wurde die Dicke des Verdopplerkristalls auf 0.4 mm reduziert, so dass eine nahezu runde Ausgangsmode beobachtet wurde. Die dadurch geringfügig reduzierte Konversionseffizienz wurde kompensiert, indem der Verdopplerkristall näher an den Fokus des fundamentalen Lichts platziert wurde und somit die Intensität am Ort der Konversion erhöht wurde.

Mit den hier vorgestellten Modifikationen konnten Impulse im sichtbaren Spektralbereich mit einer spektralen Breite erzeugt werden, die theoretisch Impulsdauern von bis zu 13 fs entsprechen.

3.2.2 NIR-gepumpter NOPA bei MHz-Impulsrepetitionraten

Ein neues Konzept des NOPA, der an ein Laserpumpsystem mit sehr hohen Impulsrepetitionraten angepasst wurde, wird in der Veröffentlichung [II] am Ende dieses Kapitels vorgestellt. Das Lasersystem IMPULSE (Clark-MXR, Inc.) ist ein dreistufiger diodengepumpter Faserverstärker mit einer Ytterbium-dotierten Faser und liefert Impulse bei einer Zentralwellenlänge von 1035 nm und 250 fs Dauer, einer einstellbaren Repetitionsrate zwischen 200 kHz und 2 MHz und variablen Impulsenergien zwischen 100 nJ und 10 μ J. Sämtliche optischen Komponenten im NOPA wie die hochreflektierenden Spiegel, beschichtete Linsen mit den entsprechenden Brennweiten, die gesamte Strahlführung sowie die nichtlinearen Kristalle wurden an die neuen Parameter angepasst, wie in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Die Planung und Umsetzung verlief in einer Zusammenarbeit mit Christian Schriever, dem Erstautor des obengenannten veröffentlichten Manuskripts. Bei der Auswahl der optischen Komponenten, der Strahlführung sowie beim Schema der Phasen- anpassung habe ich als Koautorin auf Erfahrungen aus der Konstruktion und Installation vorangehender NOPA-Modelle, insbesondere dem 100 kHz-NOPA (Kapitel 3.2.1) zurückgegriffen.

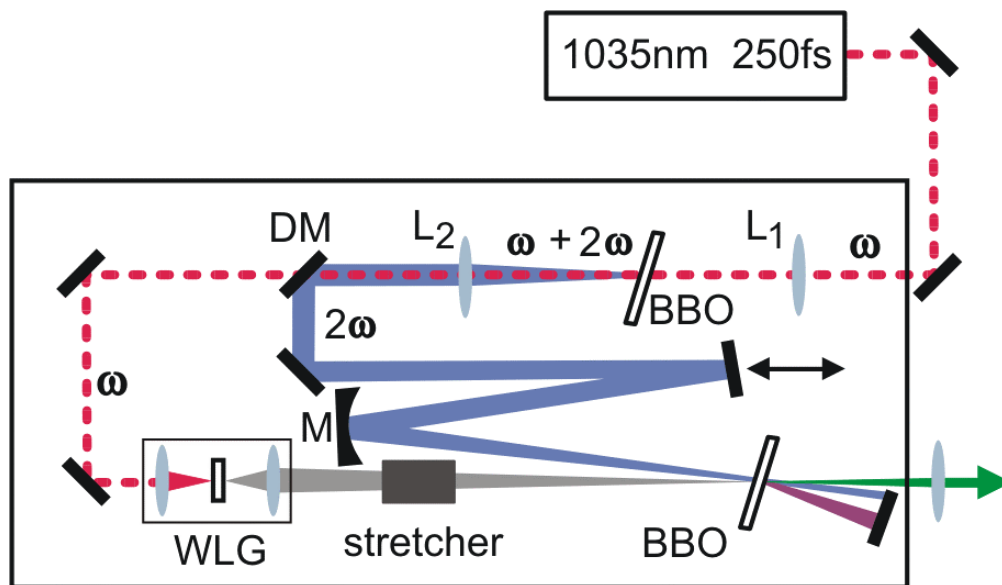


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau des NIR-gepumpten NOPA. ω : Fundamentale bei 1035 nm, 2ω : zweite Harmonische, L_1 und L_2 : Teleskoplinsen, DM: dichroitischer Spiegel, M: Fokussierspiegel, WLG: Weißlichtgeneration, stretcher: 6.35 mm massive Quarzglasplatte

Da die Energie der eingehenden Impulse wie im Fall des 100 kHz-NOPA gering ist, befinden sich die nichtlinearen Kristalle jeweils im Fokus des Pumplichts bzw. dicht dahinter. Somit wird sichergestellt, dass die für die Effizienz der Frequenzkonversion nötige Intensität hoch genug ist. Dabei müssen jedoch Sättigungseffekte beachtet werden. Für die Verdopplung der Fundamentalen bei 1035 nm wird ein 800 μ m dicker BBO-Kristall mit einem Schnittwinkel von 23.5° verwendet. Ein dickerer Verdopplerkristall hat sich analog

3 Ultrakurze Lichtimpulse

wie im vorangehenden Kapitel 3.2.1 beschrieben aufgrund des geringen Akzeptanzwinkels nachteilig auf das Profil des frequenzverdoppelten Lichtbündels ausgewirkt. Für die Wahl der Fokussier- und Rekollimierlinsen L_1 und L_2 im Teleskop für die Frequenzverdopplung (Abb. 3.8) hat sich jeweils eine Brennweite von 250 mm als am besten geeignet erwiesen, weil damit sowohl eine optimale Intensität auf dem BBO-Kristall erreicht wird als auch eine günstige resultierende Divergenz des fundamentalen sowie frequenzverdoppelten Lichts zur weiteren Fokussierung auf nichtlineare optische Komponenten [40].

Beim Erproben der Weißlichterzeugung für den NOPA-Prozess in einem Saphir-Substrat (WLG) wurden mehrere Linsen mit unterschiedlichen Brennweiten eingesetzt. Ein unstrukturiertes und breitbandiges Spektrum wird am besten mit einer Fokussierlinse mit $f = 75$ mm erreicht, was bei einem Eingangstrahldurchmesser von 5 mm einer numerischen Apertur von etwa 0.035 entspricht. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Beobachtungen von [26] sowie mit eigenen Beobachtungen, die in Kapitel 2 beschrieben werden. Die Rotation des 4 mm dicken Saphirscheibchen mit hochpräzisen parallelen Substratflächen verhindert Schäden, die aufgrund der hohen Repetitionsraten, der relativ hohen Energie der Eingangsimpulse von 2.5 μJ sowie der relativ langen NIR-Impulsdauern von 250 fs im Material auftreten können. Das spektral flache Weißlichtspektrum aus dem massiven Saphirsubstrat ermöglicht ein ebenso unstrukturiertes Spektrum der verstärkten Impulse, was sich in der Fourierdomäne in kurze Impulse ohne Vor- oder Nachimpulsen übersetzen lässt.

Ein weiterer Beitrag musste bei der Neukonzeption der Stahlführung innerhalb des IMPULSE-NOPA geleistet werden. Hierbei war es wichtig, die optischen Komponenten möglichst platzsparend anzuordnen und gleichzeitig einen zeitlichen Überlapp der am Verstärkerkristall ankommenden Impulse zu garantieren. Für die Anpassung der reflektierenden und fokussierenden optischen Komponenten an den infraroten Wellenlängenbereich der Pumpimpulse wurden entsprechende hochreflektierende Spiegel sowie antireflektierend beschichtete Linsen eingesetzt. Für eine möglichst effiziente Energieverwaltung kommen dichroitische Spiegel (DM) zum Einsatz, wo frequenzverdoppeltes Licht vom fundamentalen Licht möglichst verlustfrei getrennt werden soll, um beide Anteile zur weiteren Frequenzkonversion nutzen zu können. Auf diese Weise kann die höchstmögliche Gesamteffizienz des IMPULSE-gepumpten NOPA erreicht werden.

Durch geeignetes Frequenzmischen [24, 25] ist der neue NOPA sehr breitbandig abstimmbare. Im Sichtbaren und Nahinfraroten wird durch den einstufigen grün gepumpten Verstärkungsprozess ein Wellenlängenbereich zwischen 600 und 970 nm abgedeckt. Dabei werden Ausgangsimpulsenergien von einigen Hundert Nanojoule erreicht. Über die zweite Harmonische des NOPA-Ausgangs, Summenfrequenzmischen mit der Fundamentalen bei 1035 nm sowie die dritte Harmonische des NOPA-Ausgangs gelangt man zu Wellenlängen zwischen 206 und 485 nm. Mit Konversionseffizienzen bis zu 21 % für die Erzeugung der zweiten NOPA-Harmonischen liegen die entsprechenden Impulsenergien bei einigen Zehn Nanojoule. Berücksichtigt man weitere 18 % für die Summenfrequenz-

bildung und 5 % für die Erzeugung der dritten Harmonischen erreichen die UV-Impulse Energien von einigen Nanojoule. Die kürzesten Impulse von unter 20 fs Dauer können im Bereich der Fundamentalen der NOPA-Ausgangsimpulse erzeugt werden. Für die Konversion ins Ultraviolette wurde ihre Bandbreite durch Strecken des Seed-Lichts begrenzt, um sie an die Akzeptanzbandbreite der nichtlinearen Kristalle anzupassen.

Aufgrund meiner Erfahrung mit der nichtlinearen Frequenzkonversion ultrakurzer Impulse konnte ich anstehende Fragen in den Frequenzmischprozessen zur Polarisation der Impulse und später bei der experimentellen Verwirklichung des Mischsignals lösen. Da nach der Frequenzverdopplung des NOPA-Ausgangs die Polarisation senkrecht zur Tischebene polarisiert ist, wird für eine Typ I-Phasen Anpassung bei der Summenfrequenzbildung (SFM) die Polarisation des vor dem NOPA abgespaltenen fundamentalen Lichts mit Hilfe einer geeigneten $\lambda/2$ -Platte um 90° gedreht. Damit beide Strahlen als ordentliche Strahlen durch den BBO laufen, muss dieser so platziert werden, dass seine optische Achse parallel zur Tischebene liegt. Folglich wird der Phasen Anpassungswinkel bei der Suche des SFM-Signals durch Drehen um eine Achse senkrecht zur Tischebene gefunden. Analog wird bei der Erzeugung der dritten Harmonischen (THG) die Polarisation des durch den dichroitischen Spiegel transmittierten Lichts der NOPA-Fundamentalen um 90° gedreht und für den Mischprozess die optische Achse im BBO-Kristall parallel zur Tischebene gelegt.

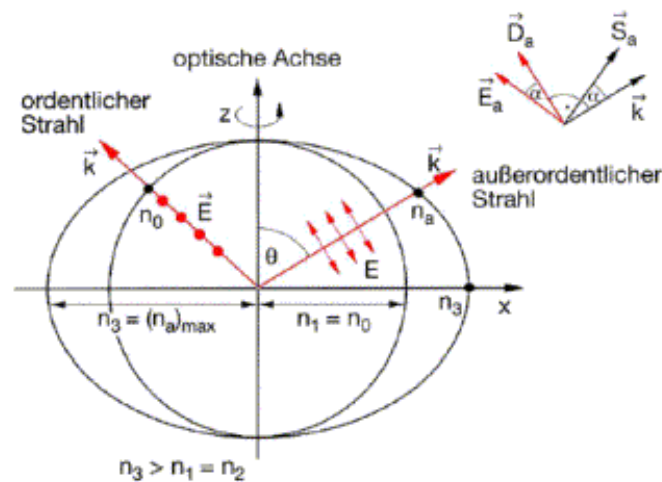


Abb. 3.9: Ellipsen des ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindex im negativ uniaxialen Kristall [43]

In diesem und in den vorangehenden Kapiteln wurden unterschiedliche Schemata der Frequenzkonversion vorgestellt. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten der Phasen Anpassung der wechselwirkenden elektromagnetischen Wellen im nichtlinearen Kristall [44] gegeben. Die Bedingung

$$\Delta k = k_p - k_s - k_i = 0 \quad (3.8)$$

für die Phasenfehlanpassung kann bei gleichzeitiger Energieerhaltung

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (3.9)$$

mit $k = n\omega/c$ nur dann erreicht werden, wenn der Pumpstrahl als außerordentlicher Strahl einen kleineren Brechungsindex erfährt (s. auch Kapitel 3.1). Die Indizes p , s und i beziehen sich jeweils auf den Pump-, den Signal- und den Idlerimpuls. Im negativ uniaxialen Kristall (Abb. 3.9), zu welchen der BBO-Kristall gehört, ist dies der Fall. Für die Phasenanpassung muss deshalb der Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung des Pumpimpulses und der optischen Achse eingestellt werden. Die beiden anderen Impulse Signal und Idler bewegen sich als ordentliche Strahlen durch den Kristall fort. In diesem Fall spricht man von Phasenanpassung vom Typ I:

$$s|o\rangle + i|o\rangle \rightarrow p|e\rangle \quad (3.10)$$

Sie ist die Basis für sämtliche Prozesse der Frequenzverdopplung und der breitbandigen Verstärkung, die bisher vorgestellt wurden. Der Vektor $|o\rangle$ bzw. $|e\rangle$ gibt jeweils den Polarisationszustand ordentlich bzw. außerordentlich an. Eine weitere Art der Phasenanpassung ist die des Typ II:

$$s|o\rangle + i|e\rangle \rightarrow p|e\rangle \quad (3.11)$$

Dieses Schema wird zum Beispiel dann relevant, wenn man die Gruppengeschwindigkeiten der Impulse bei der Erzeugung der dritten Harmonischen anpassen möchte, damit diese einander im Kristall nicht überholen. Bei normaler Dispersion der ordentlichen Strahlen hat der Impuls mit der größten Wellenlänge, in diesem Fall s , die größte Gruppengeschwindigkeit. Indem der Brechungsindex der kürzerwelligen Impulse als außerordentliche Strahlen kleiner wird, können diese nahezu genauso schnell durch den Kristall laufen wie der Impuls mit der längsten Wellenlänge. Eine konkrete Anwendung der Typ II-Phasenanpassung findet sich in einer Weiterentwicklung des in diesem Kapitel vorgestellten MHz-NOPA [45]. Dort wird das Licht nach Frequenzverdopplung (Typ I) und –verdreifachung (Typ II) über dichroitische Spiegel so aufgetrennt, dass unabhängig voneinander abstimmbare phasenstabile Impulse erzeugt werden können [46, 47]. Solche abstimmbaren Quellen ermöglichen phasensensitive Experimente wie z.B. Photon-Echo zur Messung der elektronischen Dephasierung [48], Messung der Dephasierung von nuklearer Wellenpaketsbewegung [49, 50], phasensensitive CARS-Mikroskopie [51], kohärente Kontrollexperimente [52, 53].

Eigene Veröffentlichung:

- II: C. Schriever, S. Lochbrunner, P. Krok, E. Riedle: Tunable pulses from below 300 to 970 nm with durations down to 14 fs based on a 2 MHz Yb-doped fiber system, Opt. Lett. 33 (2008) 192.

Tunable pulses from below 300 to 970 nm with durations down to 14 fs based on a 2 MHz ytterbium-doped fiber system

Christian Schriever,¹ Stefan Lochbrunner,^{1,3} Patrizia Krok,¹ and Eberhard Riedle^{1,2}

¹Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Department für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstrasse 67, 80538 München, Germany

²Corresponding author: eberhard.riedle@physik.uni-muenchen.de

³Present address: Institut für Physik, Universität Rostock, Universitätsplatz 3, 18055 Rostock

Received October 16, 2007; revised November 28, 2007; accepted November 28, 2007; posted November 30, 2007 (Doc. ID 88686); published January 14, 2008

A noncollinearly phase-matched optical parametric amplifier pumped by a commercial 2 MHz fiber laser is presented and discussed. The pump system allows the direct generation of a seed continuum from a sapphire plate. Clean pulses with up to 860 nJ energy and down to 14 fs pulse length can be obtained over a fundamental tuning range from 620 to 970 nm. Conversion by second- and third-harmonic generation as well as sum frequency mixing results in an extended tuning range down to well below 300 nm. © 2008 Optical Society of America

OCIS codes: 060.2320, 190.4970, 320.7080.

For laser imaging and machining, ultrashort pulses can render the necessary high intensities and fields. The investigation of ultrafast molecular dynamics requires tunable pulses in the sub-20 fs regime. To avoid sample damage in spectroscopy, for good signal-to-noise ratios, and for efficient machining, high repetition rates are needed. Megahertz, fiber-based femtosecond laser systems with pulse energies in the multimicrojoule regime promise a breakthrough for these applications. Recently, a fiber-laser-pumped parametric amplifier was reported that was seeded by a photonic crystal fiber and delivered tunable 250 fs pulses [1]. Noncollinear optical parametric amplifiers (NOPAs) pumped by Ti:sapphire amplifiers efficiently generate tunable visible sub-20 fs pulses at kHz repetition rates and pump energies above 100 μJ [2,3]. They were also demonstrated at 100 kHz and pump energies below 10 μJ [4], and lately even for a cavity-dumped Yb:KYW oscillator at 1 MHz [5]. In this Letter we present a novel NOPA design for a 2 MHz fiber laser system, with a white-light seed generated in a bulk medium. Our new NOPA provides the desired tunability in the visible and near-infrared (NIR) and accesses the 10 fs regime. In addition, we transfer these pulses into the blue and ultraviolet (UV) spectral region, which is essential for spectroscopic applications.

Figure 1(a) shows the NOPA, which is pumped by a commercial Yb-doped fiber-oscillator/amplifier system (IMPULSE; Clark-MXR, Inc.) delivering 10 μJ pulses at 1035 nm (frequency ω) with sub-250 fs length. To efficiently generate green pump light for the parametric process, the entire 1035 nm light is focused into a 800 μm thick type I BBO crystal. Doubling efficiencies up to 30% are achieved, while the remaining NIR pulse is still suitable for continuum generation. A dichroic mirror transmits the NIR part used for white-light generation in a 4 mm thick sapphire crystal with highly parallel faces. Out of several focal lengths tested, we find for the pump beam

diameter of ~ 5 mm a length of 75 mm optimal for low threshold and stability, corresponding to a numerical aperture of 0.035. Due to the comparatively long pump, pulse energies of at least 2.5 μJ have to be used. In a static setup this energy in combination with the high repetition rate damages the sapphire crystal. By rotating the crystal [6] stable operation is achieved. A short-pass filter (Model 102927, LAY-ERTEC GmbH; 6.35 mm fused silica) blocks the fundamental and transmits the continuum part from 480 to 1000 nm [see Fig. 2(a)]. A 30 mm fused silica lens recollimates and focuses the continuum into a 5 mm type I BBO crystal cut at 26.5° for the para-

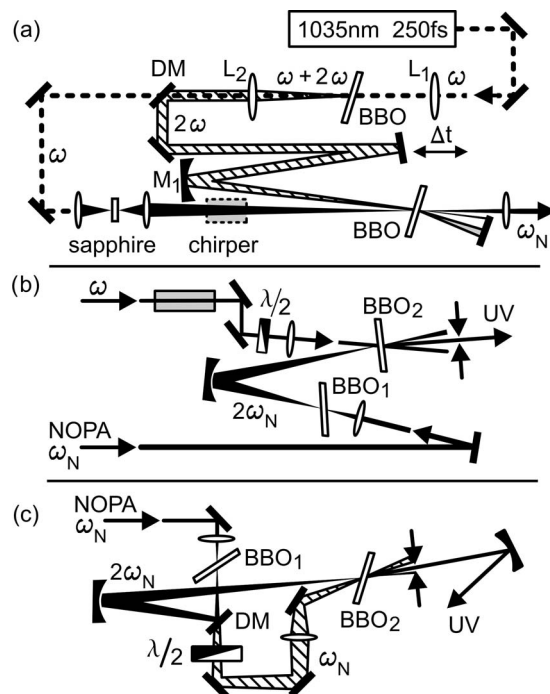


Fig. 1. (a) 2 MHz NOPA. (b) SFM of the doubled NOPA output with the fundamental of the pump. (c) THG of the NOPA. DM, dichroic mirror; L, lens; M, mirror.

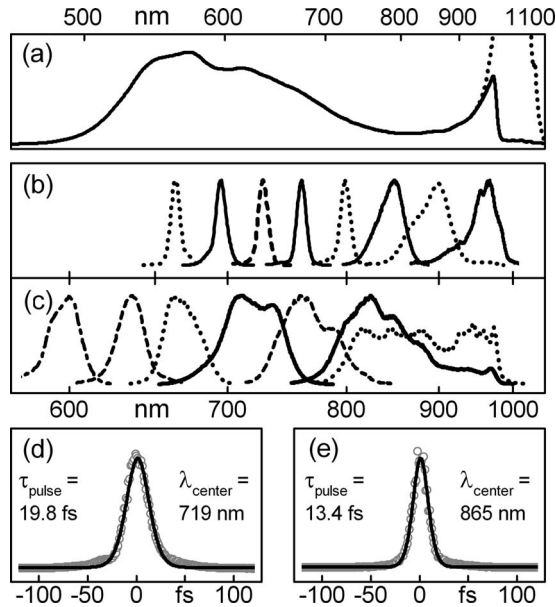


Fig. 2. (a) Spectrum of the seed continuum. (b) NOPA spectra with bandwidth reduced by 10 mm SF57 chirper. (c) NOPA spectra with full bandwidth [spectra of (d) and (e): solid curves]. (d), (e) Autocorrelation (with Gauss fit) at 719 and 865 nm, respectively. The vertical scale is linear in all panels.

metric amplification. The resulting chirp on the continuum corresponds to a group delay between the 650 and 900 nm spectral components of ~ 0.66 ps. The pulses are characterized with a fiber-coupled spectrometer (not intensity calibrated) and a dispersion-free autocorrelator [7].

The distance between the lenses L_1 and L_2 (both $f = 250$ mm) is adjusted such that the green beam has a diameter of ~ 2 mm on the focusing mirror M_1 ($f = 300$ mm). A focal diameter of $125 \mu\text{m}$ and a Rayleigh range of 25 mm are achieved allowing us to place the amplifier crystal within the Rayleigh range [4] and match the spot sizes of pump and seed. For broadband amplification a noncollinear geometry with an external angle of $\sim 3.7^\circ$ between the pump and the seed beam is employed [1,2]. The precise value is adjusted together with the phase-matching angle for the desired output wavelength. Due to the chirp of the seed only part of its spectrum overlaps temporally with the pump pulse in the crystal and is amplified. To tune the NOPA, the arrival time of the pump pulse is changed by translating a plane mirror. The NOPA output is collimated with an antireflection-coated lens ($f = 500$ mm), and the chirp of the pulses is corrected with a prism sequence. To reduce the bandwidth of the NOPA output the chirp of the white light can be increased by inserting LF7 or SF57 glass (chirper) into the white light (10 mm of SF57 increase the 650/900 nm group delay to ~ 2.6 ps). Most of the measurements were performed at 500 kHz; experiments at 2 MHz proved that the pulse bandwidth, duration, and spatial shape remain the same at higher repetition rates and the output energies are nearly equal for equal pump energies.

The smooth spectrum of the seed [see Fig. 2(a)] and the compressibility of the NOPA pulses are a direct

consequence of the seed generation in bulk sapphire. The latter is only possible for the sub-250 fs pump duration, for longer pulses a photonic crystal fiber has to be used [1], resulting in a low degree of coherence. Figure 2(c) shows typical spectra of NOPA pulses at different center wavelengths. The tuning range extends from below 620 nm to beyond 970 nm. It is limited on the blue side by the absorption of the idler beam in the BBO crystal starting at about $2.7 \mu\text{m}$ and on the red side by the short-pass filter in the seed light.

Spectral widths of over 44 THz can easily be amplified, providing sufficient bandwidth for pulses with a transform limit around 10 fs [Figs. 2(c) and 3]. Pulse durations (assuming Gaussian pulse shape) of 13.4 fs at 865 nm and 19.8 fs at 719 nm are demonstrated with compression in fused silica prisms [Figs. 2(d) and 2(e)]. They correspond to time-bandwidth products of 0.51 and 0.57, close to the theoretical limit of 0.441. Due to the smooth spectra and the high coherence of the seed, the pulses show nearly no wings. If the seed is chirped with LF7 or SF57 glass, the spectral width is reduced by a factor of about 1.5 or 2.5 [Fig. 2(b) and Fig. 3]. Figure 3 gives an overview of output energies and Fourier limited pulse lengths for the various configurations. The possible durations decrease toward longer wavelengths due to the decreasing seed chirp and due to the increasing group velocity mismatch between the seed and the green pump in the 5 mm BBO crystal that allows the pump to sweep over the seed [group delay 650(o)/517(e) nm, ~ 0 ps; 900(o)/517(e) nm, ~ 0.35 ps]. Throughout the fundamental tuning range, energies well above 400 nJ are obtained, with a maximum of 860 nJ at 685 nm. At 2 MHz an average output power of 1.65 W has been observed.

Three schemes were applied to convert the NOPA output (frequency ω_N) to the blue and near-UV spectral region: second-harmonic generation (SHG, $2\omega_N$), sum frequency mixing (SFM, $2\omega_N + \omega$) and third-harmonic generation (THG, $3\omega_N$). For SHG, the NOPA output is focused ($f = 75$ mm) into a $200 \mu\text{m}$ type I BBO crystal [BBO₁, cut at 27.5° ; see Fig. 1(b)] placed slightly behind the focus. For SFM [see Fig.

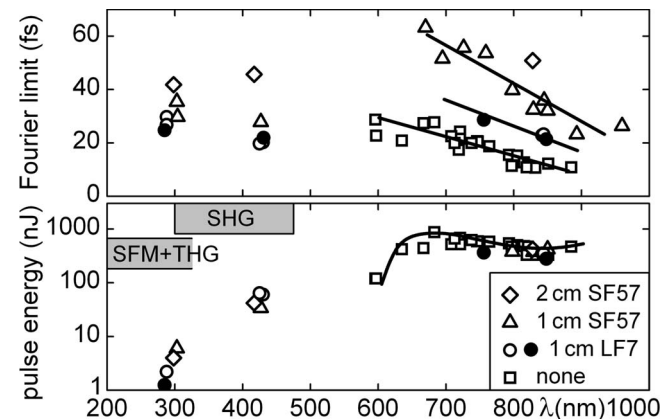


Fig. 3. Fourier limits and energies of the NOPA, SHG, SFM, and THG pulses with and without additional chirpers in the seed at 500 kHz (\circ) and 2 MHz (\bullet). Solid lines are guides to the eye.

1(b)] 400 nJ of the 1035 nm pump pulse are stretched by passing through 210 mm of SF57 glass [8]. The polarization is rotated and the beam is focused ($f=150$ mm) into a 200 μm type-I BBO crystal (BBO_2 , cut at 36°). The second harmonic (SH) of the NOPA is refocused by an aluminum mirror ($f=150$ mm) and overlapped with the NIR pulse under a small angle to spatially separate the SFM pulse. For THG [see Fig. 1(c)] the SH part is reflected off a dichroic mirror and the polarization of the transmitted fundamental is rotated with an achromatic half-wave plate. The SH pulses are refocused by an aluminum mirror ($f=150$ mm) and overlapped slightly noncollinearly with the focused ($f=100$ mm) fundamental in a 200 μm type I BBO crystal (BBO_2 , cut at 36°). For all conversion processes the seed was chirped with 10 mm LF7 to reduce the NOPA bandwidth and match the acceptance bandwidths of the crystals. Without sacrificing efficiency, 20% of the NOPA pulses can be split off prior to SHG to allow two-color experiments.

Tuning of the NOPA allows SHG from 310 to 485 nm, SFM from 238 to 330 nm, and THG from 206 to 323 nm. The conversion schemes were tested for selected wavelengths (see Figs. 3 and 4). A SHG conversion efficiency up to 21% is observed. For SFM an energy efficiency of 18% (SH to SFM) is achieved, i.e., a pulse energy of 6 nJ at 304 nm. The spectral bandwidth supports pulse lengths of less than 40 fs. Reducing the crystal length to 100 μm does not change the bandwidth but decreases the energy by a factor of ~ 10 , because the NIR mixing pulse is too short to convert the whole SH pulse. Compression of the SH pulse should overcome this problem, but the compressor length has to be readjusted with the NOPA wavelength. For THG, an efficiency (SHG to THG) of 5% is achieved, i.e., energies up to 2.5 nJ. The spectral width of 12 THz at 288 nm supports a pulse duration of 36 fs. The bandwidth was slightly increased by using a 100 μm crystal, leading to a spectral width of 15.7 THz, but again at nearly tenfold lower energy.

The newly developed NOPA is to our knowledge the first parametric amplifier that can efficiently generate tunable sub-20 fs pulses from a purely fiber-based pump system. The minimum pulse length of 13.4 fs represents a ~ 20 -fold shortening of the pump duration. The primary tuning range covering the red and

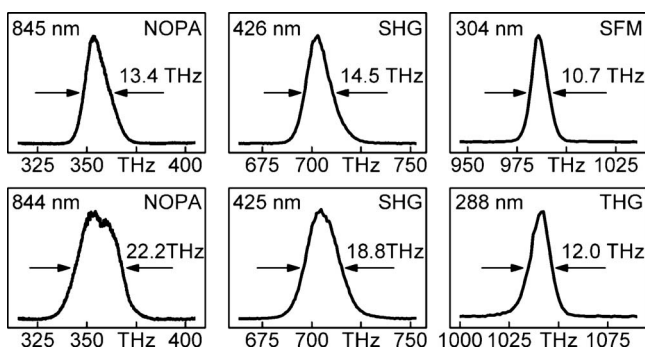


Fig. 4. Spectra of the NOPA (first column), SHG (second column), SFM (top right graph), and THG (bottom right graph) pulses.

NIR should be ideal for nonlinear imaging techniques. Compared with a MHz oscillator pump system [5], the setup is simplified, the output energy is increased by more than an order of magnitude, and the tuning is largely improved. The obtained pulse duration is similar to recent optical parametric chirped pulse amplifiers (OPCPA) in the TW regime [9,10] relying on the same amplifier concept. However, continuum seeding allows extended tunability compared with seeding with a large-bandwidth Ti:sapphire oscillator. The presented nonlinear conversion experiments demonstrate that the whole range down to below 300 nm is accessible and the system should therefore become a most valuable alternative for spectroscopic applications in femto-science. We expect to further increase the bandwidth of the pulses by reducing the chirp in the seed light (e.g., by chirped mirrors) and thus shorten their temporal width. By pumping with the tripled fiber-laser output, the full spectral range of the seed continuum will become available for amplification. In this way the primary NOPA tuning range would be widened to well below 500 nm, and UV pulses could then be generated directly by simple frequency doubling.

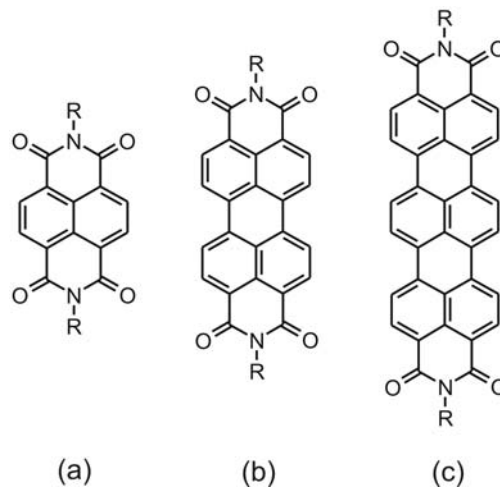
Note added in proof: Very recently a NOPA pumped by a 2 MHz Yb-doped fiber amplifier was reported. It delivers sub-20 fs pulses at a fixed wavelength of 800 nm [11].

We thank Clark-MXR, Inc., for the generous loan of the IMPULSE system and Johannes Piel and Peter Baum for valuable discussions. The work was supported by the DFG-Cluster of Excellence: Munich-Centre for Advanced Photonics and by the Austrian Science Fund within the Special Research Program F16 (Advanced Light Sources).

References

1. T. V. Andersen, O. Schimd, C. Bruchmann, J. Limpert, C. Aguergaray, E. Cormier, and A. Tünnermann, *Opt. Express* **14**, 4765 (2006).
2. E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth, *Appl. Phys. B* **71**, 457 (2000).
3. G. Cerullo and S. De Silvestri, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1 (2003).
4. J. Piel, E. Riedle, L. Gundlach, R. Ernstorfer, and R. Eichberger, *Opt. Lett.* **31**, 1289 (2006).
5. A. Killi, A. Steinmann, G. Palmer, U. Morgner, H. Bartelt, and J. Kobelke, *Opt. Lett.* **31**, 125 (2006).
6. P. Tzankov, I. Buchvarov, and T. Fiebig, *Opt. Commun.* **203**, 107 (2002).
7. I. Z. Kozma, P. Baum, U. Schmidhammer, S. Lochbrunner, and E. Riedle, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2323 (2004).
8. I. Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle, *Opt. Express* **11**, 3110 (2003).
9. N. Ishii, L. Turi, V. S. Yakovlev, T. Fuji, F. Krausz, A. Baltuška, R. Butkus, G. Veitas, V. Smilgevičius, R. Danielius, and A. Piskarskas, *Opt. Lett.* **30**, 567 (2005).
10. S. Witte, R. Th. Zinkstok, A. L. Wolf, W. Hogervorst, W. Ubachs, and K. S. E. Eikema, *Opt. Express* **14**, 8168 (2006).
11. J. Rothhardt, S. Hädruch, D. N. Schimpf, J. Limpert, and A. Tünnermann, *Opt. Express* **15**, 16729 (2007).

4 Photoinduzierte intramolekulare Ladungstransferreaktionen in konjugierten π -Systemen



Schema 1: (a) Naphthalinbisimidchromophor, (b) Perylenbisimidchromophor, (c) Terrylenbisimidchromophor

Die Verteilung der Elektronendichte innerhalb eines Moleküls bestimmt seine chemische Reaktivität und seine optischen Eigenschaften. In organischen Molekülen weisen alternierende Einfach- und Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen die Besonderheit auf, dass aufgrund von sp^2 -Hybridisierung zwischen den einzelnen Atomen die π -Bindungen eine delokalisierte, über die Bindungspartner ausgedehnte Elektronendichte liefern, während die σ -Bindungen primär für den Zusammenhalt des Moleküls sorgen. Die Wechselwirkung der delokalisierten π -Elektronen mit einem externen elektromagnetischen Feld kann mathematisch auf der Basis eines Quantentopfs beschrieben werden. Die Länge dieser sogenannten π -Konjugation bestimmt die Abstände der diskreten Energieniveaus und somit die Lage der Resonanzfrequenzen bei Wechselwirkung mit einem Lichtfeld. Charakteristisch für jedes Molekül ist daher sein Absorptions- und Emissionsspektrum.

Im folgenden richtet sich das Augenmerk auf konjugierte π -Systeme, die aus Naphthalinseinheiten aufgebaut sind (Schema 1) [54]. Systeme von geringer Ausdehnung, wie sie zum Beispiel in Naphthalindicarboximiden, kurz Naphthalindiimiden bzw. Naphthalinbisimiden (NBI) (Schema 1 (a)) vorkommen, haben im allgemeinen ihre niederenergetischsten Absorptionsbanden im ultravioletten (UV) Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Für Chromophore, die aus mehreren Naphthalinseinheiten bestehen, wie z.B. Perylene bzw. Terrylene (Schema 1 (b) bzw. (c)) verschieben sich die Absorptionsmaxima zum sichtbaren (VIS) bzw. zum roten Spektralbereich (NIR). Dies ist in Abbildung 4.1 am Beispiel der NBI (dunkelblau) und der Perylenbisimide (PBI) (orange) in Lösung dargestellt. Entsprechend dem Absorptionsspektrum ändert sich auch die Farbe des jeweiligen Stoffes [55].

4 Intramolekularer Ladungstransfer

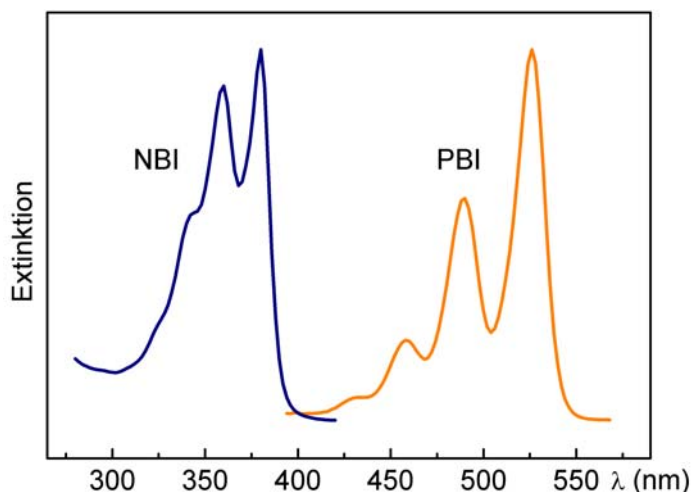


Abbildung 4.1: Stationäre Absorptionsspektren eines am Chromophor unsubstituierten Naphthalinbisimids (dunkelblau) und eines Perylenbisimids (orange) in Chloroform.

Die delokalisierte optische Anregung hat exzitonischen Charakter [2, 56], womit eine erste Brücke zu den Halbleitereigenschaften dieser Moleküle geschlagen wird. Eine weitere Form der Anregung ist durch die Ausbildung von sogenannten Excimeren gegeben [57, 58, 59], Dimeren, welche nur im elektronisch angeregten Zustand existieren können und deren Spektren gegenüber den Monomeren rotverschoben sind.

Aufgrund ihrer besonderen optischen und chemisch stabilen Eigenschaften findet die angesprochene Gruppe von Molekülen vielseitige Anwendung, zum Beispiel als Laserfarbstoffe [60, 61], in der organischen Photovoltaik als Flüssigkristall-Solarzellen [62], in Grätzel-Zellen [63], in der organischen Elektronik [64, 65, 66, 67, 68, 69], wobei besonders der Begriff der „Plastikelektronik“ [70, 71] geprägt wird. All diese Anwendungen beruhen auf der Kenntnis der molekulspezifischen elektronischen Dynamik. Insbesondere spielen Ladungstransferprozesse eine wichtige Rolle, da diese einen entscheidenden Einfluss haben auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Moleküle sowie auf die Verfügbarkeit frei beweglicher Ladungen innerhalb des Moleküls, die schließlich eine Leitfähigkeit der Moleküle definiert. Für weitere Optimierungen ist ein detailliertes Verständnis der Prozesse wünschenswert, da dieses gezielte Eingriffe in den Ablauf erlauben sollte.

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit dem intramolekularen Ladungstransfer in Molekülen, die aus einer bzw. zwei Naphthalineinheiten bestehen. Im ersten Fall handelt es sich um die Naphthalinbisimide (Schema 1 (a)), im letzteren Fall um die Perylenbisimide (Schema 1 (b)). In beiden Fällen findet ein Ladungstransfer zwischen dem Chromophor und einem Substituenten statt, wobei zwei unterschiedliche Ansätze der Substitution der Chromophore verfolgt werden. Während die Naphthalinbisimide direkt am Chromophor funktionalisiert sind, sitzt die funktionale Gruppe bei den Perylenbisimiden an den beiden Imid-Enden (Schema 1). Dadurch fallen die beiden Ladungstransfermecha-

nismen wesentlich unterschiedlich aus. Dies spiegelt sich in der experimentell erforschten Dynamik der Prozesse wieder, die bei den Naphthalinbisimiden deutlich komplexeren Charakter besitzt. Grund hierfür sind wahrscheinlich die jeweils unterschiedlichen elektronischen sowie strukturellen Konfigurationen. Zusätzlich zur Betrachtung der Molekülorbitale muss beim kernsubstituierten Naphthalinbisimid eine Konformationsänderung berücksichtigt werden, die sich auf die Komplexität der Energielandschaft der bei der Transferreaktion durchlaufenen Zustände auswirkt.

4.1 Am Chromophor substituierte Naphthalin-Derivate

Allgemeine optische und elektronische Eigenschaften von Naphthalinbisimiden

Im ersten Teil des vorliegenden vierten Kapitels wird eine Elektrontransferreaktion von einem Substituenten, der am Naphthalinchromophor gebunden ist, zum Chromophor hin betrachtet. Eine vergleichsweise langsame Dynamik einer solchen photoinduzierten Reaktion mit einer Transferzeit von 63 ns wurde für Moleküle beobachtet, bei denen die funktionale Gruppe an den Imid-Terminus gebunden ist [72]. Diese Zeit wurde über den Zerfall der Emission aus dem am Stickstoff gebundenen Ruthenium-Komplexes nach dessen Anregung bestimmt. Die Geschwindigkeit der Reaktionsdynamik erhöht sich dramatisch, wenn statt der N-terminal substituierten Moleküle die Klasse der direkt am Chromophor substituierten Moleküle betrachtet wird. Die Emissionslebensdauer des an der Naphthalin-einheit gebundenen Ruthenium-Komplexes verkürzt sich auf 30 ps, was eine mehr als tausendfache Verkürzung der Ladungstransferzeit bedeutet. Dies kann im wesentlichen damit erklärt werden, dass die elektronische Kopplung zwischen dem Chromophor und dem Substituenten im Vergleich zum terminal-substituierten Fall dramatisch ansteigt.

4 Intramolekularer Ladungstransfer

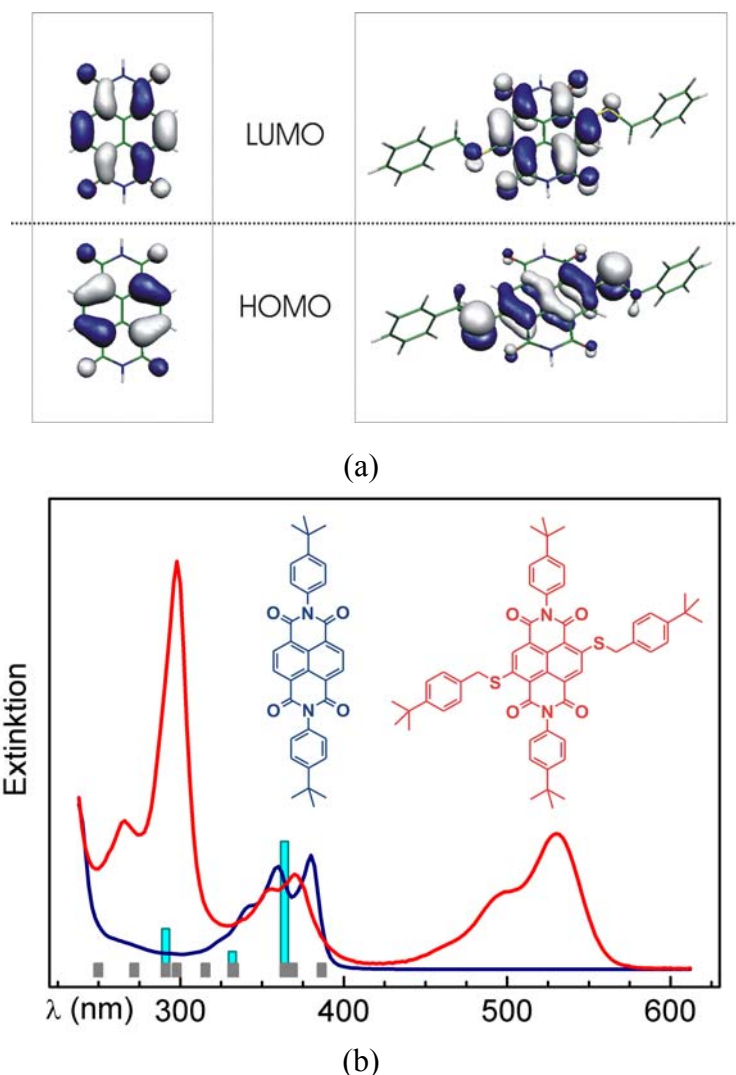


Abbildung 4.2: (a) *ab initio*-berechnete HOMO- und LUMO-Orbitale für ein NBI ohne Substituenten am Chromophor (links) und für ein am Chromophor Benzylthio-substituiertes NBI (rechts) in der Grundzustandsgeometrie. (c) Stationäre Absorptionsspektren in Chloroform jeweils eines nicht substituierten (blau) und eines am Chromophor substituierten (rot) NBIs mit den zugehörigen Strukturformeln. Die berechnete Oszillatorstärke der ersten zehn elektronischen Übergänge des unsubstituierten NBIs ist in grau und cyan gegeben. Die grauen Balken markieren die schwachen Übergänge und gleichzeitig die Nulllinie.

Wie im vorliegenden Kapitel gezeigt wird, wird die Ladungstransferzeit weiter verkürzt, wenn statt dem Substituenten der Chromophor direkt angeregt wird. Durch eine direkte Substitution am Naphthalinchromophor entsteht ein neues Orbital, der neue HOMO (*highest occupied molecular orbital*), wie in Abbildung 4.2 (a) dargestellt ist. In einem nicht substituierten NBI (linke Seite) erstreckt sich Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im HOMO lediglich über die Naphthalin-Einheit, wogegen sie beim am Chromophor substituierten Molekül die funktionalisierenden Atome (in diesem Fall Schwefelatome) mit einbezieht. Durch das zusätzliche Orbital entsteht eine neue Absorptionsbande. Im Abbildung 4.2 (b) sind die beiden zugehörigen Absorptionsspektren in

Lösung (Chloroform) mit den entsprechenden Strukturformeln der Moleküle dargestellt. Das substituierte NBI (rot) hat im Sichtbaren und im UV je eine zusätzliche Bande. Die berechneten ersten zehn Übergänge für das unsubstituierte NBI (blau) sind als Balken dargestellt, wobei die grauen Balken die Nulllinie markieren. Der stärkste berechnete Übergang ist HOMO-LUMO-Übergang und stimmt bis auf eine Verschiebung aufgrund des Lösungsmittels mit der gemessenen Absorption überein. Die *ab-initio* Rechnungen wurden von Dr. Igor Pugliesi (aus derselben Arbeitsgruppe) mit der Methode TDDFT B3LYP / SVP (~ 6-31G*) durchgeführt. Entsprechende Rechnungen zum substituierten Molekül werden in der nachfolgenden Abbildung 4.5 gezeigt. Die zusätzliche Absorptionsbande im sichtbaren Bereich (rote Linie) schiebt je nach Atom, über welches die Substituentengruppe (hier Schwefel) angebunden ist [73, 74]. Das Übergangsdipolmoment für die Absorption im UV ist parallel zur Molekülachse und im Sichtbaren senkrecht dazu [73], wodurch der unterschiedliche Ursprung der beiden Absorptionsbanden bekräftigt wird und in polarisationsabhängigen Messungen detektierbar ist.

Die Dauer der Elektrontransferzeit wird über das Abklingen der Emission nach Anregung des Moleküls in seine sichtbare Absorptionsbande bestimmt. Sie hängt von der Beschaffenheit des Substituenten ab, wie z.B. dessen Donoreigenschaften und seiner Anbindung an den Chromophor, aber auch von dem funktionalisierenden Atom, welches die Verbindung zwischen dem Substituenten und dem Chromophor schafft [73, 74]. Die Naphthalinbisimide selbst gelten als gute Elektronenakzeptoren [75, 76, 77, 78, 79]. Durch ihre Neigung, Radikalanionen zu bilden [55, 80, 81, 82], sowie ihre günstigen chemisch- und photostabilen Eigenschaften eignen sie sich hervorragend als Bausteine für organische Halbleiterelemente [83] und wurden als Kandidaten für n-Typ-Halbleitermaterialien vorgeschlagen [67, 84, 85].

Durch Anbindung an eine Metallspitze [86] wäre ein Einzelmolekülkontakt [87, 88] realisiert, durch den mit Hilfe von Laserlicht ein elektrischer Stromfluss schaltbar wäre [89, 90]. Die Untersuchung der Ladungstransporteigenschaften ist somit essentiell für den Entwurf und die Optimierung neuer organischer optoelektronischer Komponenten, die in ihrer Funktionsweise ähnlich sind wie ihr anorganisches Gegenstück. Sie haben jedoch den Vorteil, an die Grenzen anzuknüpfen, die der Reduktion der Größe von anorganischen Halbleiterbausteinen gesetzt sind. Weiterhin finden die Naphthalinbisimide in diesem Zusammenhang Anwendung in der Biotechnologie als Stabilisatoren für DNS-Strang-Hairpins [91], zum selektiven Schneiden von DNS [92], sowie in der Chemie als chemische Sensoren [93].

4.1.1 Fluoreszenzlöschung aufgrund von Pauli-Blockade

In der eigenen Veröffentlichung [III] am Ende des Kapitels 4.1 wird die Elektrontransferreaktion in einem Schwefel-funktionalisierten NBI untersucht. Über das Schwefel-Atom ist eine Donoreinheit direkt an das Chromophor gebunden. Das Schwefelatom hat dabei

4 Intramolekularer Ladungstransfer

die Funktion, durch seine hohe Elektronendichte einen elektronischen Überlapp zwischen dem Chromophor und der Donorgruppe herzustellen, so dass ein Elektrontransfer stattfinden kann. Geht dieser Überlapp zum Beispiel durch das Einfügen einer zusätzlichen Methylengruppe zwischen Donor und Schwefelatom verloren, kann kein Elektrontransfer stattfinden.

Neben mehreren Mechanismen der Energiedeaktivierung wie dem Förster-Transfer [2, 73], der internen Konversion [94, 95] oder dem Intersystem-Crossing [79] geht auch der Elektrontransfer häufig mit einer Fluoreszenzlöschung einher [IV, 72, 77, 78, 79, 96, 97]. Dabei kann der Fluoreszenz-Kanal beispielsweise dadurch blockiert werden, dass das durch Photonenabsorption in ein höherliegendes Orbital angeregte Elektron in ein energetisch günstigeres Orbital abfließt und für den strahlenden Übergang nicht mehr zur Verfügung steht. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die nach Anregung eines Elektrons entstandene Einfachbesetzung des ursprünglich doppelt besetzten Orbitals durch Zufließen einer Ladung aufgehoben wird. In diesem Fall ist ein strahlender Übergang des photoangeregten Elektrons nunmehr Pauli-verboden. Wie in der Halbleiterphysik lässt sich auch in diesem Zusammenhang der Begriff der Pauli-Blockade heranziehen. Die Löschung von Emission aufgrund einer Pauli-Blockade wurde in Quantenpunkten beobachtet [98] und wird in Abbildung 4.3 veranschaulicht:

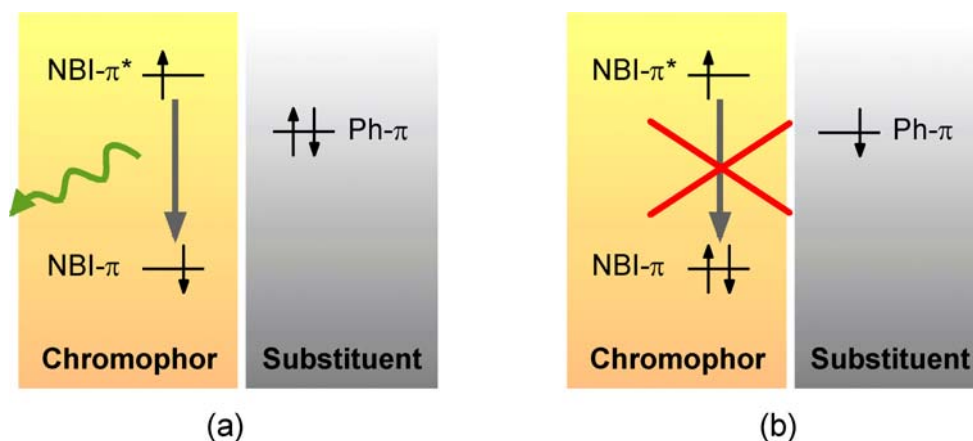


Abbildung 4.3: (a) Strahlender elektronischer Übergang zwischen einem π - und einem π^* -Orbital, solange kein Ladungstransfer vom Substituenten auf den Chromophor stattfindet. (b) Pauli-Blockade aufgrund von Transfer eines Elektrons vom Orbital des Substituenten zum Chromophor.

Bevor ein Ladungstransfer stattfindet, kann das Elektron aus dem höheren Orbital π^* des Chromophors strahlend mit dem Loch im tieferliegenden Orbital π rekombinieren (Abb. 4.3 (a)). Nachdem das Loch durch ein Elektron aus dem Substituenten aufgefüllt wurde, kann kein strahlender Übergang stattfinden (Abb. 4.3 (b)).

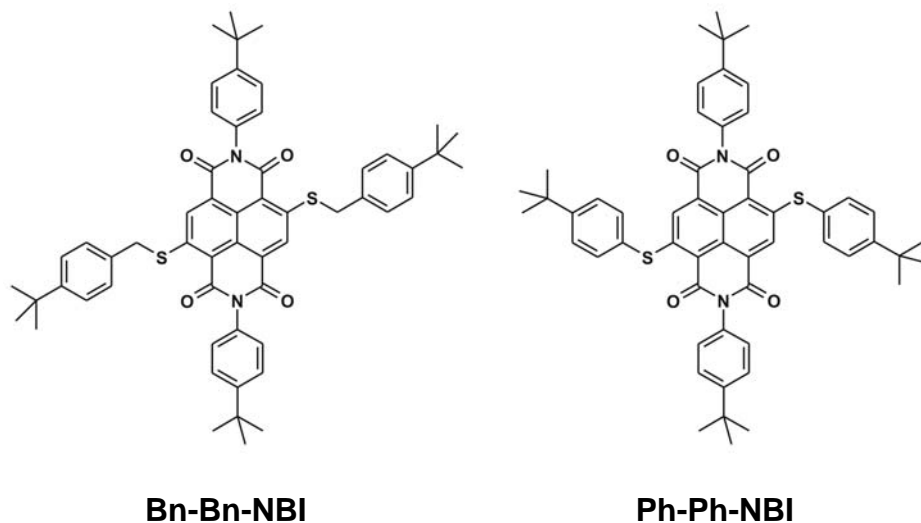
Um eine Elektrontransferreaktion als Ursprung für die Fluoreszenzlöschung im untersuchten NBI zu bestätigen, wurden sowohl stationäre als auch transiente Spektren (s. Ka-

pitel 2) von an den entscheidenden Stellen modifizierten Molekülen miteinander verglichen. Die theoretische Modellierung der zeitaufgelösten Spektren liefert schließlich Information über die Geschwindigkeit der molekularen Prozesse.

4.1.2 Elektrontransfer nach asymmetrischer Konformationsänderung

Stationäre Absorption und Fluoreszenz

Die beiden Molekülvarianten Bn-Bn-NBI, ein mit zwei Benzylgruppen substituiertes NBI, und Ph-Ph-NBI, ein mit zwei Phenylgruppen substituiertes NBI unterscheiden sich darin, dass sich im Bn-Bn-NBI zwischen den Schwefelatomen und den aromatischen Ringen zusätzliche Methylengruppen befinden, die im Ph-Ph-NBI fehlen (Schema 2):



Schema 2: Die beiden am Chromophor substituierten Naphthalinbisimide Bn-Bn-NBI und Ph-Ph-NBI, die sich in einer zusätzlichen Methylengruppe zwischen dem Chromophor und dem Phenylring unterscheiden.

Dieser Unterschied hat zur Folge, dass während Bn-Bn-NBI eine relativ starke Fluoreszenzbande aus dem ersten elektronisch angeregten Zustand besitzt, die Fluoreszenz des Ph-Ph-NBI um einen Faktor von etwa 40 schwächer ist. Die stationären Absorptionsspektren der beiden Molekülvarianten in Chloroform sind nahezu identisch. Um zu überprüfen, ob die Fluoreszenzlöschung tatsächlich auf die direkt am Schwefelatom befestigten elektronenreichen aromatischen Gruppen, die als gute Donoren bekannt sind, zurückzuführen ist, lag es nahe, diese durch elektronenarme aliphatische Gruppen zu ersetzen. Das Absorptions- sowie das Fluoreszenzspektrum des neuen Moleküls A-A-NBI (siehe Chart 1 in [III])¹ gleicht dem des fluoreszierenden Bn-Bn-NBI, die Fluoreszenzlöschung bleibt wie

¹ Die benötigten Moleküle wurden freundlicherweise auf Anfrage nach einer Musterzeichnung von Mitarbeitern der Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Marcel Mayor an der Uni Basel und am Forschungszentrum Karlsruhe synthetisiert.

4 Intramolekularer Ladungstransfer

erwartet aus. Die Schwefelatome, die bei allen drei Varianten an gleicher Stelle gebunden sind, sind dabei lediglich für die Ausbildung der neuen Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich zuständig, sie beeinflussen das Fluoreszenzverhalten nicht direkt.

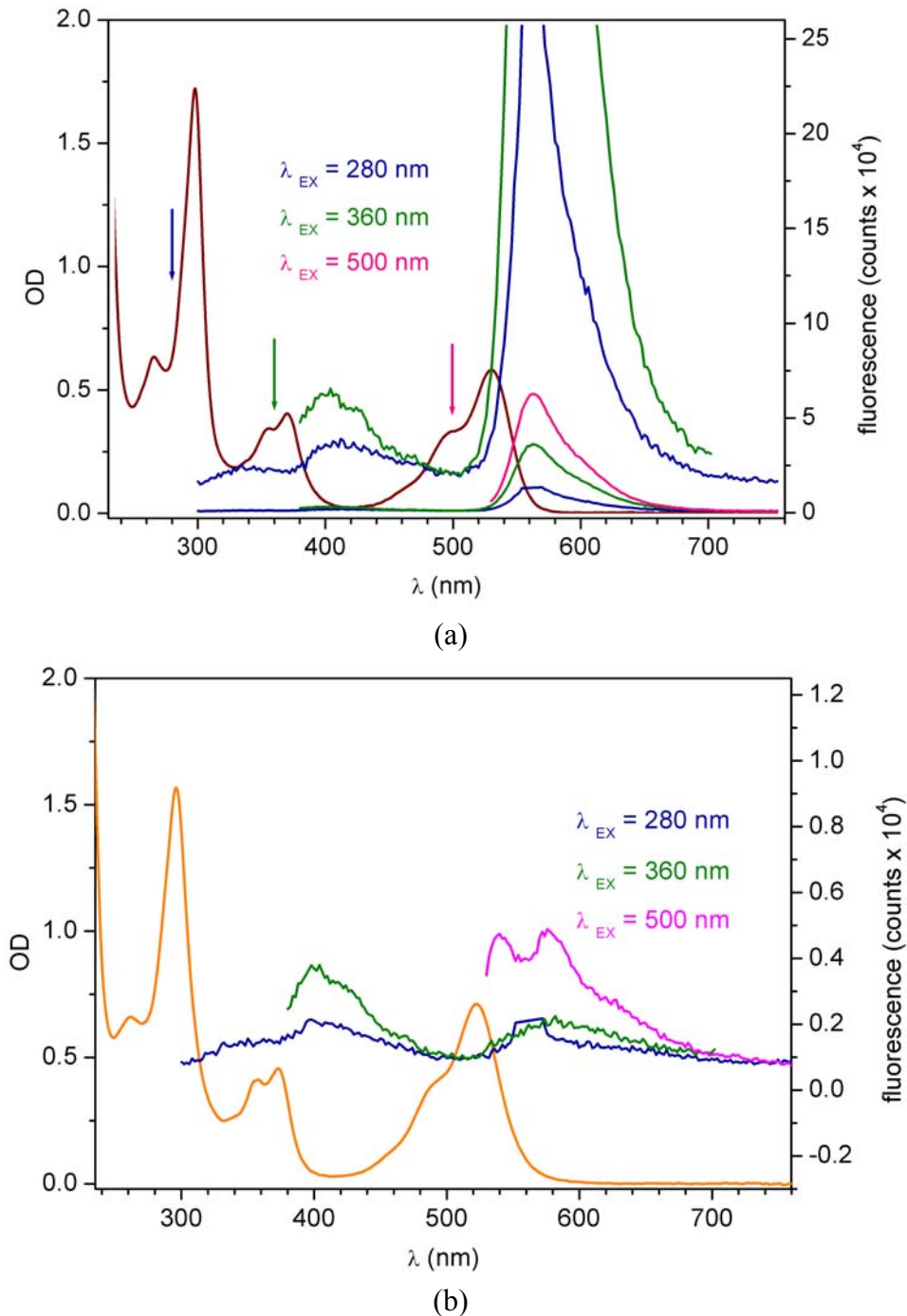


Abbildung 4.4: Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Chloroform bei Anregung in den S_1 bei 500 nm (magenta) und höhere Zustände bei 360 (grün) und 280 nm (blau). (a) Bn-Bn-NBI; Die Fluoreszenz nach Anregung mit 360 und 280 nm ist zusätzlich 20-fach vergrößert dargestellt. (b) Ph-Ph-NBI.

Eine für die nachfolgenden Experimente wichtige Information über die extrem schnelle Relaxation der höherangeregten elektronischen Zustände S_n in den S_1 liefert der Vergleich

der Fluoreszenzintensitäten nach Anregung in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 sowie in die höherliegenden elektronischen Zustände S_n . Nach der Kasha-Regel findet Fluoreszenz nur aus dem Zustand S_1 statt. Im Folgenden werden die beiden Hauptmoleküle Bn-Bn-NBI und Ph-Ph-NBI (Schema 2) betrachtet.

Die stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren der molekularen Lösungen in Chloroform sind in Abbildung 4.4 (a) und (b) dargestellt. Die Absorptionsspektren der beiden Moleküle sind praktisch identisch. Die Anregung in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 erfolgt jeweils bei 500 nm (magenta), in die Banden der nächsthöher gelegenen Zustände S_n bei 360 nm (grün) und bei 280 nm (blau). Bei beiden Molekülen ist die Fluoreszenz aus den höher gelegenen elektronischen Zuständen sehr schwach, aber klar beobachtbar. Hier tritt eine Verletzung der Kasha-Regel auf. Für Bn-Bn-NBI lässt sich ein Faktor von etwa 50-100 für das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten aus dem S_1 -Zustand und aus den höheren Zuständen angeben. Die Fluoreszenzintensitäten aus den höheren Zuständen sind bei beiden Molekülen etwa gleich groß. Außerdem ist nach Anregung in die höchste Bande eine sehr schwache Fluoreszenz aus der mittleren Bande beobachtbar. Die spektrale Position der Fluoreszenzbande aus dem S_1 -Zustand ist jeweils unabhängig von der Anregungswellenlänge.

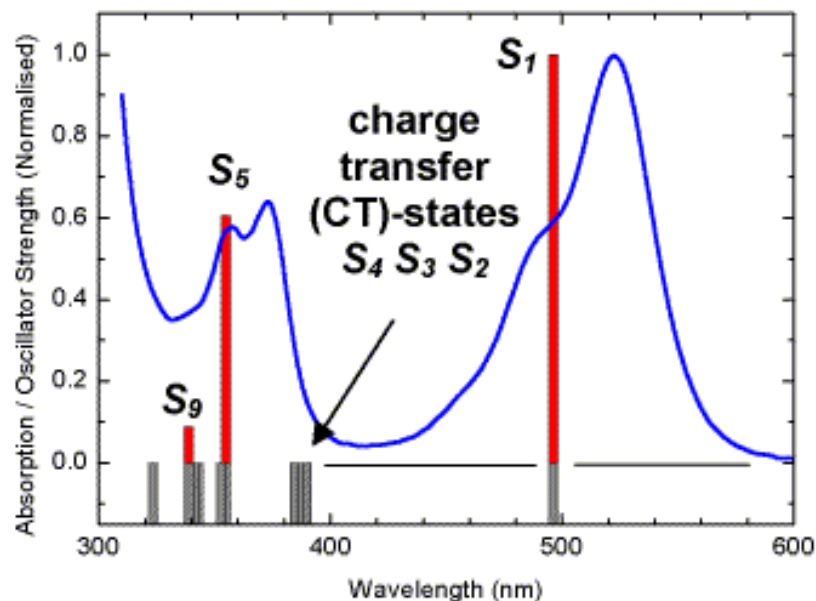


Abbildung 4.5: Stationäres Absorptionsspektrum eines NBI in Chloroform (blau) und berechnetes Absorptionsspektrum (rot und grau) bei normierter Oszillatorstärke.

Die beschriebenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Moleküle nach Anregung der höheren Zustände sehr schnell kaskadenartig nichtstrahlend in den Zustand S_1 übergehen. Die Lebensdauer der höheren Zustände lässt sich anhand der Fluoreszenzintensitäten abschätzen zu etwa zwei Größenordnungen kleiner als die Lebensdauer des S_1 -Zustands, was sich mit einer S_1 -Lebensdauer von 41 ps [III] zu wenigen hundert Femtosekunden angeben lässt. Für zeitaufgelöste Experimente bedeutet dies, dass die Messung der Dyna-

4 Intramolekularer Ladungstransfer

mik aus dem S_1 -Zustand unabhängig ist von der Absorptionsbande, die angeregt wird, weil sich Zeitkonstanten von S_1 und S_n genug unterscheiden und die spektralen Signaturen nach kürzester Zeit der Dynamik aus dem S_1 -Zustand zuzuordnen ist.

Abbildung 4.5 zeigt die berechnete normierte Oszillatorstärke der elektronisch angeregten Zustände (rote und graue Balken) des NBI im Vergleich zum stationären Absorptionsspektrum in Chloroform (blau). Die *ab initio* Rechnungen wurden wiederum von Dr. Igor Pugliesi mit der Methode TDDFT B3LYP / SVP ($\sim 6\text{-}31\text{G}^*$) durchgeführt. Die Lage der theoretisch ermittelten Zustände stimmt gut überein mit dem gemessenen Absorptionsspektrum. Die leichte Verschiebung der Linien gegenüber den experimentellen Daten hat ihren Ursprung wahrscheinlich darin, dass bei der Berechnung keine Solvation durch das Lösungsmittel berücksichtigt wurde. Da sich die Polarität des Moleküls nach Anregung geringfügig ändern kann, werden die Zustände durch Anordnen der leicht polaren Lösungsmittelmoleküle stabilisiert und ihre Energien somit herabgesenkt [99, 100, 101, 102]. Die Folge ist eine leichte Rotverschiebung der Spektren. Die Grafik lässt erkennen, dass die Absorptionsbande bei 360 nm nicht dem S_2 zuzuordnen ist, sondern es sich um den höheren Zustand S_5 handelt. Dazwischen befinden sich drei dunkle Zustände, die durch die grauen Balken mit verschwindender Oszillatorstärke angedeutet sind. Auch im UV-Bereich befinden sich Zustände, darunter auch wiederum einige dunkle, so dass der Bande bei 300 nm ein relativ hoher elektronisch angeregter Zustand zugeordnet werden kann

Zeitaufgelöste Messungen der Transmission

Aus der Dynamik der zeitaufgelösten Transmissionsspektren, die mittels der Anregungs-Abfrage-Spektroskopie aufgezeichnet wurden (s. Kapitel 2), gewinnt man Hinweise über die Art und die Geschwindigkeit der molekularen Prozesse in den NBI-Derivaten. Die Ergebnisse werden zusätzlich durch die theoretische Betrachtung der Potentiallandschaft im angeregten Zustand in TDDFT-Rechnungen, durchgeführt von Dr. Igor Pugliesi, untermauert.

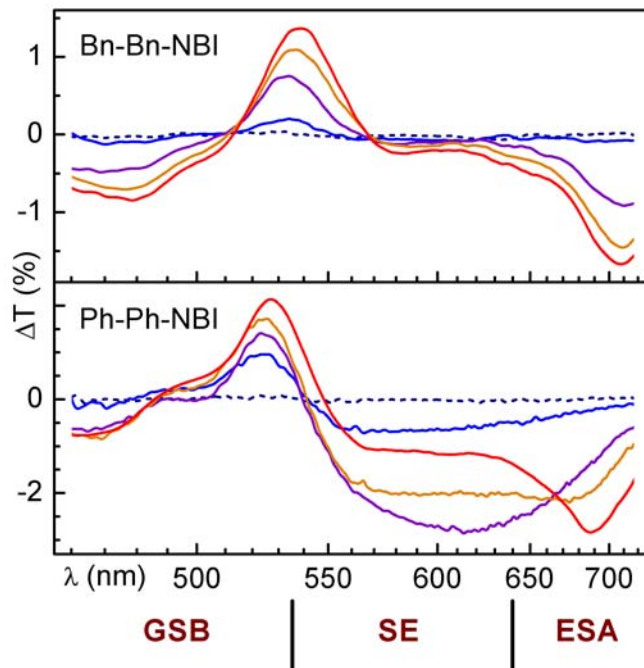


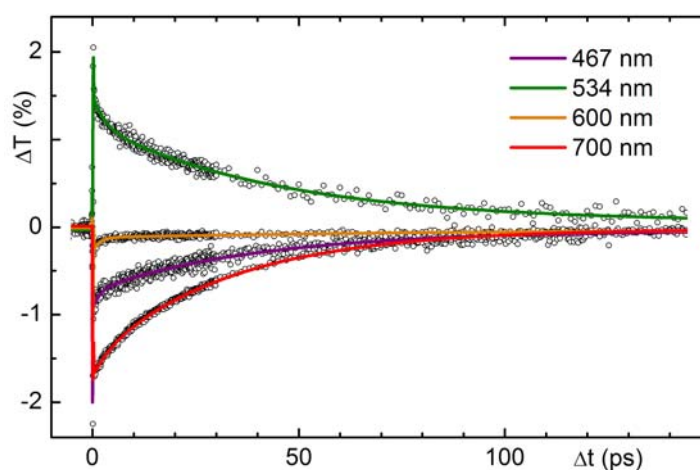
Abbildung 4.6: Transiente Transmission von Bn-Bn-NBI und Ph-Ph-NBI in Chloroform nach Anregung bei 520 nm (a) Bn-Bn-NBI: gemessen nach 1 (rot), 5 (orange), 20 (violett), 100 (blau) und 500 ps (gestrichelt). (b) Ph-Ph-NBI: nach 0.3 (rot), 1 (orange), 5 (violett), 20 (blau) und 500 ps (gestrichelt). Im unteren Teil der Grafik sind die Bereiche der Beiträge des Grundzustandsbleichens (GSB), der stimulierten Emission (SE) und der Absorption in höhere Zustände (ESA) gekennzeichnet.

Abbildung 4.6 zeigt die transiente Transmission von Bn-Bn-NBI (a) und Ph-Ph-NBI (b) aufgenommen zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung bei 520 nm. Die Bereiche, in denen Grundzustandsbleichen (GSB), stimulierte Emission (SE) und Absorption in höhere Zustände (ESA) beitragen, sind unterhalb der Wellenlängenskala angegeben. Die spektralen Signaturen beider Moleküle unterscheiden sich deutlich im Bereich der SE zwischen 540 und 640 nm, wo bei Ph-Ph-NBI die Signaltransmission zunächst abnimmt und dann wieder zunimmt. Die Zunahme der Transmission bedeutet einen Beitrag der SE zu frühen Zeiten der Dynamik und die Abnahme der Transmission einen überwiegenden Beitrag der ESA. Bei Bn-Bn-NBI ändert sich das Signal in demselben Wellenlängenbereich nur wenig. Dort scheinen SE und ESA zwei konkurrierende Prozesse zu sein.

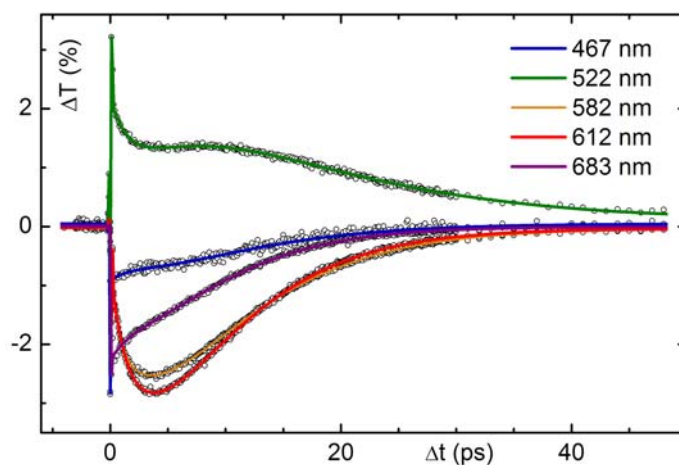
Für ein genaueres Bild werden mit Hilfe dieser Übersicht Zeitkurven an den entscheidenden Stellen GSB, SE und ESA aufgenommen. Die Modellierung der experimentellen Daten erfolgt im allgemeinen anhand einer Funktion, die das Gesamtsignal mit Hilfe von Exponentialzerfällen in die einzelnen Beiträge der SE, des GSB und der ESA aufspaltet [103]. Die daraus gewonnenen Zeitkonstanten werden anschließend mit Hilfe der spektralen Signaturen den Moleküldynamiken zugeordnet. Die S_1 -Lebensdauer des Bn-Bn-NBI be-

4 Intramolekularer Ladungstransfer

trägt 41 ps, die des Kontrollmoleküls A-A-NBI 38 ps. Die beiden Zeiten sind nahezu identisch und geben die Zerfallskonstante der Fluoreszenz im NBI ohne intramolekularen Ladungstransfers an. Sie deuten auf eine Löschung der Fluoreszenz aufgrund von ISC hin [94, 104]. Zusätzlich wird in beiden Molekülen eine schnellere Zeitkonstante von 2.8 bzw. 2.1 ps bei geringer Amplitude beobachtet, was als ein Beitrag der Schwingungskühlung gedeutet werden kann.



(a)



(b)

Abbildung 4.7: Transiente Transmissionsänderung des Bn-Bn-NBI (a) und des Ph-Ph-NBI (b) in Chloroform. Die gemessenen Daten sind als Kreise dargestellt, die zugehörigen angefitzten Modellfunktionen bei unterschiedlichen Abfragewellenlängen als durchgezogene Linien mit entsprechendem Farbcode.

Die gemessenen Zeitkonstanten sind ähnlich denen, die in anderen Molekülen in Lösung beobachtet wurden [V, 105, 106] (s. auch Kapitel 5). Nach einer schnellen Schwingungsverteilung gehen die Moleküle also strahlend in ihren Grundzustand über. Jedoch deutet eine S_1 -Lebensdauer von 40 ps auch auf einen starken Beitrag des Intersystem-Crossing [79] hin.

Die modellierten Daten der transienten Transmissionsänderung des Bn-Bn-NBI sind in Abbildung 4.7 (a) dargestellt. Der Farbcode bezieht sich auf die unterschiedlichen Abfragewellenlängen im Anreg-Abfrage-Experiment.

Die Dynamik des Ph-Ph-NBI, bei dem die Fluoreszenz stark unterdrückt ist, unterscheidet sich sehr deutlich von dem soeben beschriebenen Verhalten des Bn-Bn-NBI (s. Abbildung 4.7 (b)). Das Molekül gelangt deutlich schneller in seinen Grundzustand und die Dynamik der Spektren fällt wesentlich komplexer aus. Die kompletten transienten Spektren sind in Abbildung 2 und 3 der eigenen Veröffentlichung [III] dargestellt.

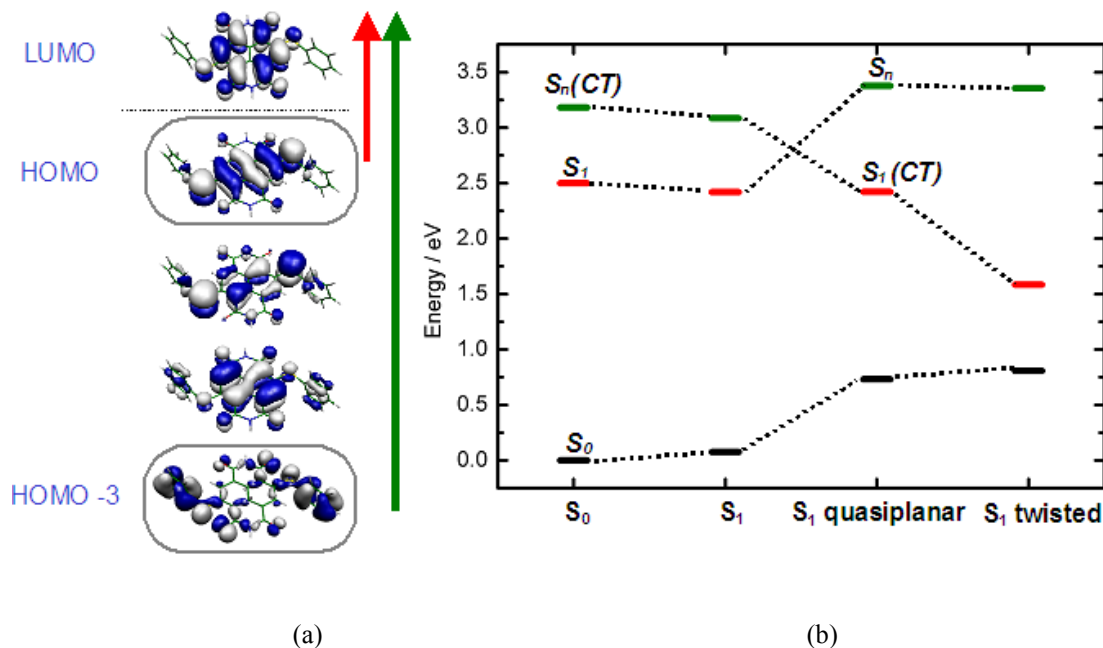


Abbildung 4.8: (a) Berechnete Orbitale des Ph-Ph-NBI in der für den Grundzustand S_0 optimierten Energie, die den optischen Übergängen nach S_1 und S_n beteiligt sind. (b) Geometrieoptimierte Zustandsenergien der S_1 und S_n im Ph-Ph-NBI mit den zugehörigen Konformationen.

Die gemessenen Daten können weder mit einem biexponentiellen Abfall noch mit einem triexponentiellen Abfall so beschrieben werden, dass stabile Modellparameter resultieren, die das zeitliche Verhalten der Spuren bei unterschiedlichen Abfragewellenlängen einheitlich und konsistent beschreiben. Beim Anpassen von zwei Exponentialzerfällen fallen die Zeitkonstanten für dieses Molekül stets sehr ähnlich aus und die zugehörigen exponentiellen Vorfaktoren sind sehr groß mit entgegengesetztem Vorzeichen. In Anhang A1 befindet sich die analytische Ausformulierung der Differentialgleichungen für ein Ratenmodell, bei dem zwei der drei Zerfallskonstanten gleich sind. Das resultierende Gesamtsignal liefert eine Modellfunktion, die stabile Modellparameter über den gesamten spektral zugänglichen Bereich des Ph-Ph-NBI liefert. Das Ergebnis dieser Modellierung ist ein exponentieller Abfall mit einer schnellen Zeitkonstante von

4 Intramolekularer Ladungstransfer

(1.2 ± 0.5) ps und eine Dynamik, die einem sukzessiven Zerfall von Zuständen mit der gleichen Zeitkonstante von (6.4 ± 1.4) ps entspricht. Mit Hilfe der TDDFT-Rechnungen, bei denen Zustandsenergien des lokal angeregten Zustands S_1 sowie die Energien der geometrieoptimierten Zustände vor und nach einem Ladungstransfer berechnet wurden, können die Zeiten recht eindeutig molekularen Prozessen zugeordnet werden.

Berechnete Orbitalenergien in den unterschiedlichen Konformationen

Abbildung 4.8 (a) zeigt die berechneten höchstgelegenen Orbitale (Grenzorbitale, [107]) HOMO (*highest occupied molecular orbital*) bis HOMO-3 sowie das LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) in der für den Grundzustand optimierten Geometrie und (b) die geometrieoptimierten Zustandsenergien des S_0 , S_1 und eines elektronisch höher angeregten Zustands S_n des Ph-Ph-NBI. Die Farbe des Pfeils für einen Übergang in (a) entspricht der Farbe, in der der jeweils angeregte Zustand in (b) dargestellt ist. Auf der waagerechten Achse in (b) sind die zugrundeliegenden Molekülgeometrien der Berechnung angegeben. Durch die Anregung von S_0 nach S_1 ändern sich die Geometrie und somit die Zustandsenergien nur sehr wenig. Unter Annahme eines Ladungstrfers von der funktionalen Gruppe zum Chromophor ist das energetische Minimum nach einer Konformationsänderung erreicht. Während der Substituent vor dem Ladungstransfer fast senkrecht zur Ebene des Chromophors angeordnet ist, liegt er nach dem Ladungstransfer in dessen Ebene (S_1 quasiplanar). Bei dieser Konformationsänderung wird die Rolle der beiden höheren Orbitale vertauscht. Der S_1 -Zustand bekommt einen Charakter mit einer Elektronenverteilung, die auf dem Substituenten lokalisiert ist (HOMO-3). Das infolge der Anregung einfach besetzte Orbital (ursprünglich HOMO), das auf dem Chromophor lokalisiert ist, wird energetisch abgesenkt. Die Energie des Systems wird minimiert, indem ein Elektron auf das tieferliegende Orbital übertragen wird und ein CT (*charge transfer*)-Zustand entsteht. Dieser liegt jedoch noch nicht im globalen Potentialminimum, das erst nach einer weiteren Konformationsänderung erreicht ist. Der gesamte Substituent klappt dabei aus der Ebene des Chromophors heraus („ S_1 twisted“). Die Energielücke zwischen dem Grund- und dem ersten angeregten Zustand wird mit jedem beschriebenen Schritt kleiner.

Die Komplexität der experimentell bestimmten Moleküldynamik geht einher mit den berechneten Zwischenzustände, die das molekulare System durchläuft, bevor es zurück in seinen Grundzustand übergeht (s. Abb. 4.8 und 4.9). Auf dieser Basis lassen sich den einzelnen Zwischenschritten nun die Zeitkonstanten aus der Modellierung der Messdaten zuordnen. Nach Anregung in den S_1 -Zustand geht das System mit einer Konstante von 1.2 ps in den quasiplanaren Zustand über, so dass ein Ladungstransfer stattfinden kann. Mit einer langsameren Konstante von 6.4 ps wird der Zustand CT in der hochgeklappten Konformation erreicht. Der Grundzustand wird mit einer sehr ähnlichen Zeitkonstante erreicht, die in dem verwendeten Modell ebenfalls 6.4 ps beträgt. Die physikalische Bedeutung der beiden gleichen Raten ist noch unklar. Offensichtlich ist die treibende Kraft

4 Intramolekularer Ladungstransfer

dieser beiden Prozesse sehr ähnlich. Um in den Grundzustand zu gelangen, muss das Molekül eine weitere Konformationsänderung durchlaufen, die mit einer Rückbewegung des Substituenten verbunden ist.

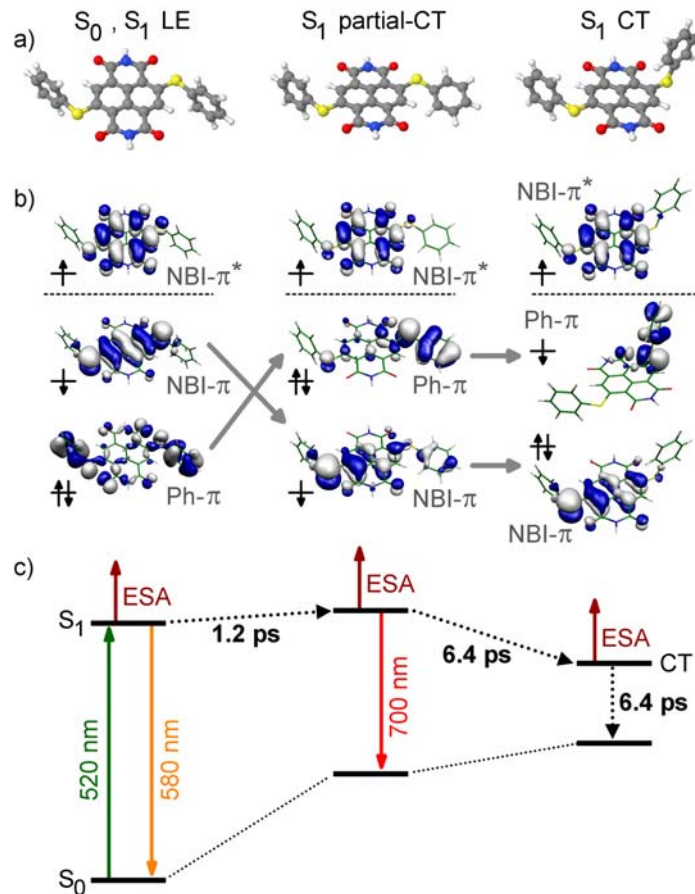


Abbildung 4.9: (a) Geometrieoptimierte S_0 und S_1 -Zustandsminima eines NBI. (b) An der Ladungstransferdynamik teilnehmende Orbitale (c) Energieschema der Dynamik mit den zugehörigen optischen Übergängen und Zeitkonstanten.

Um sicherzugehen, dass der experimentell beobachtete Zerfall mit der gleichen Rate nicht auf die Symmetrie des Moleküls und somit einen möglichen Doppel-Elektrontransfer zurückzuführen ist, habe ich der Gruppe von Prof. Marcel Mayor vorgeschlagen, ein asymmetrisch substituiertes Molekül (A-Ph-NBI, Chart 1 in [III]) zu synthetisieren und spektroskopisch zu untersuchen. Es wurde dabei eine aromatische Gruppe durch eine Alkylgruppe ersetzt, wie bei A-A-NBI, da diese kein Elektron liefern kann. Die spektralen und zeitlichen Signaturen entsprechen denen des Ph-Ph-NBI, und die Zeitkonstanten sind sehr ähnlich: (1.2 ± 0.3) ps für den schnellen exponentiellen Zerfall und (7.2 ± 1.3) ps für den Zerfall mit der gleichen Rate. Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Dynamik der beiden verglichenen Moleküle identisch. Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass der Elektrontransfer im Ph-Ph-NBI eindeutig auf nur einen der beiden Substituenten zurückzuführen ist und die damit verbundene Konformationsänderung im Molekül asymmetrisch

4 Intramolekularer Ladungstransfer

ist. Eine ähnliche Beobachtung wurde von Karpiuk et al. [108] am Malachitgrünlaktone gemacht, wo ein Elektrontransfer von nur einer der beiden Donorgruppen stattfindet.

Für einen Vergleich der aus den transienten Transmissionsmessungen gewonnenen Zeitkonstanten mit Werten aus der Literatur sollte angemerkt werden, dass für eine Elektrontransferreaktion meist der Donorteil des Moleküls angeregt wird [72, 75, 76, 77, 78, 96]. Die Ladungstransferzeiten bewegen sich im weiten Rahmen von 1.7 ps [75] und 420 ps [77] in Toluol, abhängig vom Donor. Außerdem hängt die Ladungstransferzeit vom Lösungsmittel ab [75]. Eine der wenigen Ausnahmen ist die Arbeit von Ganesan et al. [109], in der ein tetraedrisch angeordnetes Naphthalin-Multichromophor und eine Modellverbindung ausführlich spektroskopisch zeitaufgelöst untersucht werden. Die Modellverbindung ist ein terminal am Imidende phenylsubstituiertes Naphthalinbisimid, in dem mit einer Zeitkonstante von 0.5 ps ein Ladungstransfer zum Chromophor stattfindet. Dieser CT-Zustand weist eine Fluoreszenzbande im Bereich zwischen 500 und 650 nm auf, die bei einem terminal alkylsubstituierten Molekül fehlt. Diese Fluoreszenzbande wird deshalb dem CT-Zustand zugeschrieben und ihre spektrale Position ist abhängig vom Lösungsmittel. Sie ist außerdem ein selten beobachtetes Beispiel für eine fluoreszenten CT-Zustand und geht einher mit der Beobachtung einer verspätet einsetzenden Fluoreszenzbande im Ph-Ph-NBI, die ebenfalls dem CT-Zustand zugeschrieben wird.

Die transiente Fluoreszenz des Ph-Ph-NBI

Die in diesem Kapitel bisher beschriebenen Ergebnisse beruhen auf transienten Absorptions- und Transmissionsmessungen. Die Motivation für diese zeitaufgelösten Messungen stammt ursprünglich aus der Beobachtung einer Fluoreszenzlöschung im Ph-Ph-NBI. Die spektralen Signaturen in den transienten Transmissionsmessungen beinhalten sowohl Beiträge der transienten stimulierten Emission (SE), als auch der Absorption in höhere Zustände (ESA, *excited state absorption*). Die Dynamik der stimulierten Emission ist in diesem Fall gut vergleichbar mit der Dynamik der Fluoreszenz, da in beiden Fällen die Population des S_1 proportional ist zur Intensität der durch den strahlenden Übergang verursachten Emission. Der reine Beitrag der Emission lässt sich in einem Experiment beobachten, bei dem zeitaufgelöst die Fluoreszenz aus dem S_1 -Zustand detektiert wird. Diese Messungen wurden schließlich in der Gruppe von Dr. Peter Gilch von Björn Heinz an einem Aufbau mit einem optischen Kerr-Schalter durchgeführt [110]. Das Detektionszeitfenster der Fluoreszenz wird dabei über einen Auslöse-Impuls in einem Kerr-Medium bestimmt, wobei die Polarisation des Lichts aus der Fluoreszenz geeignet auf Durchlass geschaltet wird. Die Anregungswellenlänge im Aufbau war zur Zeit der Messung auf 270 nm eingestellt, die Untersuchung des NBI wurde in eine seinerzeit laufende Messreihe integriert. Wie bereits weiter oben im Text diskutiert wurde, wird das Messergebnis für die Dynamik aus dem S_1 dadurch nicht verfälscht.

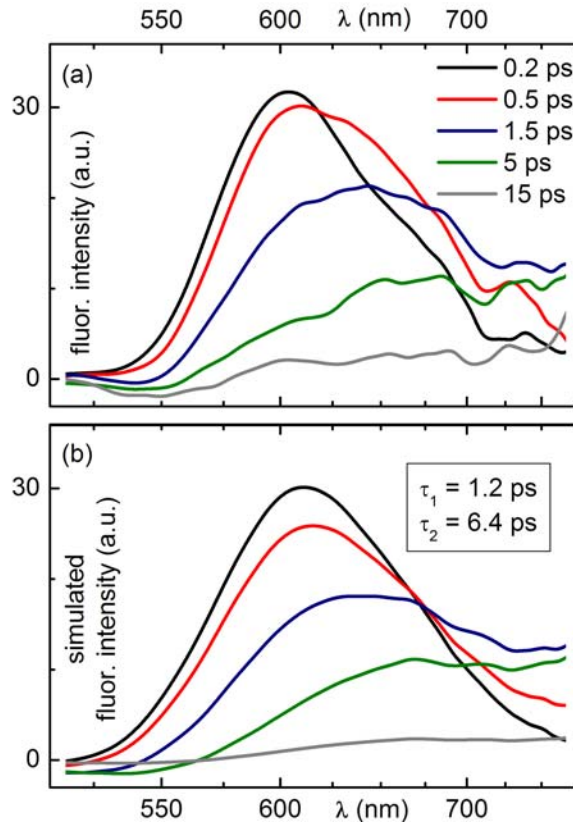


Abbildung 4.10: Transiente Fluoreszenzspektren des Ph-Ph-NBI zu den angegebenen Zeiten. (a) Messdaten aus dem Kerr-Gating-Experiment (b) Simulierte Spektren, die mit den aus transienten Absorptionsmessungen gewonnenen Zeitkonstanten 1.2 und 6.4 ps erhalten wurden.

Ähnlich wie im Fall der Transmissionsmessungen wurden die experimentellen Daten der transienten Fluoreszenz modelliert (Abbildung 4.10 (a)). Aus den Zeitschnitten, die mit einem Abstand von $\Delta\lambda = 5$ nm aufgezeichnet wurden, erhält man durch Anfüten einer biexponentiellen Funktion zwei globale Zeitkonstanten. Da der Datensatz für kleine Signale sowie im roten Spektralbereich mit einem starken Rauschen behaftet ist, wurde lediglich der Bereich zwischen 550 und 700 nm zur Modellierung zugelassen. Die so erhaltenen Konstanten beschreiben eine spektrale Dynamik, die weder in den stationären Fluoreszenzmessungen noch in den transienten Transmissionsmessungen zugänglich ist. Mit einer ersten kürzeren Zeit von $(1.0 \pm 0.5 / -0.2)$ ps zerfällt eine Fluoreszenzbande, die ihren Schwerpunkt bei etwa 580 nm hat, also in der blauen Flanke der stationären Fluoreszenz lokalisiert ist. Mit derselben kurzen Zeit steigt gleichzeitig eine hierzu rotverschobene Bande mit einem Schwerpunkt bei etwa 700 nm an. Diese rotverschobene Bande zerfällt anschließend mit einer längeren Zeitkonstante von $(5.6 \pm 0.6 / -3.9)$ ps. Es findet also eine zeitliche Umformung der Fluoreszenzbande mit einem Schieben zum roten Spektralbereich hin statt.

Die Ergebnisse aus dem Kerr-Experiment stimmen innerhalb der Fehlergrenzen erstaunlich gut mit denen aus den transienten Transmissionsmessungen überein und tragen

4 Intramolekularer Ladungstransfer

zur Konsistenz der bisher gewonnen experimentellen und theoretischen Ergebnisse bei, die in Abbildung 4.9 zusammengefasst sind. Nach Übergang in die quasiplanare Konfiguration verschwindet die Fluoreszenz aus dem lokal angeregten Zustand mit einer kurzen Zeitkonstante von 1.2 ps. Gleichzeitig setzt in der neuen Konfiguration eine rotverschobene Fluoreszenz ein, für die der strahlende Übergang zwischen den energetisch neu angeordneten Orbitalen verantwortlich ist. Das Molekül befindet sich zu diesem Zeitpunkt bereits in dem CT-Zustand, was bedeutet, dass der Übergang zwischen einem höherliegenden Orbital, welches auf dem NBI-Chromophor lokalisiert ist, und einem tieferliegenden Orbital, welches auf dem Substituenten lokalisiert ist, stattfindet. Es handelt sich also offenbar um einen fluoreszierenden CT-Zustand. Der quasiplanare Zustand geht schließlich mit einer längeren Zeitkonstante von 6.4 ps in den „CT-twisted“-Zustand über, aus dem keine Fluoreszenz detektiert werden konnte, weil dieser möglicherweise ein dunkler Zustand ist oder die Fluoreszenz noch wesentlich weiter im NIR liegt. Anschließend geht das Molekül strahlungslos wieder in seinen Grundzustand über. Der gesamte Prozess stellt somit einen geschlossenen Kreislauf mit Hin- und Rücktransfer einer negativen Ladung sowie einer reversiblen asymmetrischen Konformationsänderung dar.

Abbildung 4.10 (b) zeigt eine Simulation des Fluoreszenzspektrums mit den beiden Zeitkonstanten 1.2 und 6.4 ps, die aus den transienten Transmissionsmessungen gewonnen wurden, und auf dem Datensatz aus den transienten Fluoreszenzspektren beruhen. Bis auf eine Verschiebung, die im Simulationsprogramm nicht integriert war, können die transienten Spektren gut anhand der beiden Zeitkonstanten reproduziert werden. Dieses Ergebnis untermauert das Zustandsmodell, das in Abbildung 4.9 vorgestellt wurde.

Im nächsten Abschnitt werden neue Aspekte hinsichtlich der Kontrollierbarkeit der beschriebenen Moleküldynamik, ihre Anwendung auf eine neue Klasse von Molekülen sowie die technologischen Anwendungsmöglichkeiten des Ladungstransferprozesses in Naphthalinbisimiden vorgestellt.

4.1.3 Offene Fragen und Ziele der Funktionalisierung von Naphthalin-Derivaten

Die im vorangehenden Abschnitt sowie in der eigenen Arbeit [III] vorgestellte komplexe Ladungstransferdynamik im Ph-Ph-NBI lässt Raum für die Konzeption weiterer experimenteller Untersuchungen und Substanzen, die ein noch tieferes Verständnis der molekularen Vorgänge ermöglichen. Dieses Verständnis bietet eine Grundlage für die chemische Synthetisierung neuer Molekülklassen aber auch für deren vielversprechenden Einsatz auf dem relativ jungen technologischen Gebiet der Molekularelektronik. Zunächst stellt sich die Frage nach der Ähnlichkeit der Zeitkonstanten für den Übergang in den CT-Zustand und zurück in den Grundzustand suchen, und ob sich eventuell ein Zwischenschritt in dem Prozess einsparen ließe. Für die Beantwortung dieser Fragen ist der erste und einfachste Anknüpfungspunkt eine Variation des Lösungsmittels. In allen bisher vorgestellten Mes-

sungen wurde Chloroform als Lösungsmittel verwendet. Bei der Auswahl anderer Lösungsmittel ist zu beachten, nicht mehr als einen Parameter wesentlich zu ändern. Zum Beispiel würde in einem stärker polaren Lösungsmittel aufgrund von Solvation [73, 101, 102] die Emissionswellenlänge des ersten quasiplanaren CT-Zustands und des finalen „CT-twisted“-Zustands ins Rote verschieben [111]. Dadurch könnte die Frage beantwortet werden, inwiefern es sich bei dem ersten Zwischenzustand schon um einen CT-Zustand handelt. Wäre dies noch kein CT-Zustand, hätte die Polarität des Lösungsmittels wenig oder keine Auswirkung auf die Emissionswellenlänge aus diesem Zwischenzustand.

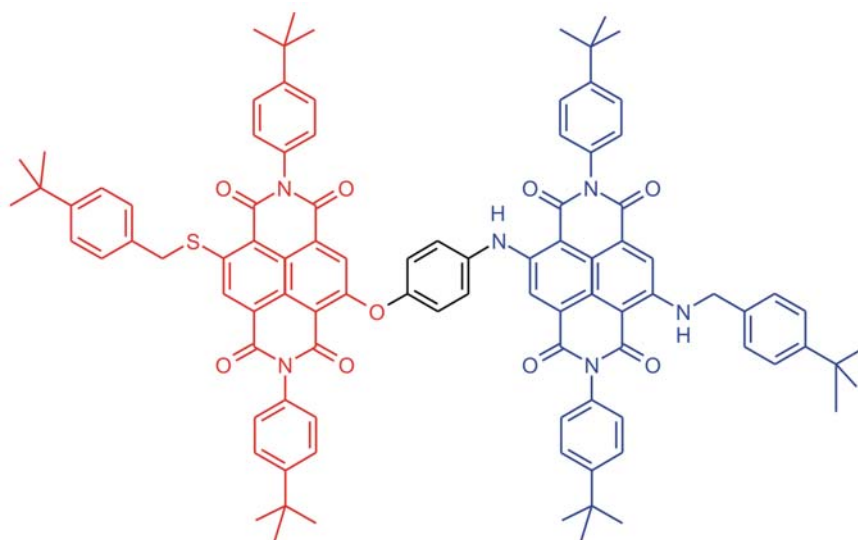
Eine Änderung der Konformation beim Ladungstransfer wurde mehrfach beobachtet [111, 112, 113]. Es ist denkbar, dass die Konformationsänderung während des Prozesses abhängig ist von der Viskosität des Lösungsmittels. Bei ähnlicher Polarität aber deutlich höherer Viskosität ließe sich die Konformationsänderung verlangsamen. Eventuell könnte man eine unterschiedliche Auswirkung auf den Übergang zum „twisted-CT“-Zustand und von dort zum Grundzustand beobachten. Damit würde man anstatt eines Modells mit zwei gleichen Zeitkonstanten unterschiedliche Konstanten finden, womit sich der Gesamtprozess als dreixponentieller Zerfall darstellen würde.

Streng genommen handelt es sich bei einem kontinuierlichen Übergang zwischen zwei Konformeren um kein Ratenverhalten, wie es bei einem Ensemble mit Übergang zwischen diskreten Zuständen der Fall ist. Trotzdem bieten die experimentell und theoretisch durch Modellierung gewonnenen Zeitkonstanten einen Anhaltspunkt für die Geschwindigkeit und den sequentiellen Charakter der molekularen Photoreaktion. Es ist zu erwarten, dass sich diese Konstanten mit den experimentellen Bedingungen wie in den vorangehenden Absätzen beschrieben ändern.

Eine weitere Möglichkeit, die Moleküldynamik zu beeinflussen, besteht darin, die Beweglichkeit der Substituenten sterisch einzuschränken. Würde man beispielsweise an die aromatischen Gruppen große, sperrige Reste anhängen, könnte das gesamte Molekül nicht in eine planare Konfiguration übergehen. Damit wäre womöglich auch ein Ladungstransfer erschwert oder sogar unterbunden. Umgekehrt ließe sich der Ladungstransfer eventuell durch Auslassen eines Zwischenschritts im dynamischen Prozess beschleunigen, indem die Donorsubstituenten durch geeignete Bindungen in einer planaren Konfiguration gehalten werden. Tatsächlich unterscheidet sich die kürzlich von Dr. Igor Pugliesi gemessene noch unveröffentlichte Dynamik der durch Stickstoff funktionalisierten Naphthalinbisimide [55, 73, 74] von der des Ph-Ph-NBI. Es wird ein doppelt exponentieller Zerfall mit den Konstanten 2.6 und 62 ps beobachtet, es fehlt ein sequenzieller Zerfall mit der gleichen Rate. Durch eine Wasserstoffbrücke, die sich zwischen dem am Stickstoffatom befestigten Wasserstoff und dem Sauerstoff der Imidgruppe ausbildet, wird wahrscheinlich eine planare Ausgangskonfiguration begünstigt. Die vollständige Interpretation der experimentellen Ergebnisse steht noch aus, jedoch ist wird vermutet, dass es sich auch in diesem Fall um einen Elektrontransfer handelt, jedoch ohne der im Ph-Ph-NBI beobachteten Konfor-

4 Intramolekularer Ladungstransfer

mationsänderung. Offenbar lässt sich also die Moleküldynamik über die Ausgangskonformation des Moleküls steuern.



Schema 3: NBI-Doppelchromophor mit einer im Roten und einer im Blauen absorbierenden Molekülhälfte, die über eine elektronenreiche Brücke miteinander verbunden sind.

Wie Blaszczyk et al. in [74] berichten, lassen sich die Absorption- und die Emissionsbande im NBI verschieben, wenn die funktionale Gruppe statt über ein Schwefelatom über ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder ein Selenatom angebunden ist. Es ist also denkbar, dass bei zwei Chromophoren, die über unterschiedliche Atome an dieselbe Donorgruppe gebunden sind [114], der Ladungstransfer von der Donorgruppe zu einem der Chromophore hin über die Wellenlänge des Anregimpulses gesteuert werden kann. Je nachdem, welche Einheit angeregt würde, könnte die Ladung auf diese übertragen werden. Die ersten Ergebnisse der stationären und zeitaufgelösten Messungen, die von Roland Appel im Rahmen einer Praktikumsarbeit durchgeführt wurden, erfüllen diese Erwartung jedoch nicht. Die Indizien sprechen eher dafür, dass ein Elektrontransfer nur zu einem der beiden Chromophore stattfinden kann, unabhängig davon, welches Chromophor angeregt wurde. Die beiden Chromophore sind so funktionalisiert, dass eines im roten und eines im blauen Spektralbereich absorbiert (Schema 3). Die Fluoreszenzbande des im Blauen absorbierenden Chromophors deckt sich zum Teil mit der Absorptionsbande des im Roten absorbierenden. Nach Anregung in die blaue Bande scheint ein sehr schneller Förster-Energietransfer (FRET, *Förster resonance energy transfer*) stattzufinden, wie er auch schon von Würthner et al. für ein ähnliches Doppelchromophor auf der Basis von Naphthalinbisimidin beobachtet wurde [73]. Die stationäre Fluoreszenz aus der blauen Bande ist im Maximum um einen Faktor von etwa 5 schwächer als die aus der roten Bande. Aus den zeitaufgelösten Messungen gewinnt man drei Zeitkonstanten nach Anregung der blauen Bande und zwei Konstanten nach Anregung der roten Bande. Die zusätzliche Zeitkonstante für die Anregung im Blauen ist nur etwa 150 fs lang und wird dem Förster-Transfer

zugeordnet. Die übrigen beiden Konstanten, die in der Dynamik nach Anregung des einen und des anderen Chromophors vorkommen, werden dem Ladungstransfer zum Chromophor mit der roten Absorptionsbande zugeordnet. Dieser ist nach den bisherigen Erkenntnissen nur dann möglich, wenn sich der Chromophor im angeregten Zustand befindet. Dies kann entweder durch direkte Anregung mit einem Laserimpuls erreicht werden oder durch FRET. Die Konstanten betragen 1.5 und 21 ps und ähneln denen, die von Dr. Igor Pugliesi im mit Stickstoffatomen funktionalisierten Molekül beobachtet wurden (s. oben). Daher geht man zum jetzigen Zeitpunkt davon aus, dass die Prozesse in beiden Molekülen vergleichbar sind und mit einem Elektrontransfer vom Substituenten zum Chromophor verbunden sind. Eine detaillierte Diskussion und Zuordnung der Konstanten zu Einzelprozessen ist Teil der weiterführenden Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Naphthalinbisimide.

Die Genauigkeit der experimentell und theoretisch durch Modellieren erhaltenen Daten ließe sich durch eine Modifikation in der Detektion des transmittierten Signals im Anreg-Abfrage-Experiment erhöhen. Üblicherweise gewinnt man die Zeitkonstanten aus der Modellierung der Zeitkurven, die bei diskreten Wellenlängen aufgezeichnet wurden. Um abzuschätzen, welche Abfragewellenlängen für eine Interpretation der Daten hilfreich sein könnten, werden zunächst transiente Spektren bei unterschiedlichen festen Verzögerungen zwischen dem Anreg- und dem Abfrageimpuls aufgenommen. Diese beiden Detektionsmodi sind gleichzeitig im Experiment zugänglich, wenn zur Abfrage ein Weißlicht zur Verfügung steht, was in den bisher beschriebenen Messungen der Fall war. Durch die Auswahl der Abfragewellenlängen für die Zeitschnitte der Spektren geht die Information bei den übrigen Wellenlängen verloren. Oft stellt der Experimentator jedoch nach Beenden des Experiments fest, dass eine Abfrage bei einer weiteren Wellenlänge zur Interpretation der Ergebnisse hilfreich gewesen wäre. Würde man nun statt einer Kombination aus Spektrographen und Photodiode eine CCD-Kamera zur Detektion des transmittierten und spektral aufgefächerten Lichts verwenden, könnte man quasi-kontinuierlich den zeitlichen Verlauf der transienten Spektren aufzeichnen. Diese Methode wird erfolgreich in anderen Experimenten wie auch dem Kerr-Experiment zur Detektion der transienten Fluoreszenz (siehe zweiter Abschnitt des Kapitels 4.1) verwendet. Ein wichtiger Vorteil bei der Auswertung der Daten ist die Anpassung von Modellparametern an das gesamte Spektrum. Eine entsprechende Anordnung wird gerade in der Arbeitsgruppe aufgebaut [115].

4 Intramolekularer Ladungstransfer

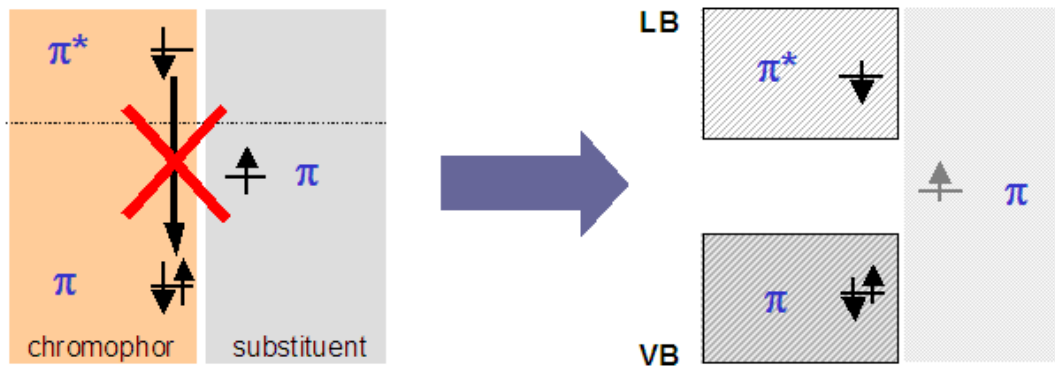


Abbildung 4.11: Analogie zwischen dem Orbitalbild eines Moleküls und dem Bändermodell eines Halbleiters. Das nach Ladungstransfer halbbesetzte π^* -Orbital des Chromophors wird zum Leitungsband.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Naphthalinbisimid-Moleküle gelten als Kandidaten für optoelektronische Komponenten [67, 74, 84, 85]. Durch geeignete Substitution an den Imidgruppen ist es möglich, einen Schwefel-Gold-Kontakt herzustellen [86, 87, 88, 90], der eine leitende Verbindung zwischen Molekül und Metall darstellt. Betrachtet man das Molekül im Orbitalbild, so wird deutlich, dass seine Leitfähigkeit sprunghaft ansteigen würde, sobald es sich im CT-Zustand befände. Die Analogie zwischen dem Orbitalbild und dem Bändermodell eines Halbleiters wird in Abbildung 4.11 schematisiert. Die Orbitale lassen sich als Valenz- und Leitungsband verstehen, wobei das π^* -Orbital des Chromophors, das nach Ladungstransfer halbbesetzt ist, zum Leitungsband wird und das nach Ladungstransfer vollbesetzte π -Orbital des Chromophors zum Valenzband wird. Der Zustand des Moleküls ist über einen ultrakurzen Laserimpuls schaltbar. Ein solcher molekularer Schalter könnte als Quelle oder aber auch als Zähler für einzelne Elektronen dienen, da bei jedem Lichtimpuls jeweils nur ein Photon absorbiert wird und somit ein Elektron im π^* -Orbital zur Verfügung steht. Die Eigenschaften eines solchen Quantenzählers wurden bisher zur Realisierung mit Hilfe von Quantenpunkten vorgeschlagen [116, 117]. Eigenschaften wie diskrete elektronische Zustände in Molekülen, insbesondere im funktionalisierten Naphthalinbisimid-Molekül, sowie die Größe der Energielücke zwischen π und π^* sind vergleichbar mit den Zuständen und den Energien in einem Quantenpunkt. Auch Leitungseigenschaften wie die Coulomb-Blockade und der Kondo-Effekt werden sowohl in Quantenpunkten [118] als auch in Molekülen [119] beobachtet.

Der Vorteil des Moleküls gegenüber dem Halbleitermaterial ist die wesentlich einfachere Herstellung mit einer deutlich höheren Ausbeute. Um ein nulldimensionales Elektronengas in einem Halbleitermaterial herzustellen bedarf es komplexer Kristallwachstums-, Ätz-, Spalt- bzw. lithografischer Verfahren, die jedoch zu einem hohen Ausschuss führen. Die chemische Synthetisierung hingegen gestaltet sich deutlich einfacher, da hierbei die Reagenzien bei sehr genau einstellbaren und reproduzierbaren makroskopischen Bedingungen zusammengeführt werden und die Reaktion dadurch sehr kontrolliert ablaufen kann. Somit könnten die organischen Moleküle in Zukunft eine ernsthafte Konkurrenz

für die Halbleitermaterialien darstellen. Die große Bandbreite weiterer Einsatzmöglichkeiten wird im folgenden Kapitel über die Klasse der Perylenbisimide vorgestellt, die aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften bereits in vielen technologischen Bereichen genutzt werden.

Eigene Veröffentlichung:

- III: P. Krok, S. Lochbrunner, A. Błaszczuk, C. von Hänisch, M. Mayor, E. Riedle, I. Pugliesi: Excited state dynamics in core substituted naphthalene bisimides (NBI): an important aspect in the design of NBI based optoelectronic switches, J. Phys. Chem. A (2008), submitted.

Excited state dynamics in core substituted naphthalene bisimides (NBI): an important aspect in the design of NBI based optoelectronic switches

Patrizia Krok ¹, **Stefan Lochbrunner** ^{1,a}, **Alfred Blaszczyk** ², **Carsten von Hänisch** ²,
Marcel Mayor ^{2,3*}, **Eberhard Riedle** ^{1*}, and **Igor Pugliesi** ¹

¹ *Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Germany*

² *Institute for Nanotechnology, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, P. O. Box 3640, 76021 Karlsruhe, Germany*

³ *Department für Chemie, Universität Basel, Switzerland*

a present address: Institut für Physik, Universität Rostock, Universitätsplatz 3, 18055 Rostock, Germany

For a series of aryl- and/or alkylthiol core-substituted naphthalene bisimides the electronic relaxation pathway and its dependence on the substituent are investigated in a comparative femtosecond pump probe study. For the thiobenzyl core substituted derivative a three step mechanism is observed with an initial 1.2 ps rate and two subsequent, within the experimental accuracy equally fast steps of 6-7 ps. As soon as the phenyl ring is not directly bound to the sulfur atom connecting the substituent with the naphthalene bisimide core, the complex but fast relaxation pathway is switched off and a single step conversion with a decay time of about 40 ps takes place. By ab initio calculations we show that the fast mechanism is due to a two step electron transfer from the phenyl ring to the core via an intermediate state with only partial charge transfer character. Large amplitude motions of the phenyl ring change thereby the spatial overlap and coupling as well as the energetic ordering of the involved molecular orbitals. The implications of the electronic relaxation pathway on the application of substituted naphthalene bisimides as optoelectronic switches are discussed.

Keywords: Sulfur-functionalized naphthalene bisimide, ultrafast time-resolved spectroscopy, density functional theory, charge transfer, fluorescence quenching, optoelectronic switch

*To whom correspondence should be addressed.

Eberhard Riedle:

E-mail: Eberhard.Riedle@physik.uni-muenchen.de, Tel: +49 (0)89 2180 9210, Fax: +49 (0)89 2180 9202

Marcel Mayor:

E-mail address: marcel.mayor@unibas.ch, Tel: +41 (0)61 267 10 06, Fax: +41 (0)61 267 10 16

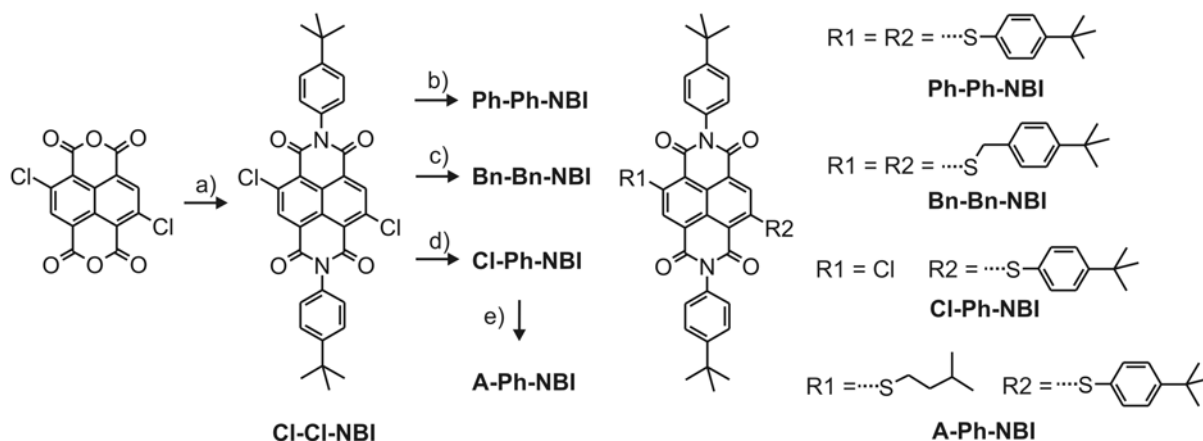
I. Introduction

The design of single-molecule optoelectronic switches is a new and promising field in nano-electronics. The first hurdle to overcome in their realization is the immobilization of a single molecule between two electrodes. Techniques to achieve this have already been established¹ and the focus lies now in the synthesis of suitable molecules. In this respect functionalized naphthalene bisimides (NBIs, also referred to as naphthalene diimides) have lately gained considerable interest in the scientific community. Known to be extremely good electron acceptors², the NBIs have gained importance in many different fields, as biochemical sensors³, in the biomedical and biotechnological industry for electron capture or cutting of DNA⁴, and in the semiconductor industry as photosynthetic cascades^{5,6}, conducting polymers and p-dopants⁷⁻⁹. Various functionalizations of the NBI molecules are possible as two different sites for substitution are offered. Substitution on the N-Termini of the dicarboxy imide group allows the control of chemical properties like e.g. the solubility or to enrich the structure with additional functional features like anchor groups for the integration in electronic circuits¹⁰. Core-substitution affects the optical and spectroscopic properties like tuning of the HOMO-LUMO gap of NBIs^{10,11}. This allows to optimize them for

specific optoelectronic applications or to adopt them to the band structure of the contacts.

Time resolved investigations are of prime importance as knowledge of the excited state dynamics of core-substituted NBIs is a crucial aspect that has to be considered in the design of these molecules for optoelectronic applications. Through them ultrafast processes occurring after excitation can be analyzed and one can distinguish between different mechanisms that dissipate the optical energy non-radiatively (fluorescence quenching mechanisms) such as internal conversion to the electronic ground state, charge transfer (CT)¹² or inter system crossing. Thus a basis will be provided to judge the suitability of specific NBIs for particular applications.

Time resolved studies on N-termini substituted NBIs^{13,14} have already delivered some insight into the complex excited state dynamics of these systems and show that CT processes from the substituent to the NBI chromophore play an important role in it. However, for core-substituted NBIs mainly steady state spectroscopic investigations are now available in the literature, and, to the best of our knowledge, time resolved studies have so far only been carried out on ruthenium-polypyridene core-substituted NBI dyads.¹⁵



Scheme 1: Structure and synthesis of the naphthalene bisimide dyes. Reagents and conditions: a) 4-tert-butylaniline, AcOH, 110°C, 30', 70%; b) 4-tert-butylthiophenol, K₂CO₃, DMF, 60°C, 30', 83%; c) 4-tert-butylbenzyl mercaptane, K₂CO₃, DMF, 45°C, 1h, 79%; d) 4-tert-butylthiophenol, K₂CO₃, THF, 45°C, 4h, 31%; e) 3-methyl-1-butanethiol, K₂CO₃, THF, 70°C, 5h, 74%.

In the current study we report for the first time an extensive set of time resolved pump-probe experiments on a class of benzyl-, aryl- and aryl/alkyl-thio core-substituted NBIs. While in the

time resolved studies mentioned previously, the optical excitation was directed at the NBI substituents, here the naphthyl core has been excited directly.

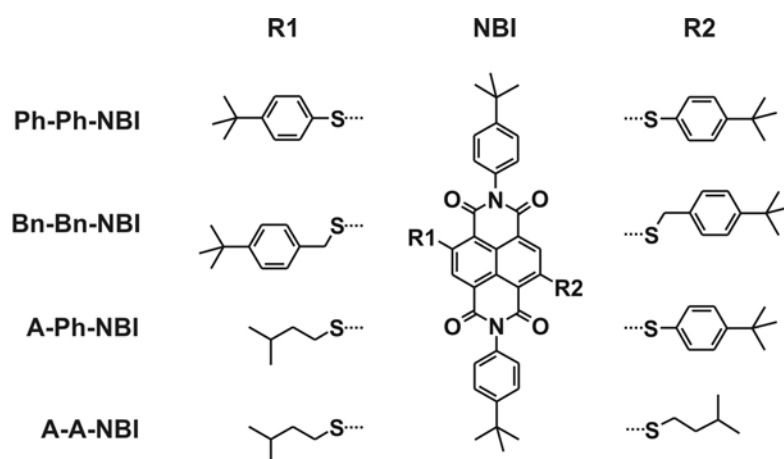


Chart 1: Structure of the naphthalene bisimides investigated: Ph-Ph-NBI (N,N'-bis{[4-tert-butyl]phenyl}-2,6-bis[sulfo-[4-tert-butyl]phenyl]-1,4,5,8-tetracarboxylic acid bisimide), Bn-Bn-NBI (N,N'-bis{[4-tert-butyl]phenyl}-2,6-bis[sulfo-[4-tert-butyl]benzyl]-1,4,5,8-tetracarboxylic acid bisimide), A-Ph-NBI (N,N'-bis{[4-tert-butyl]phenyl}-2[sulfo-[4-tert-butyl]phenyl]-6[sulfoalkyl]-1,4,5,8-tetracarboxylic acid bisimide), and A-A-NBI (N,N'-bis{[4-tert-butyl]phenyl}-2,6-bis[sulfoalkyl]-1,4,5,8-tetracarboxylic acid bisimide).

II. Experimental and calculational procedures

The synthesis of the naphthalene bisimide derivatives is summarized in scheme 1 and described in detail in the Supporting Information. Suitable abbreviations for the different NBIs are introduced in Chart 1. Substitution of the chlorines of the common precursor Cl-Cl-NBI afforded the desired dyes. To provide the required solubility of these differently core substituted planar π -systems for spectroscopic investigations, substituents comprising tert-butyl groups have been chosen. While in the case of Ph-Ph-NBI, the *para*(*p*)-tert-butylphenyl group is directly linked to the sulfur atom at the NBI core, an additional methylene group separates these subunits in the case of Bn-Bn-NBI (compare Chart 1). The asymmetrically substituted dye A-Ph-NBI has been assembled in two subsequent substitution steps and comprises only one directly linked *p*-tert-butylphenyl group. All new compounds have been fully characterized by ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy, MALDI-TOF-mass spectrometry and elemental analysis. In addition, single crystals suitable for X-ray analysis have been obtained for Ph-Ph-NBI by slow evaporation of a chloroform solution. Ph-Ph-NBI crystallizes in the triclinic space-group P-1 with four solvent molecules per formula unit¹⁶. In the solid state structure of Ph-Ph-NBI (Fig. 1), all four *p*-tert-butylphenyl substituents are with torsion angles above 70° rather perpendicular to the plane of the central NBI core. For spectroscopic analysis 0.2 mM chloroform solutions were prepared and injected in 1 mm fused silica cuvettes.

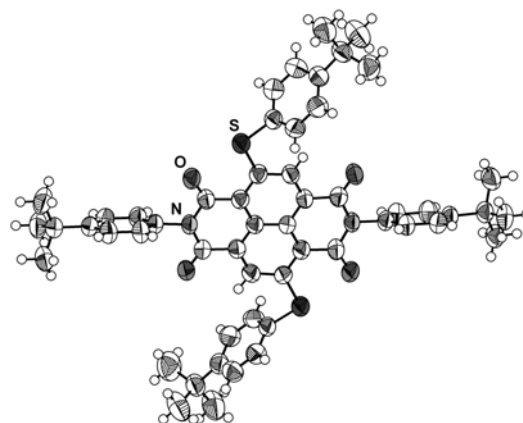


Figure 1: Solid state structure of Ph-Ph-NBI, ellipsoids at the 60% probability level

For a first characterization of the molecules, steady state absorption spectra have been re-corded with a Perkin Elmer Lambda 19 UV/VIS/NIR spectrometer as well as steady state fluorescence spectra after excitation into the first electronically excited state S1 with a Spex Fluorolog fluorimeter. Subsequently time-resolved measurements have been performed in a standard broadband spectrometer setup similar to ref. 17. The output of a NOPA 18 is used as pump pulse and white light generated in a sapphire plate or a CaF₂ plate as probe pulse. The pump source for both of them was provided by a regenerative Ti:sapphire amplifier system (CPA 2001; Clark-MXR, Inc.) operating at a repetition rate of 1 kHz and a center wavelength of 775 nm. For detection the probe light has been spectrally dispersed by either an SF 10 prism or a small monochromator. The chirp of the white light has

been corrected for during the measurements by simultaneously selecting the detection wavelength and changing the optical path of the pump pulse. With a duration of 30 fs for the pump pulses and the predominantly linear chirp of the probe pulse the temporal resolution was about 100 fs. The pump wavelength was adjusted to 520 nm (near the maximum of the absorption spectrum) and the probe light was used from 450 to 720 nm. The pump light was linearly polarized and at magic angle (54.7°) to the probe to cancel out orientational effects in the measured dynamics.

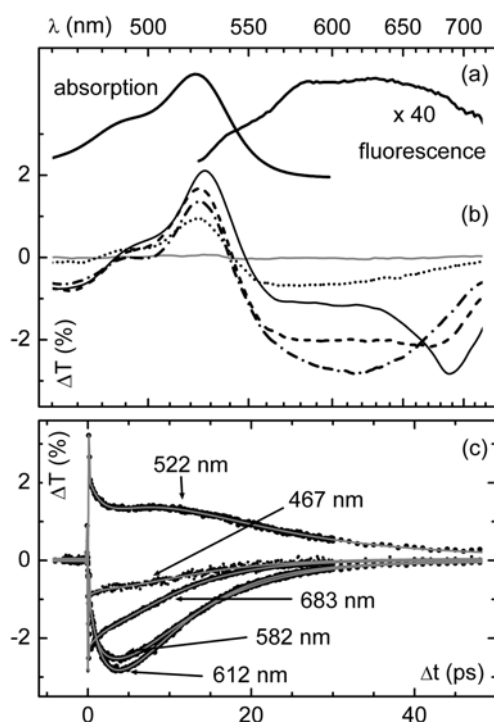


Figure 2: (a) Steady-state absorption and fluorescence of Ph-Ph-NBI. The fluorescence intensity is magnified by a factor of forty relative to the fluorescence intensity of the Bn-Bn-NBI (see Fig. 3 (a)). (b) Transient transmission spectra recorded at 0.3 ps (black solid line), 1 ps (dashed line), 5 ps (dash-dotted line), 20 ps (dotted line) and 500 ps (gray solid line) after excitation. (c) Temporal dependence of the transient transmission recorded at different wavelengths (closed circles) together with the corresponding fits (gray lines).

For reasons that will become clear later, calculations were only performed on Ph-Ph-NBI. To reduce computational time, a suitable analogue of Ph-Ph-NBI was generated. The tert-butyl groups on the benzene core substituents and the tert-butyl benzyl substituents on the N-termini have been replaced by hydrogens.

Full neutral ground (S_0) state geometry optimizations have been carried out using the DFT

methodology and the B3-LYP functional. To ensure that true minima were found, additional frequency calculations were performed. For the first singlet excited (S_1) state optimizations the TDDFT methodology and the B3-LYP functional were used. Structures were optimized following analytic gradients. Here, due to computational limitations, no frequencies were computed. The electronic excitations were calculated in the framework of linear response theory from the ground state Kohn-Sham (KS) orbitals using the adiabatic local density approximation (ALDA) for the functional derivatives of the exchange-correlation potential. In the calculations presented here only singlet excitations have been considered. The Karlsruhe split valence basis set ^{19,20} augmented with a polarization function (SVP) was used in all calculations, which have been performed using the DFT and TDDFT ²¹ routines implemented in the TURBOMOLE 5.9.1 ab initio suite ^{22,23}.

III. Results

A. Ph-Ph-NBI.

Figure 2 shows steady state absorption, fluorescence and transient transmission spectra of Ph-Ph-NBI. In the ground state absorption region (compare Fig. 2 (a)) the transient spectra (Fig. 2 (b)) show a strong contribution of the ground state bleach (GSB) between 480 and 550 nm resulting in a positive transmission change. From the complete bleach recovery after 100 ps we can safely conclude that after excitation the molecule returns into its ground state without formation of any long living photo-induced products. The bleach signal is in competition with a broad absorption band into higher excited electronic states (ESA, excited state absorption) which is visible as a negative contribution to the blue and the red of the GSB. Between 560 and 720 nm a fast reshaping of the spectrum is occurring with increasing pump-probe delay. After an initial growth of the negative signal amplitude at around 600 nm a decay to zero follows. Together with the information about the fluorescence spectrum (Fig. 2 (a)) this behavior indicates that at short delays there is a contribution of stimulated emission (SE) to the ESA which decays faster than the ESA. To the red end of the transient spectra, from 690 nm onwards, mostly decaying ESA can be observed. All these findings indicate that the excited state dynamics of Ph-Ph-NBI is at least bi-exponential. For a detailed study of the dynamics, time traces of the transmission have been recorded at several probe wavelengths (see Fig. 2 (c)) appropriately selected

to cover the different spectral contributions just de-

scribed.

| | | τ_e / τ_1 (ps) | τ_{kk} / τ_2 (ps) |
|------------------|--------------|------------------------|---------------------------|
| <i>Ph-Ph-NBI</i> | absorption | 1.2 ± 0.5 | 6.4 ± 1.4 |
| | fluorescence | $1.0^{+0.5}_{-0.2}$ | $5.6^{+0.6}_{-3.9}$ |
| <i>A-Ph-NBI</i> | | 1.2 ± 0.3 | 7.2 ± 1.3 |
| | | τ_{VR} (ps) | τ_{S1} (ps) |
| <i>Bn-Bn-NBI</i> | | 2.8 ± 1.1 | 41 ± 11 |
| <i>A-A-NBI</i> | | 2.1 | 38 |

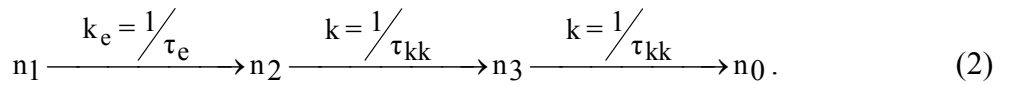
Table 1: Decay time constants obtained from the fitting of the experimental data. NBIs containing a Ph-group have been fitted with a three step model incorporating a first single exponential function (τ_e) and subsequently two equal time constants (τ_{kk}). Bn-Bn-NBI and A-A-NBI have been fitted with a biexponential (τ_{VR} , τ_{S1}) model. The fluorescence data has been fitted with a biexponential model (τ_1 , τ_2).

Several decay models have been fitted to the data. Neither a two- nor three-exponential decay yields a suitable description of the data. Not only could individual traces not be satisfactorily described with these standard models, but moreover, severely differing constants were found for the different probe wavelengths. In attempts with three

exponential contributions the two longer decay times obtained were always very similar and associated with large amplitudes of opposite sign. Stable fits for the measured signals $s(t)$ could only be obtained with the model function shown in equation 1:

$$s(t) = A_e \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) + A_k \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{kk}}\right) + A_{k,t} \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{kk}}\right). \quad (1)$$

This function is the solution of a rate model with one exponential decay with rate k_e and a sequential double-decay with two equal rates k :



A_e and τ_e in eq. 1 are the amplitude and time constant of the first exponential decay, A_k and $A_{k,t}$ the first and second amplitude of the double decay with time constant τ_{kk} . In contrast to a standard three-exponential decay model, here the last preexponential factor contains the product of an amplitude $A_{k,t}$ and the time itself. This results in a characteristic shape of the function graph most noticeable in the time trace recorded at 522 nm.

With this function and one global set of constants a remarkably good agreement between measured and fitted data could be obtained for all time traces recorded indicating that the model in equa-

tion 1 is an appropriate description of the dynamics of Ph-Ph-NBI. In particular this means that the bleach recovery is equally fast as the decay of the monitored excited states. The molecule returns to the original ground state configuration immediately and no unknown dark states are involved. We also do not find any indication of significant direct non-radiative decay from the intermediate excited states to the ground state. The fitting procedure yields a short decay time constant for the simple exponential decay τ_e of 1.2 ps, and a longer one for the double-decay τ_{kk} of 6.4 ps. The results are summarized in Table 1.

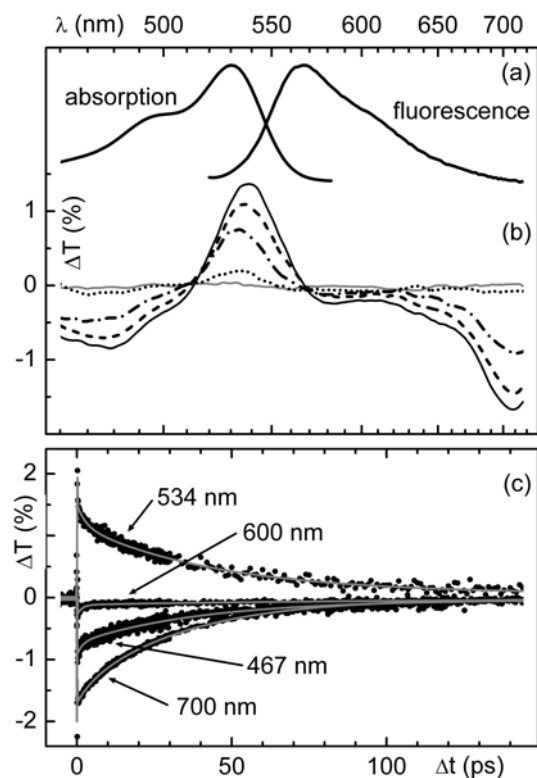


Figure 3:(a) Steady-state absorption and fluorescence of Bn-Bn-NBI. (b) Transient transmission spectra recorded at 1 ps (black solid line), 5 ps (dashed line), 20 ps (dash-dotted line), 100 ps (dotted line) and 500 ps (gray solid line) after excitation. (c) Temporal dependence of the transient transmission recorded at different wavelengths (closed circles) together with the corresponding fits (gray lines).

B. Bn-Bn-NBI.

The fast decay of the SE and the complex excited state dynamics observed in the time traces of Ph-Ph-NBI are highly suggestive of charge transfer. Such processes have already been observed in time resolved studies on ruthenium polypyridine N-termini-substituted NBI dyads and on ruthenium polypyridine core-substituted NBI dyads¹⁵, on N-termini-substituted NBIs^{14,13} and in the steady state spectroscopy of amine-core-substituted NBIs¹¹.

In principle also in Ph-Ph-NBI investigated here, CT can occur from either the phenyl groups attached to the sulfur core substituents or the *t*-butyl phenyl groups on the N-termini. In order to distinguish between these two types of CT, we have investigated a Ph-Ph-NBI analog, Bn-Bn-NBI (chart 1), where an additional methylene group has been inserted as a spacer between the sulfur core substituents and the benzene ring. Due to the new configuration, where the substituent is electronically

decoupled from the naphthalene core, electron transfer from the phenyl thio core-substituent should be inhibited.

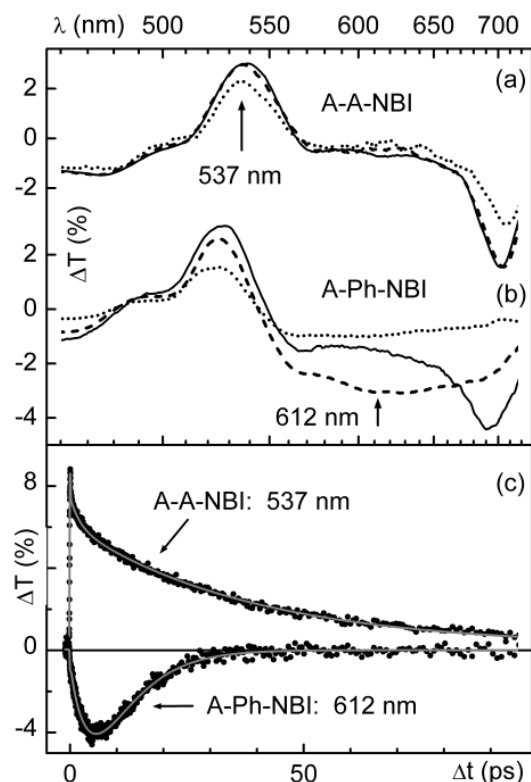


Figure 4: (a) Transient transmission of A-A-NBI recorded at 1 ps (solid line), 5 ps (dashed line) and 20 ps (dotted line) after excitation. (b) Transient transmission of A-Ph-NBI recorded at 1 ps (solid line), 5 ps (dashed line) and 20 ps (dotted line) after excitation. (c) Transient transmission traces of A-A-NBI at 537 nm and A-Ph-NBI at 612 nm (solid circles) and the corresponding fits (gray lines).

The spectroscopic results on this molecule are presented in Figure 3. The main difference compared to Ph-Ph-NBI is a 40 times stronger fluorescence peak intensity observed in the steady state spectra (Figure 3 (a)). In line with this finding the time resolved experiments (Fig. 3(b) and (c)) show that the excited state dynamics of Bn-Bn-NBI follows a simple bi-exponential decay, where the faster time constant τ_{VR} of 2.8 ps associated with a small amplitude can be attributed to vibrational energy redistribution²⁴⁻²⁸ and the second slower one τ_{SI} of 41 ps to the electronic relaxation. This clearly indicates that in Ph-Ph-NBI the fluorescence quenching charge transfer occurs from the phenyl-thio core substituents. More importantly, the findings on Bn-Bn-NBI show that minor changes in the molecular structure can lead to significant changes in the excited state dynamics and that it can be con-

trolled by the appropriate choice of core substituents.

C. A-A-NBI and A-Ph-NBI.

A similar observation has been made in a previous study on aryl and alkyl amino core-substituted NBIs¹¹. In line with our findings fluorescence quenching was observed in phenyl-amino substituted NBIs. Exchanging the benzyl or phenyl groups in Bn-Bn-NBI and Ph-Ph-NBI by electron-poor alkyl chains at the sulfur atoms renders A-A-NBI (see chart 1). We find that the dynamics of A-A-NBI is extremely similar to the dynamics of Bn-Bn-NBI (transient spectra in Fig. 4 (a) and in Supporting Information in Fig. S1; time trace recorded at 537 nm in Fig. 4 (c)). The time constants derived from the biexponential fit are $\tau_{VR} = 2.1$ ps and $\tau_{S1} = 38$ ps. This supports the assumption that charge transfer only occurs from the electron-rich benzene ring when it is directly bound to the sulfur atom. In such a configuration, photoinduced electron transfer from the core-substituent to the NBI chromophore is possibly blocking the channel of the initial fluorescence. Since the optical excitation promotes an electron from the highest occupied orbital located on the NBI moiety (termed NBI-HOMO) to the lowest unoccupied NBI orbital, the direct fluorescence will just reverse this process. The electron transfer from the substituent will fill up the hole in the NBI-HOMO and fluorescence cannot occur anymore (Pauli blocking).

In a symmetrically substituted chromophore CT from both substituents is conceivable and might be the reason for the complex dynamics observed in Ph-Ph-NBI. Control experiments on the asymmetrically substituted dye A-Ph-NBI (see chart 1) however show that the dynamics is inherent to just one directly bound donor. The data shown in Figure 4 (b) and (c) reveal a temporal evolution of the transient spectra that is very similar to Ph-Ph-NBI. Furthermore, the time traces of A-Ph-NBI could also be fitted with the function described in equation 1. Once more a fast exponential decay with a time constant τ_e of 1.2 ps and a double decay with a time constant τ_{kk} of 7.2 ps were identified. These two time constants are equal within experimental uncertainty to those found for the symmetrically substituted Ph-Ph-NBI (Table 1). With these results a quasi-simultaneous CT from both benzyl groups, i.e. a transfer of a fractional charge from each side can safely be excluded. It seems that the molecule has to decide between the two electrons offered.

This decision could well be influenced by local solvent fluctuations. Interestingly, for malachite green lactone it has recently been shown that only one of the dimethylaminophenyl substituents contributes to the ultrafast electron transfer. This was demonstrated by the unchanged transfer rate for the "single sided" analog 3-methyl-3-(4-dimethylaminophenyl)phthalide²⁹.

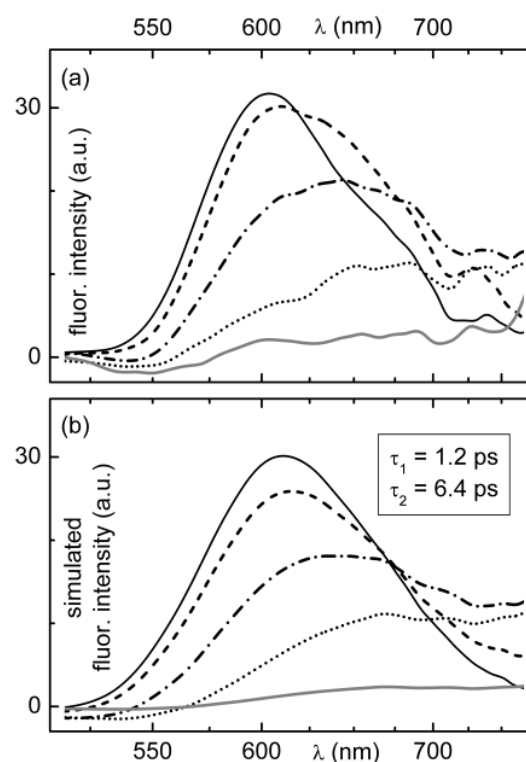


Figure 5: (a) Transient fluorescence spectra recorded at 0.2 ps (black solid line), 0.5 ps (short dashed line), 1.5 ps (short dash dotted line), 5 ps (short dotted line), 15 ps (gray solid line). (b) Simulated transient fluorescence spectra. The time constants of 1.2 and 6.4 ps obtained from the transient transmission measurements have been used for the simulation.

D. Kerr-gating Experiments on Ph-Ph-NBI.

A difficulty arising from the time-resolved transmission measurements is that one cannot easily separate spectral contributions arising from absorption and emission. We therefore incorporate data from transient fluorescence measurements in an optical Kerr-gating setup³⁰ into our analysis. The weak fluorescence from the S_1 state of Ph-Ph-NBI has been recorded with a sensitive CCD camera at increasing delays after excitation of the chromophore at 270 nm. The lack of fluorescence from higher electronically excited states in both Bn-Bn-NBI and Ph-Ph-NBI indicates that there is an ultrafast relaxation process down to S_1 . Thus excita-

tion with 270 nm leads to the same excited state dynamics as with 520 nm.

The transient fluorescence data are shown in Fig. 5 (a). A bi-exponential function could be fitted globally to the measured data that reveal two contributions to the steady state fluorescence: an initial fast component at around 580 nm that decays with $\tau_1 = 1.0$ ps and a simultaneously rising second red shifted component at around 700 nm that subsequently decays with $\tau_2 = 5.6$ ps.

The two measured time constants match those obtained from the transient transmission experiments ($\tau_e = 1.2$ ps, $\tau_{kk} = 6.4$) within experimental uncertainty. We have simulated the transient transmission spectra with a biexponential model with the two time constants obtained from the transmission experiments. The results are shown in Figure 5 (b) and reproduce the measured data faithfully. The fluorescence component at 580 nm originates from the initially excited S_1 state. Furthermore, the similarity in wavelength to the steady state fluorescence signal of Bn-Bn-NBI indicates that it is comparable in character to the Bn-Bn-NBI S_1 state. With 1.2 ps Ph-Ph-NBI decays into an intermediate state that gives rise to the second red shifted fluorescence component. With the subsequent 6.4 ps step a second intermediate state is reached whose fluorescence is either too weak to be detected or shifted out of the experimental detection window. This could explain the absence of a third time constant in the Kerr-gating data. It is however clear that this state is not the ground state of the molecule as that would be in contradiction with the decay model used to explain the transient transmission experiments (eq. 1).

E. Ab Initio Results.

From the experimental results it is clear that the direct bonding of the benzene ring to the sulfur core substituents in Ph-Ph-NBI leads to a complex excited state dynamics, where the initially excited molecule goes through two intermediates before returning to the ground state. This behavior cannot be attributed to a simple CT as for example observed in the perylene bisimides³¹⁻³⁴ since in this case only two steps (transfer and back transfer) would take the molecule back to the ground state. In order to characterize the involved states and understand what happens with the molecule from an electronic and geometric perspective, ab initio calculations using DFT and TDDFT have been performed.

The ground state geometry optimization was carried out using a starting geometry, where the benzene rings were twisted slightly out of the plane of the central NBI chromophore. As can be seen in figure 6 (a), in the optimized structure the benzene rings are twisted by 90° with respect to the NBI chromophore, as in a planar or any quasi-planar conformation there would be a strong steric repulsion between the hydrogens of the NBI and the benzene substituent. The theoretical findings are well in line with the crystallographic data in figure 1, which reveal torsional angles larger than 70° between the phenyl rings and the NBI plane.

The optimization of the first singlet excited state has been carried out using the S_0 equilibrium structure as starting geometry. The geometry obtained (S_1 locally excited = LE in Figure 6 (a), left side) is very similar to that of the neutral ground state structure indicating that only minor changes are induced by the S_0 - S_1 electronic excitation. The calculated fluorescence from this S_1 state is 529 nm and has a strong oscillator strength ($f = 0.24$). This value compares well with the initial fluorescence component of 580 nm measured in the Kerr-gating experiment. Furthermore the finding is in line with the observation that the transient spectra of Ph-Ph-NBI at pump-probe delays smaller or equal to 1 ps are similar to those of the fluorescent Bn-Bn-NBI (compare figures 2(b) and 3(b)).

Inspired by the Pauli blocking mechanism (see above) in the related perylene bisimides observed in a previous study³¹⁻³⁴, a similar mechanism is believed to be responsible for the fluorescence quenching of Ph-Ph-NBI, except that the electron filling the depopulated NBI- π orbital (Figure 6 (b)) must come from the phenyl group. However, such a CT should be very slow, as the benzene rings are at 90° to the NBI chromophore and hence their orbitals are totally decoupled from the NBI π -system. For efficient CT it would therefore be necessary for one of the rings to rotate out of the 90° configuration and thus to establish the necessary overlap. Following on from this thought, in the next step of the ab initio investigation, the conformational dependence of the S_1 state energetics/potential energy surface (PES) was studied along the two torsional degrees of freedom of the sulfur center. Two further minima, one local and the S_1 global minimum were found and are shown in Figure 6 (a). They are referred to as S_1 partial-CT and S_1 CT, respectively.

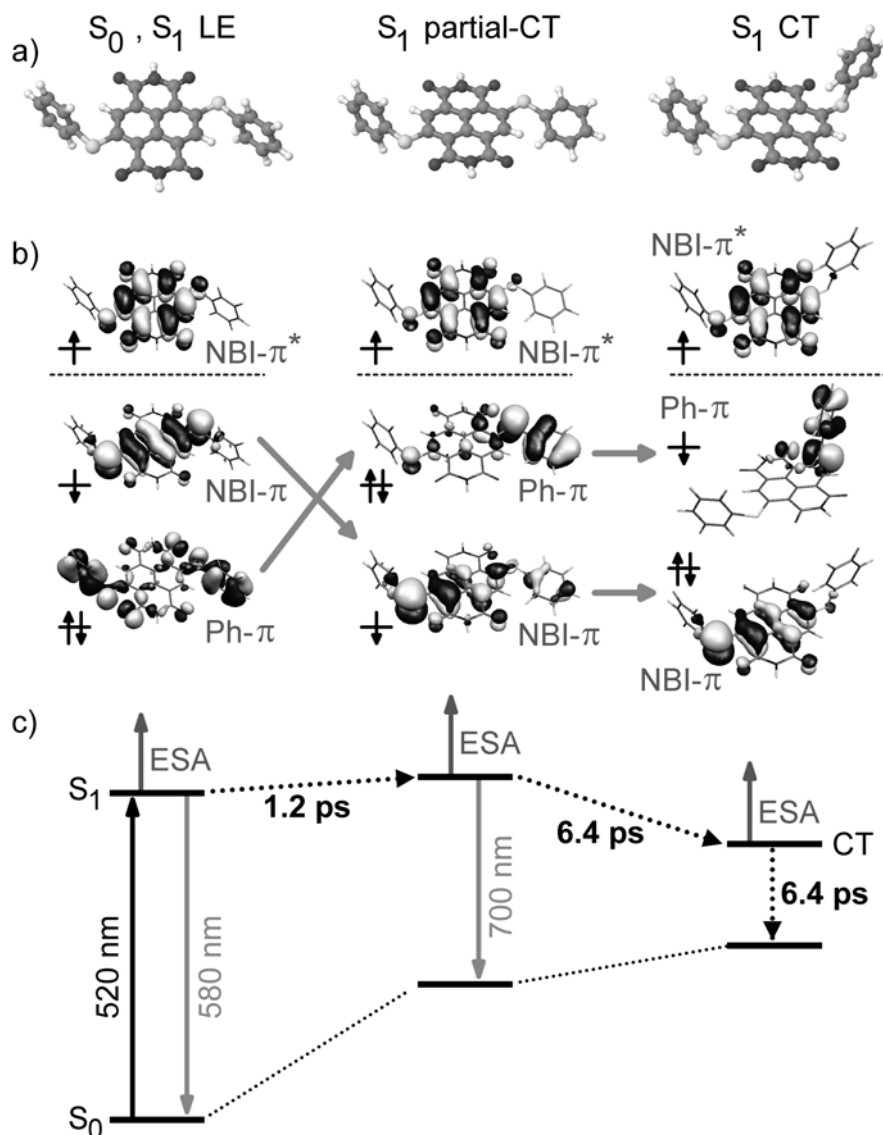


Figure 6: (a) S_0 and S_1 state minima for a model molecule of Ph-Ph-NBI without terminal substituents (LE: locally excited state, CT: charge transfer state) (b) Molecular orbitals associated with the conformations in (a). The electronic occupation is indicated by black arrows on the left of each orbital, the character is written in grey. The large gray arrows point out the energetic order of the orbitals being changed during the whole process. (c) Scheme of the molecular states involved in the CT process. The solid arrows indicate optical transitions, the dotted lines are transitions between the different states along with the measured time constants.

The S_1 partial-CT minimum lies 18 cm^{-1} higher in energy compared to the initial S_1 LE minimum (Fig. 6 (c)) and corresponds to a quasi-planar structure, where one of the benzene substituents has rotated into the NBI-plane by 50° . From an orbital perspective (see Figure 6 (b)), the S_1 - S_0 transition in the quasi-planar conformation corresponds to a transition from the Ph- π orbital that is mainly localized on the benzene substituent but has also strong contributions on the naphthyl core, to the antibonding NBI- π^* , which is totally localized on the NBI chromophore. It should be noted that the planarization leads to a change of the energy ordering

of the NBI- π and Ph- π orbitals. The quasi-planar S_1 state is thus of partial CT character. The calculated fluorescence from this state into the ground state is at 734 nm and has a strong oscillator strength ($f = 0.13$). This value compares well with the second broad fluorescence component of 700 nm measured in the Kerr-gating experiment and is a strong indication that S_1 partial-CT is the first intermediate state accessed by the molecule after electronic excitation.

The S_1 -CT state is the global S_1 minimum. It lies 1 eV below the S_1 LE state and corresponds to a

structure where the whole sulfobenzene substituent is twisted by 90° out of the NBI chromophore plane. In this structure the Ph- π orbital is localized on the phenyl-thio substituent and the calculated fluorescence oscillator strength to the S_0 state ($f = 0.54 \cdot 10^{-4}$) is four orders of magnitude smaller compared to the values calculated for the S_1 LE and S_1 partial-CT states, as the Ph- π orbital is conformationally decoupled from the NBI- π -system. As demonstrated by many excited state studies on dyes and biological molecules³⁵ and more importantly by the good agreement with the experimental data, the predictions made by TDDFT on the S_1 LE and S_1 partial-CT states and structures are certainly meaningful. However, the theoretical results on the S_1 -CT state have to be considered with some care. Recent investigations have shown that TDDFT can severely underestimate the energies of CT states³⁶. The nature of this failure is ascribed to the locality approximations contained in the adiabatic exchange functionals commonly available in present day ab initio suites. These approximations make the description of the non-local nature of CT excitations difficult. This problem is particularly pronounced in calculations employing hybrid functionals with small fractions of the orbital exchange³⁷ (such as B3-LYP) and on systems that undergo long range electron transfer, i.e. where there is weak or no interaction between the donor and acceptor groups³⁸. However, TDDFT calculations on molecules known to have TICT states, under/overestimate the measured red shifted fluorescence band by no more than 0.2 eV^{39,40}. As the close proximity and the conformational arrangement of the NBI and phenyl π -systems resemble the TICT state of the systems in references 39 and 40 very closely, a similar and acceptable error can be assumed in the energetics of the Ph-Ph-NBI S_1 -CT state.

IV. Discussion and Conclusions

From the experimental and theoretical results, the following energy dissipation mechanism of Ph-Ph-NBI is conceivable (Fig. 6 (c)): after electronic excitation into the S_1 LE state the molecule accesses the first intermediate state, the quasi-planar S_1 partial-CT, with 1.2 ps. The 18 cm^{-1} energy increase inherent to this torsional deformation is overcome thermally as the experiments have been carried out at room temperature and some vibrational excess

energy is supplied by the optical excitation. In the ground state such a conformational deformation raises the energy much more (0.73 eV) compared to the S_1 state and therefore the quasi-planar structure is not thermally populated. This indicates that the electronic excitation considerably flattens the potential energy surface along the benzene torsional coordinate. In the quasi-planar conformation the benzene localized orbital Ph- π can overlap with the π -system of the NBI chromophore and due to the torsion induced energy increase it donates an electron to the initially depopulated NBI- π orbital. From S_1 partial-CT the molecule accesses the second full CT state within 6.4 ps by twisting the whole phenyl-thio substituent out of the plane of the NBI chromophore and thereby lowers its energy by at least 1 eV. With a further 6.4 ps time constant the molecule returns to the ground state by back charge transfer.

The quasi-equality of the two 6.4 ps times is believed to be accidental and without a priori significance. To check how close the two rates are, we used a triexponential fitting model with the second decay time fixed to 10 % less than the actual value and the third one to 10 % more. This leads to a nearly unchanged rms deviation of the fit, however the associated amplitudes of opposite sign react quite strongly. Their difference stays about constant, but the absolute values increase by a factor of five. Since the investigated NBIs already have an extinction coefficient of about $25,000 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$, a huge value of more than $100,000 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ would follow for the two opposing signal contributions. We consider this to be highly unphysical and therefore conclude that the two rates are indeed equal to better than 10 %.

The reaction mechanisms found for Ph-Ph-NBI also seem to apply to the A-Ph-NBI with just one phenyl substituent. When both core sites are substituted either by a benzyl group or an alkyl chain, CT is not anymore possible. As a consequence no CT process is evidenced and an about thirty fold slower depopulation of the LE state is found, well in line with the roughly forty fold increase of the total fluorescence yield.

In the recent study on the CT dynamics of aryl and alkyl amino core-substituted NBIs also strong fluorescence quenching was observed in the phenyl substituted compounds¹¹. The authors suggest a twisted internal charge transfer or a loose-bolt mechanism as reason for the ultrafast decay and as-

sume a significant influence of the intramolecular hydrogen bonds for the geometric stabilization. Our findings are in line with the former idea but we cannot confirm the importance of hydrogen bonding.

Our time resolved experiments and the modeling of the results might be a promising tool to study quantitatively the influence of the varying substituents attached to the NBI core on the conformational and CT dynamics. We hope that they will be able to supply guide lines for the proper molecular design that renders specific properties desired for the application of the NBIs. In the presently studied NBIs the rather fast back transfer limits the period the molecules could be useful for example as optoelectronic devices. It has already been shown that alkylamino-substituted NBIs have a fluorescence quantum yield of 60%¹¹ and we can therefore expect that modification in this direction will lead to nanosecond times and solve the issue of the back transfer. By suitable chemical bridges the large amplitude motions of the core-substituents could be influenced and thereby the speed and the efficiency of the initial charge transfer.

With the relaxation mechanism derived in this work, Ph-Ph-NBI might be a suitable candidate for an optoelectronic switch as in the S₁-CT state it is a perfect one-electron donor. The electron in the NBI- π^* orbital is prevented from falling back into the NBI- π orbital by Pauli-blocking and into the singly occupied Ph- π orbital by π -system decoupling. Attaching electrodes to the N-termini of the functionalized NBI would lead to n-type conduction triggered by optical excitation. A further favorable property is that the electronic relaxation is a closed cycle process where no photochemical products are generated and the molecule thus represents a potential photostable and durable optoelectronic component. Based on the discussed relaxation scheme, we are currently working towards bichromophor systems as potential optically controlled fluorescence switch for THz operation.

Acknowledgement. This work was supported by the Austrian Science Fund within the framework of the Special Research Program F16 (Advanced Light Sources) and by the DFG-Cluster of Excellence: Munich-Centre for Advanced Photonics. The Alexander von Humboldt Stiftung is gratefully acknowledged for a fellowship (IP), the Leibniz-

Rechenzentrum LRZ Munich for computing time and access to TURBOMOLE. We thank Björn Heinz and Peter Gilch for kindly recording the transient fluorescence spectra and discussions.

Supporting Information Available: A full chemical and spectroscopic characterization of the naphthalene bisimides investigated can be found here. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- 1 Böhler, T.; Grebing, J.; Mayer-Gindner, A.; v. Löhneysen, H.; Scheer, E.; *Nanotechnology* **2004**, *15*, 465.
- 2 Alp, S.; Erten, S.; Karapire, C.; Koz, B.; Doroshenko, A. O.; Icli, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *135*, 103.
- 3 Licchelli, M.; Biroli, A. O.; Poggi, A. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 915.
- 4 Konishi, T.; Kagan, V.; Matsugo, S.; Packer, L. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1991**, *175*, 129.
- 5 Levanon, H.; Galili, T.; Regev, A.; Wiederrecht, G. P.; Svec, W. A.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6366.
- 6 Wiederrecht, G. P.; Niemczyk, M. P.; Svec, W. A.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 81.
- 7 Angadi, M. A.; Gosztola, D.; Wasielewski, M. R. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 6187.
- 8 Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Slegrist, T.; Li, W.; Lin, Y.-Y.; Dodabalapur, A. *Nature* **2000**, *404*, 478.
- 9 Miller, L. L.; Mann, K. R. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417.
- 10 Blaszczyk, A.; Fischer, M.; von Haenisch, C.; Mayor, M. *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1986.
- 11 Thalacker, C.; Roeger, C.; Wuerthner, F. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8098.
- 12 Xiao S.; El-Khouly M. E.; Li Y.; Gan Z.; Liu H.; Jiang L.; Araki Y.; Ito O.; Zhu D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3658.
- 13 Lukas, A. S.; Miller, S. E.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 931.
- 14 Ganesan, P.; Baggerman, J.; Zhang, H.; Sudhoelter, E. J. R.; Zuilhof, H. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6151.
- 15 Chaignon, F.; Falkenstroem, M.; Karlsson, S.; Blart, E.; Odobel, F.; Hammarstroem, L. *Chem. Commun.* **2007**, 64

- 16 Ph-Ph-NBI ($C_{54}H_{53}N_2O_4S_2 \cdot 4 CHCl_3$): $a = 1344.2(3)$, $b = 1499.6(3)$, $c = 1713.9(3)$ pm, $\alpha = 66.96(3)$, $\beta = 81.68(3)$, $\gamma = 87.85(3)^\circ$, $V = 3145.1(11) \cdot 10^6$ pm³; triclinic $P-1$, $Z = 2$, $\rho_{calc.} = 1.410$ gcm⁻³, $\mu(MoK\alpha) = 0,640$ mm⁻¹, STOE IPDS2, MoK α -radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 200$ K, $2\theta_{max} = 45^\circ$; 15582 reflections measured, 7928 independent reflections ($R_{int} = 0.0453$), 6317 independent reflections with $F_o > 4\sigma(F_o)$. The structure was solved by direct methods and refined, by full-matrix least square techniques against F^2 , 697 parameters (Cl, S, O, N, C refined anisotropically, H atoms were calculated at ideal positions). $R1 = 0.0764$; $wR2 = 0.2262$ (all data); Gof: 1.073; maximum peak 1.007 eÅ⁻³. CCDC-667499 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; fax: (+44)1223-336-033; or deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- 17 Schlosser M.; Lochbrunner S., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 6001.
- 18 Riedle, E.; Beutter, M.; Lochbrunner, S.; Piel, J.; Schenkl, S.; Spörlein, S.; Zinth, W. *Appl. Phys. B* **2000**, *71*, 457
- 19 Schäfer, A.; Horn, H.; and Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- 20 Schäfer, A.; Huber, C.; and Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- 21 Furche, F.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433.
- 22 Treutler, O. and Ahlrichs, R. ; *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
- 23 Turbomole 5.9.1, Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; and Kölmel, C.; *Chem. Phys. Letters* **1989**, *162*, 165.
- 24 For an overview see Tramer, A.; Jungen, Ch.; and Lahmani, F. *Energy Dissipation in Molecular Systems*; Springer: Berlin Heidelberg, 2005, and references therein.
- 25 Elsaesser, R. and Kaiser, W.; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 83.
- 26 Nesbitt, D. J. and Field, R. W.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12735.
- 27 Pigliucci A., Duvanel G., Daku L. M. L.; Vauthey E.; *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 6135.
- 28 Krok P.; Kozma I. Z.; Lochbrunner S.; Langhals H.; and Riedle E.; “Population and coherence dynamics of vibrationally excited states in perylene dyes in solution”, in preparation
- 29 Karpiuk, J.; Karolak, E.; Nowacki, J. *Pol. J. Chem.* **2008**, *82*, in print.
- 30 Schmidt, B.; Laimgruber, S.; Zinth, W.; Gilch, P. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2003**, *76*, 809.
- 31 Langhals, H. and Jona, W.; *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2110.
- 32 Langhals, H. and Saulich, S.; *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5630.
- 33 Miller, S. E.; Zhao, Y.; Schaller, R.; Mulloni, V.; Just, E. M.; Johnson, R. C.; Wasielewski, M. R. *Chem. Phys.* **2002**, *275*, 167.
- 34 Krok P.; Kozma I. Z.; Lochbrunner S.; Langhals H.; and Riedle E.; “Ultrafast emission quenching in a perylene bisimide chromophore by electron transfer from its substituent”, in preparation.
- 35 Jacquemin D.; Bouhy, M.; Perpète, E. A. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 204321.
- 36 Dreuw, A.; Weisman, J. L.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943.
- 37 Wu, C.; Tretiak, S.; Chernyak, V. Y. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *433*, 305.
- 38 Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4007.
- 39 Jamorski, C.; Foresman, J. B.; Thilgen, C.; Lüthi, H.-P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8761.
- 40 Jamorski Jödicke, C.; Lüthi, H.-P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4146.

Supporting information of the manuscript:

Excited state dynamics in core substituted naphthalene bisimides (NBI: an important aspect in the design of NBI based optoelectronic switches

**Patrizia Krok ¹, Stefan Lochbrunner ^{1,a}, Alfred Blaszczyk ², Carsten von Hänisch ²,
Marcel Mayor ^{2,3*}, Eberhard Riedle ^{1*}, and Igor Pugliesi ¹**

¹ *Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München, Germany*

² *Institute for Nanotechnology, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, P. O. Box 3640,
76021 Karlsruhe, Germany*

³ *Department für Chemie, Universität Basel, Switzerland*

a *present address: Institut für Physik, Universität Rostock, Universitätsplatz 3, 18055 Rostock,
Germany*

* To whom correspondence should be addressed.

Eberhard Riedle:

E-mail: Eberhard.Riedle@physik.uni-muenchen.de, Tel: +49 (0)89 2180 9210, Fax: +49 (0)89 2180 9202

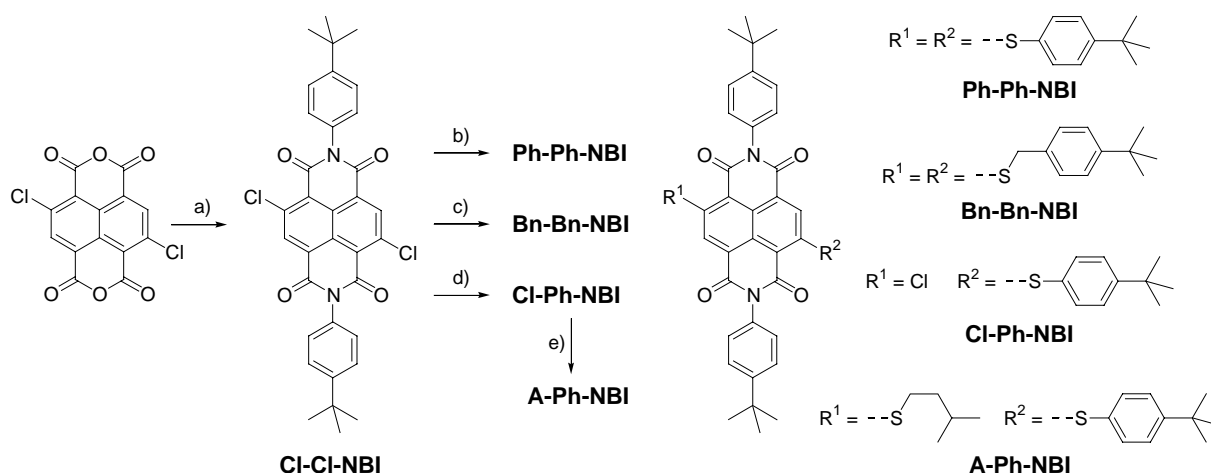
Marcel Mayor:

E-mail address: marcel.mayor@unibas.ch, Tel: +41 (0)61 267 10 06, Fax: +41 (0)61 267 10 16

Synthesis and characterization of the NBI dyes

Ph-Ph-NBI, Bn-Bn-NBI and A-Ph-NBI:

As displayed in scheme 1, all here reported dyes were prepared from the common precursor Cl-Cl-NBI. The precursor of Cl-Cl-NBI, 2,6-Dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid bisanhydride was synthesized according to a



Scheme 1: Structure and synthesis of the naphthalene bisimide dyes. Reagents and conditions: a) 4-*tert*-butylaniline, AcOH, 110°C, 30', 70%; b) 4-*tert*-butylthiophenol, K₂CO₃, DMF, 60°C, 30', 83%; c) 4-*tert*-butylbenzyl mercaptane, K₂CO₃, DMF, 45°C, 1h, 79%; d) 4-*tert*-butylthiophenol, K₂CO₃, THF, 45°C, 4h, 31%; e) 3-methyl-1-butanthiol, K₂CO₃, THF, 70°C, 5h, 74%.

The centrosymmetric dyes Ph-Ph-NBI and Bn-Bn-NBI were synthesized by substitution of the core chlorine atoms by the corresponding sulfur nucleophile. The dichloro precursor Cl-Cl-NBI was treated with an excess of the corresponding thiol in DMF and K₂CO₃ as base. After chromatographic purification, the red dyes Ph-Ph-NBI and Bn-Bn-NBI were isolated in 83% and 79% yield, respectively.

To assemble the asymmetric substituted dye A-Ph-NBI, the dichloroprecursor Cl-Cl-NBI was treated with 1.1 equivalents of 4-*tert*-butylthiophenol in the presence of K₂CO₃ in dry THF at 45°C for 4 h. The desired monosubstituted Cl-Ph-NBI was isolated as a yellow solid in 31% yield by column chromatography. The choice of THF as solvent for this reaction turned out to be crucial, as in solvents like e.g. DMF exclusively the doubly substituted Ph-Ph-NBI was isolated under these conditions. The remaining chlorine atom of Cl-Ph-NBI was replaced by exposure to 3-methyl-1-butanthiol in the presence of K₂CO₃ in THF at 70°C, which afforded the asymmetric dye A-Ph-

literature procedure [1]. Upon treatment with 4 equivalents of the 4-*tert*-butylaniline in glacial AcOH at 110°C, the desired dichloroderivative Cl-Cl-NBI started to precipitate as violet solid, which was isolated by filtration in 70% yield. As side product a pink solid was observed with a MALDI-ToF-signal at *m/z* 712.56, resulting from the substitution of the first chlorine core substituent by 4-*tert*-butylaniline.

NBI in 75% yield as a red solid after column chromatography.

Experimental Part

All chemicals were used as received from the supplier, p.a. quality solvents were used without further purification. Dry solvents were obtained by standard literature procedures, in particular THF by distillation from Na/benzophenone slurry [2]. Dry DMF was purchased from Aldrich. ¹H NMR and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker Ultra Shield 300 MHz, the *J* values are given in Hz. MALDI-TOF MS spectra were recorded on a PerSeptive Biosystems Voyager -DE PRO time-of-flight mass spectrometer. Melting points were measured with a Büchi Melting Point B-540 apparatus. TLC was carried out on Merck silica gel 60 F₂₅₄ plates and column chromatography (CC) using Merck silica gel 60 (0.040-0.063 mm). Elemental analyses were recorded using a ThermoQuest FlashEA 1112 N/Protein Analyzer. UV/Vis spectra were recorded with Varian Carry

500Scan UV-Vis-NIR-spectrophotometer with 1 cm quartz cuvettes at RT.

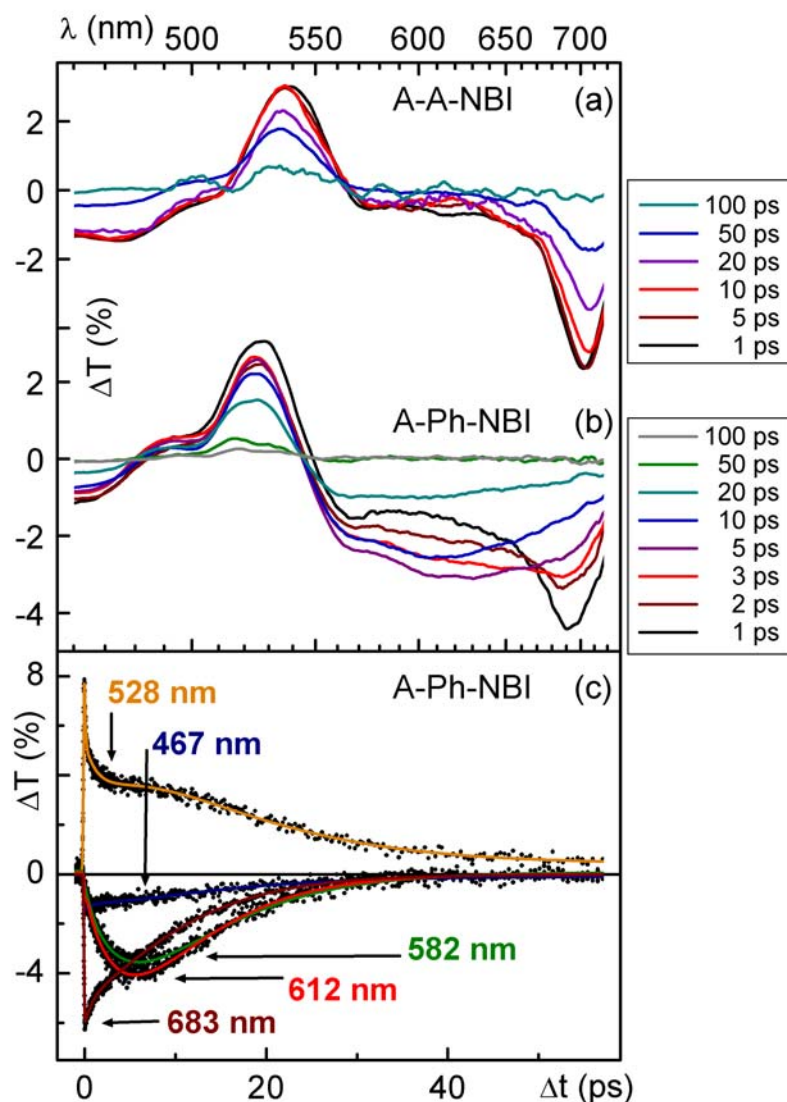


Figure S1: (a) Transient transmission of A-A-NBI at various times after excitation at 520 nm.(c) Transient transmission curves probed at different wavelengths

Cl-Cl-NBI: 2,6-Dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid bisanhydride (2.9068 g, 8.6 mmol), was suspended in glacial AcOH (200 mL) and heated to 110°C. Then, 4 eq of 4-*tert*-butylaniline (34.4 mmol, 5.54 mL) were added, and the reaction mixture was kept at 110°C for another 30 min. Immediately after the addition of the amine a violet precipitation starts to form. The precipitate was filtered off, washed with methanol and with hot AcOH to afford Cl-Cl-NBI as a grey solid (3.5973 g, 70% yield). M.p. > 410°C; ¹H NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 60°C): δ = 1.46 (s, 18 H, CH₃), 7.29 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4 H), 7.65 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4 H), 8.84 (s, 2 H) ppm; MS (MALDI-TOF): calcd. for C₃₄H₂₈Cl₂N₂O₄ 598.1421; found: 599.495; Due to

the very limited solubility properties of Cl-Cl-NBI, we were not able to record its ¹³C NMR spectrum; Elemental analysis (%) for C₃₄H₂₈Cl₂N₂O₄ (599.50): calcd. C 68.12, H 4.71, N 4.67; found C 67.15, H 4.73, N 4.65.

Ph-Ph-NBI: Dichloronaphthalene bisimide Cl-Cl-NBI (0.6025 g, 1.0 mmol), 4-*tert*-butylthiophenol (0.6685 g, 4.0 mmol) and K₂CO₃ (0.4146 g, 3.0 mmol) were suspended in dry and degassed DMF (20 mL) and the reaction mixture was heated at 60°C for 30'. After filtration through silica gel (CH₂Cl₂) all solvents were removed. The red residue was purified by CC (silica gel, CHCl₃) to provide Ph-Ph-NBI (0.5658 g, 66%) as a red

solid. M.p. < 410°C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.35 (s, 18 H, CH₃), 1.37 (s, 18 H, CH₃), 7.23 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4 H), 7.51 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4 H), 7.54-7.61 (m, 8 H), 8.34 (s, 2 H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 31.4, 31.5, 35.0, 35.1, 118.8, 124.5, 126.0, 126.6, 126.7, 127.7, 128.1, 130.5, 132.1, 135.8, 150.8, 152.2, 154.3, 162.6, 163.8 ppm; UV\VIS (CH₂Cl₂): 516 (25200), 372 (15100), 357 (13800), 295 (53000), 261 (22600); MS (MALDI-TOF): calcd. for C₅₄H₅₄N₂O₄S₂ 858.3520; found: 859.5981; Elemental analysis (%) for C₅₄H₅₄N₂O₄S₂ (859.15): calcd. C 75.49, H 6.33, N 3.26; found C 75.41, H 6.30, N 3.30.

Bn-Bn-NBI: Dichloronaphthalene bisimide Cl-Cl-NBI (0.6005 g, 1.0 mmol), 4-*tert*-butylbenzyl mercaptane (0.7224 g, 4.0 mmol) and K₂CO₃ (0.4147 g, 3.0 mmol) were suspended in dry and degassed DMF (20 mL) and the reaction mixture was heated at 45°C for 1h. After similar work-up as described above for Ph-Ph-NBI, the violet residue was purified by CC (silica gel, CH₂Cl₂) and gave Bn-Bn-NBI (0.7002 g, 79%) as a violet solid. M.p. 345-347°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 1.26 (s, 18 H, CH₃), 1.32 (s, 18 H, CH₃), 4.40 (s, 4 H, CH₂), 7.23 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4 H), 7.34 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4 H), 7.42 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4 H), 7.58 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4 H), 8.84 (s, 2 H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 25°C): δ = 33.1, 33.2, 36.3, 36.6, 38.9, 120.8, 125.9, 127.2, 127.8, 128.4, 129.8, 130.6, 130.8, 132.7, 133.3, 150.8, 152.9, 154.1, 164.2, 165.3 ppm; UV\VIS (CH₂Cl₂): 524 (24800), 369 (15900), 297 (69800) 265 (25700); MS (MALDI-TOF): calcd. for C₅₆H₅₈N₂O₄S₂ 886.3833; found: 884.7723; Elemental analysis (%) for C₅₆H₅₈N₂O₄S₂ (887.20): calcd. C 75.81, H 6.59, N 3.16; found C 75.67, H 6.73, N 3.17.

Cl-Ph-NBI: Dichloronaphthalene bisimide Cl-Cl-NBI (0.3948 g, 0.659 mmol) was suspended in the mixture of dry and degassed THF (200 mL). Then K₂CO₃ (1.1 eq, 0.1002 g, 0.725 mmol) and 4-*tert*-butylthiophenol (0.1204 g, 0.725 mmol) were added. The reaction mixture was stirred at 45°C for 4 h. After similar work-up as described above for Ph-Ph-NBI, a yellow residue was purified by CC (silica gel, CH₂Cl₂) and gave Cl-Ph-NBI as yellow solid (0.1495 g, 31%). M.p. > 410°C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.37 (s, 9 H, CH₃), 1.39 (s, 9 H, CH₃), 1.43 (s, 9 H, CH₃), 7.18 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2 H), 7.30 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2 H), 7.52-7.59 (m, 6 H), 7.62 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2 H), 8.41 (s, 1 H), 8.72 (s, 1 H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 31.3, 31.4, 31.5, 34.8, 34.9, 35.0, 118.3,

122.4, 124.7, 125.6, 125.9, 126.0, 126.6, 126.7, 127.1, 127.7, 127.8, 127.9, 131.1, 131.5, 131.7, 135.5, 135.6, 138.3, 152.10, 152.14, 153.3, 154.4, 161.1, 161.6, 161.9, 163.4 ppm; Elemental analysis (%) for C₄₄H₄₁ClN₂O₄S (729.33): calcd. C 72.46, H 5.67, N 3.84; found C 71.99, H 5.59, N 3.81; MS (MALDI-TOF): found: 727.5024 m/z, calculated for C₄₄H₄₁ClN₂O₄S 728.2470.

A-Ph-NBI: The monochloride Cl-Ph-NBI (160 mg, 0.22 mmol) was dissolved in dry and degassed THF (100 mL) and K₂CO₃ (60.5 mg, 0.44 mmol) and 3-methyl-1-butanethiol (25.1 mg, 0.24 mmol) were added. The reaction mixture was heated at 70°C for 5 h. After similar work-up as described above for Ph-Ph-NBI, a red residue was purified by CC (silica gel, CH₂Cl₂/hexane 7/3) to provide A-Ph-NBI (129 mg, 74%) as red solid. M.p. 334-337°C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.94 (s, 3 H, CH₃), 0.97 (s, 3 H, CH₃), 1.35 (s, 9 H, CH₃), 1.37 (s, 9 H, CH₃), 1.42 (s, 9 H, CH₃), 1.67 (q, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2 H, CH₂), 1.74-1.90 (m, 1 H, CH), 3.13 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2 H, SCH₂), 7.21 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2 H), 7.35 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2 H), 7.48-7.56 (m, 4 H), 7.56-7.65 (m, 4 H), 8.31 (s, 1 H), 8.70 (s, 1 H) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 22.3, 27.8, 30.4, 31.3, 31.4, 31.5, 34.87, 34.94, 35.1, 36.7, 118.3, 119.2, 124.0, 124.1, 125.1, 125.8, 126.2, 126.6, 126.7, 127.6, 128.0, 128.1, 128.5, 130.3, 131.8, 131.9, 135.9, 149.7, 150.7, 151.9, 152.0, 154.2, 162.3, 162.8, 163.57, 163.60 ppm; UV\VIS (CH₂Cl₂): 523 (23700), 370 (15700), 355 (13500), 296 (56900) 264 (23000); MS (MALDI-TOF): calculated for C₄₉H₅₂N₂O₄S₂ 796.3363, found: 796.6225 m/z; Elemental analysis (%) for C₄₉H₅₂N₂O₄S₂ (797.08): calcd. C 73.84, H 6.58, N 3.51; found C 73.83, H 6.83, N 3.81.

References of the supporting information

- 1 H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Liebigs Ann.* **1937**, *531*, 1-159.
- 2 K. Schwetlick et. al, in 'Organikum', Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, Chapter F, p. 741-762.

4.2 Terminal substituierte Perylen-Derivate

Voranehend wurde eine Elektrontransferreaktion vorgestellt, die von einem am Chromophor angeordneten Donor zum Chromophor stattfindet. Ein anderer Ansatz für eine Substitution von Farbstoffmolekülen ist die Anbindung der funktionalen Gruppe an einem Imidide anstatt direkt am Chromophor, wie in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt:

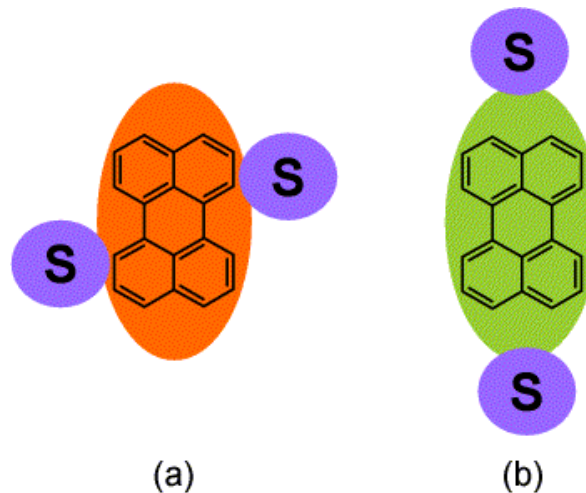


Abbildung 4.12: Schema eines direkt am Chromophor substituierten (a) und eines terminal an der Imidgruppe substituierten (b) Farbstoffmoleküls. S bezeichnet den Substituenten.

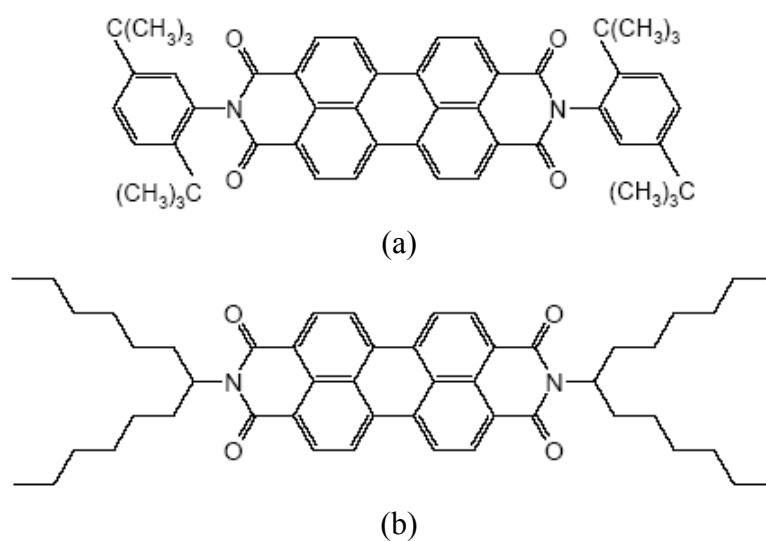
In Kapitel 4.1 wurde bereits angesprochen, dass elektrische Leitung durch ein an den Imidenden kontaktiertes Naphthalinbisimid möglich ist. Im Orbitalbild bedeutet dies, dass bei genügend großem Überlapp zwischen den Chromophor-Orbitalen, denen der terminalen Imidgruppe sowie den am Stickstoff gebundenen Atomen, die den Kontakt zum Metall herstellen, eine Ladung transferiert wird. Makroskopisch kann dies erreicht werden, indem an die Kontakte eine Spannung angelegt wird, so dass die Symmetrie im Molekül gebrochen und ein Potentialgefälle hergestellt wird. Im Bild des Bändermodells wird die Energie des Leitungsbandes dadurch je nach Vorzeichen der Spannung angehoben oder gesenkt, indem Ladungen zur Verfügung gestellt werden. Übertragen auf das Orbitalbild könnte man die Situation ebenfalls als ein Anheben bzw. Absenken der Orbitalenergie verstehen, indem Ladungen injiziert werden.

Wie sich im vorangehenden Kapitel bereits herausgestellt hat, ergibt die relative energetische Lage von Orbitalen eine Vorzugsrichtung für die Übertragung einer Ladung. Chemisch lässt sich diese Vorzugsrichtung dadurch herstellen, dass ein geeigneter Substituent mit einem höherliegenden Orbital angebonden wird. Bei den am Chromophor substituierten Naphthalinbisimiden ist dies nach Anregung des Chromophors der Fall. Ähnlich werden die Perylenbisimide (PBI) [120, 121, 122] funktionalisiert, jedoch mit dem Substi-

4 Intramolekularer Ladungstransfer

tuenten an der Imidgruppe, so dass ein Ladungstransfer entlang der Molekülachse beobachtet wird [123, 124, 125, 126].

Aufgebaut aus zwei Naphthalineinheiten stellen die Perylenchromophore ebenfalls ein elektronenarmes System dar und sind damit gut vergleichbar mit den NBIs. Wie schon im Zusammenhang mit den NBIs erwähnt, wurde in dieser Konstellation Elektrontransfer beobachtet [72], nachdem der Donor-Substituent angeregt worden ist. Die Transferzeit ist mit 63 ns allerdings sehr lang im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer der Perylenfarbstoffe, die mit einigen Nanosekunden angegeben wird [121, 122, 127]. Die innerhalb der Fluoreszenzlebensdauer des PBI in der eigenen Arbeit [IV] beobachtete Moleküldynamik ist mit einigen Pikosekunden um vier Größenordnungen kürzer. Ein wesentlicher Unterschied zu den Studien von Chaignon et al. [72] besteht darin, dass in der eigenen Versuchsreihe nicht der Donor, sondern der Chromophor selbst angeregt wurde, wie im Fall der Naphthalinbisimide in Kapitel 4.1. Der große Unterschied in den Geschwindigkeiten der Photoreaktionen liefert einen Hinweis darauf, dass die treibende Kraft für den Elektrontransfer sehr stark davon abhängt, ob sich das Chromophor im Grundzustand oder im angeregten Zustand befindet. Die Elektronenaffinität des Perylenchromophors ist im angeregten Zustand demnach wahrscheinlich höher [96].



Schema 4: Strukturformeln von (a) DBPI (b) S-13

Bei einem Elektrontransfer ist sowohl die Fähigkeit des Chromophors wichtig, ein Elektron zu akzeptieren, als auch die des Donors, sein Elektron abzugeben. Das jeweilige Reduktions- (Anionenbildung) bzw. Oxidationspotential (Kationenbildung) lässt sich mit Hilfe der Zyklovoltammetrie [128, 129] bestimmen. Dabei wird die Spannung gemessen, bei der aufgrund von Ionenbildung ein Strom gemessen wird. Auf diese Weise kann man die relative energetische Lage der Orbitale des Donor- und des Akzeptorbausteins bestimmen und die Wahrscheinlichkeit für einen Ladungstransfer abschätzen. Perylenfarbstoffe gelten im allgemeinen als gute Elektronakzeptoren [130, 131, 132, 133] und

Ladungstransfer in Perylenfarbstoffen ist in der Literatur in häufig diskutiertes Thema [123, 125, 133, 134, 135, 136, 137].

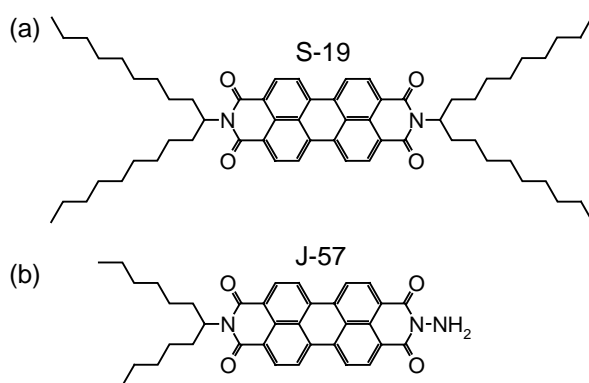
Die wesentlichen chemischen und optischen Eigenschaften der PBI werden in der eigenen Veröffentlichung [IV] im Anschluss an dieses Kapitel vorgestellt. Ein typisches Absorptionsspektrum eines PBIs ist in Abbildung 4.1 gegeben. Die Perylenfarbstoffe werden industriell z.B. als Fluoreszenzstandards [121] oder als Laserfarbstoffe [60, 61, 138] genutzt. Ihre spektroskopischen Eigenschaften wie das Absorptions- und Emissionsverhalten können durch geeignete Substitution beeinflusst werden. Das kommerziell erhältliche DBPI (*N,N'*-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboximide, Schema 4 (a); Sigma Aldrich), welches an den Imidenden durch *tert*-Butyl-Phenylgruppen substituiert ist [139, 140], sowie die Moleküle der mit Alkylresten substituierten S-Serie wie zum Beispiel S-19 (*N,N'*-bis(1-nonyldecyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide), Schema 4 (b)) und S-13 (*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide), Schema 4 (a))², [128, 141, 140], sind Farbstoffe mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 %. Die Funktion der sperrigen Substituenten wie zum Beispiel *Tert*-Butylgruppen oder Alkylketten erhöht die Löslichkeit der Farbstoffe [139, 140, 142], beeinflusst die spektralen Eigenschaften der Chromophore jedoch nicht. In der S-Serie unterscheiden sich die Moleküle nur in der Länge der Kohlenstoff-Doppelketten und werden über die Nomenklatur S-(2m+1) charakterisiert, wobei m die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette sind.

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, die die Ladungstransferdynamik in einem Perylenfarbstoff charakterisieren und im Manuskript für die Veröffentlichung [IV] im Anschluss an Kapitel 4.2 zusammengefasst sind. Anschließend wird diskutiert, welchen Einfluss die Länge der Alkylketten auf die Moleküldynamik hat. Danach wird eine Methode vorgestellt, mit der die aufgrund von Ladungstransfer verkürzte Fluoreszenzlebensdauer direkt bestimmt wird. Dadurch werden die aus den transienten Transmissionsmessungen erhaltenen Ergebnisse sowie die These zur Moleküldynamik unterstützt und verifiziert. Abschließend wird die Rolle der Perylenfarbstoffe als Kandidaten für optoelektronische Komponenten, insbesondere für organische Solarzellen, besprochen.

² Die Perylenfarbstoffe DBPI sowie die Farbstoffe der S-Serie werden in der Gruppe von Professor Heinz Langhals synthetisiert, ebenso das im nachfolgenden Kapitel besprochene J-57. DBPI wurde von der Firma Sigma Aldrich bezogen.

4.2.1 Hocheffiziente Fluoreszenzlöschung aufgrund von Ladungstransfer vom Substituenten zum Chromophor

Aufgrund verschwindender Wahrscheinlichkeit für FRET (*Förster resonance energy transfer*) [143] interne Konversion (IC) [104, 144] oder Intersystem Crossing (ISC, s. auch Kapitel 5.1) [94, 95, 104, 144, 145] erreichen die fluoreszenten Perylenfarbstoffe die maximal mögliche Fluoreszenzquantenausbeute von 1.0. Diese sinkt hingegen dramatisch ab, wenn statt eines Alkylrests eine Aminogruppe (NH_2) an das Stickstoffatom der Imidgruppe gebunden ist (Schema 5):



Schema 5: Die beiden Perylenfarbstoffe S-19 (a) und J-57 (b). S-19 weist eine 100%-ige Fluoreszenzquantenausbeute auf, während die Fluoreszenz von J-57 fast vollständig unterdrückt ist.

Fluoreszenzlöschung aufgrund von Ladungstransfer ist ein häufig beobachteter Mechanismus [97, 133, 143, 144], der speziell auch für Perylenfarbstoff vorgeschlagen wurde [56, 141]. Um die molekularen Prozesse, die durch die veränderte chemische Substitution von S-19 zu J-57 (*N*-amino-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxylbisimide, Schema 5 (b)) verursacht werden, zu studieren, wurden das fluoreszente S-19 (Schema 5 (a)) und das nicht fluoreszente J-57 spektroskopisch zeitaufgelöst untersucht. Die Methoden wurden in Kapitel 2 sowie im vorangehenden Kapitel 4.1 anhand der Naphthalinbisimide erläutert.

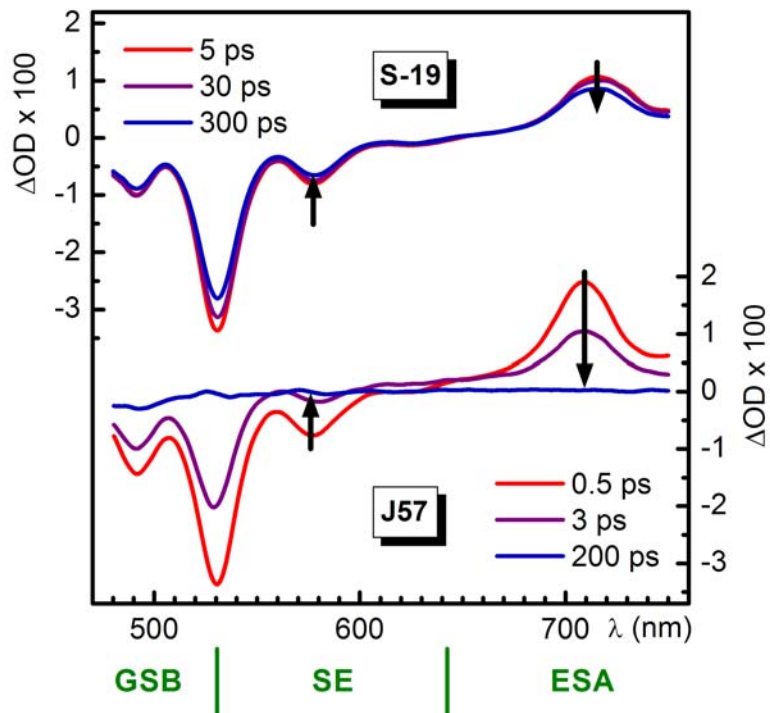


Abbildung 4.13: Transiente Transmission von S-19 (oberer Teil) und J-57 (unterer Teil) (s. Schema 5) nach Anregung mit 30 fs-Impulsen bei 490 nm. J-57 zeigt schnelle Dynamik, die nach 200 ps abgeschlossen ist.

Abbildung 4.13 zeigt die transiente Transmission von S-19 (oberer Teil) und J-57 (unterer Teil) zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung mit 30 fs-Impulsen bei 490 nm. Die Spektren von S-19 zeigen nach 300 ps wenig Veränderung, während bei J-57 die Dynamik nach 200 ps abgeschlossen ist. Unterhalb der Wellenlängenchse sind die Bereiche der Hauptbeiträge von GSB (*ground state bleach*), SE (stimulierte Emission) und ESA (*excited state absorption*) markiert. Die Zeitschnitte, die in diesen Bereichen zur genaueren Charakterisierung aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4.14 gezeigt:

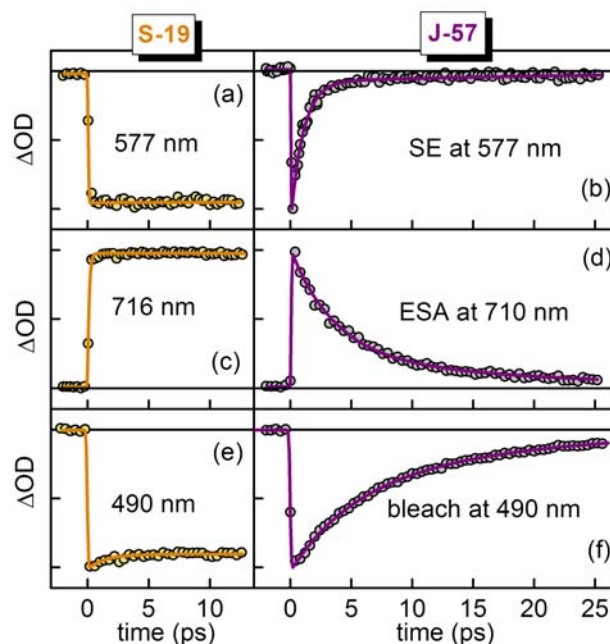


Abbildung 4.14: Transiente Signale der SE, ESA und GSB für S-19 (a), (c), (e) und für J-57 (b), (d), (f) nach Anregung bei 490 nm. Während die elektronische Anregung in S-19 über Nanosekunden besteht, zerfällt sie in J-57 nach wenigen Pikosekunden.

Die Fluoreszenzlebensdauer des S-19 und somit die Lebensdauer des ersten elektronisch angeregten Zustands S_1 beträgt 4 ns [121, 122, 127], das transiente Signal des Farbstoffs zeigt also auf der Pikosekundenzeitskala effektiv keine Zerfallsdynamik (Abbildung 4.14 (a), (c), (e)). Dort ist lediglich eine Relaxation der Schwingungsenergie beobachtbar, die ausführlich in Kapitel 5 besprochen wird. Im Gegensatz dazu verschwindet bei J-57 das Signal der stimulierten Emission (SE) innerhalb weniger Pikosekunden völlig (Abbildung 4.14 (b), (d), (f)).

Anders als bei den Naphthalinbisimidinen (Kapitel 4.1) sind die Banden der SE, der ESA sowie des GSB gut voneinander getrennt und können separat durch geeignete Wahl der Wellenlänge des Abfrageimpulses detektiert werden, was sich positiv auf die Klarheit der Interpretation der Messergebnisse auswirkt. Die Zerfallsdauer der SE wurde mit der in Kapitel 4.1 beschriebenen Methode durch Anfitzen einer Modellfunktion zu 1.0 ps bestimmt. Die Dynamik des ESA-Zerfalls lässt sich mit einer Zerfallskonstante von 3.5 ps modellieren, und die des GSB mit einer Konstante von 4.6 ps.

Das Verschwinden der SE mit 1 ps gibt Aufschluss darüber, dass das Molekül in einen Zustand übergeht, in dem der Kanal für den strahlenden Übergang aus dem ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 in den Grundzustand S_0 blockiert ist. Da das Verschwinden der ESA jedoch mit 3.5 ps langsamer ist, deutet der erste Übergang auf einen Zwischenzustand hin, aus dem ESA weiterhin möglich ist. Die Lebensdauer des ESA-Signals gibt die Populationsdauer dieses Zwischenzustands an. Das GSB-Signal hingegen verschwindet, wenn die Population des S_0 -Zustands wieder aufgefüllt wird und damit wieder Absorption

in den S_1 -Zustand stattfinden kann. Nachdem die Zerfallsdauern von GSB und ESA sehr ähnlich sind, kann man davon ausgehen, dass das Molekül aus dem Zwischenzustand direkt in den Grundzustand übergeht. Ein Übergang in einen Triplettzustand während des Prozesses kann ausgeschlossen werden, da ein solcher Zustand mit bis zu s-Zerfallszeiten deutlich langlebiger ist [104] und für den Mechanismus deshalb nicht in Frage kommt. In Perylenfarbstoffen wurde die Bildung von Triplettzuständen zudem nur unter Bedingungen beobachtet, die man in einer Farbstofflaser-Kavität vorfindet [138].

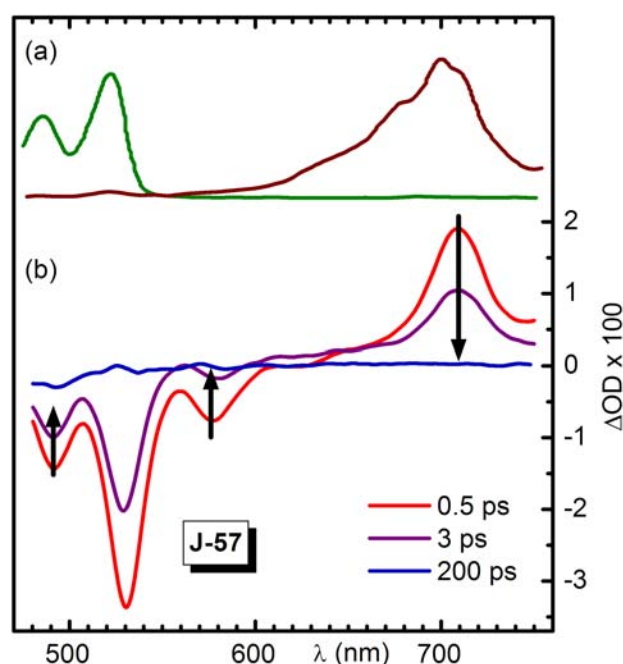


Abbildung 4.15: (a) Absorptionsspektren des neutralen Perylenfarbstoffs (grün) und das spektroelektrochemisch gewonnene Absorptionsspektrum eines Perylen-Radikalanions [128] (weinrot). (b) Transiente Absorptionsspektren von J-57. Die Pfeile deuten auf die zeitliche Entwicklung des Signals hin.

Die Charakterisierung des Zwischenzustands als einen ladungstransferierten Zustand (CT-Zustand) wird gestützt durch die spektralen Signaturen, die eine große Ähnlichkeit mit den Spektren des PBI-Anions zeigen, sowie durch die Ergebnisse aus *ab initio*-Rechnungen (Details s. [IV]) zu den Molekülorbitalen und deren energetischer Lage. Das Absorptionsspektrum des PBI-Anions deckt sich nahezu exakt mit der ESA-Bande [124, 128, 146] (Abbildung 4.15). Die berechneten Orbitale haben im Anion und im J-57 dieselbe energetische Reihenfolge (Abbildung S2 in *Supplementary Information* zu [IV]) und die elektronische Konfiguration des PBI-Chromophors entspricht somit der eines PBI-Anions. Das durch Anregung einfach besetzte nächsthöhere π_1^* -Orbital im J-57 liegt energetisch lediglich um 0.79 eV höher als das einfach besetzte π_1^* -Orbital im PBI-Anion. Im Vergleich dazu beträgt die berechnete Energielücke zwischen HOMO (π_0) und LUMO (π_1^*) 3.4 eV. In der elektronischen Konfiguration eines CT-Zustands im neutralen PBI ist das ursprünglich doppelt besetzte höchstgelegene π_0 -Orbital, HOMO, nach Anregung des

4 Intramolekularer Ladungstransfer

Moleküls nur noch einfach besetzt. Die Elektronenwellenfunktion des Chromophor-HOMO und des Substituenten-HOMO haben einen endlichen örtlichen Überlapp. Liegt nun das HOMO des Substituenten relativ dazu energetisch höher, was rechnerisch zu 0.2 eV ermittelt wurde, so kann dieses Loch durch ein Elektron aus dem HOMO des Substituenten aufgefüllt werden. Analog zu einem Elektrontransfer vom Substituenten zum Chromophor kann man auch von einem Lochtransfer vom Chromophor zum Substituenten [143, 147] sprechen, in Anlehnung an die in der Halbleiterphysik etablierte elektrische Löcherleitung.

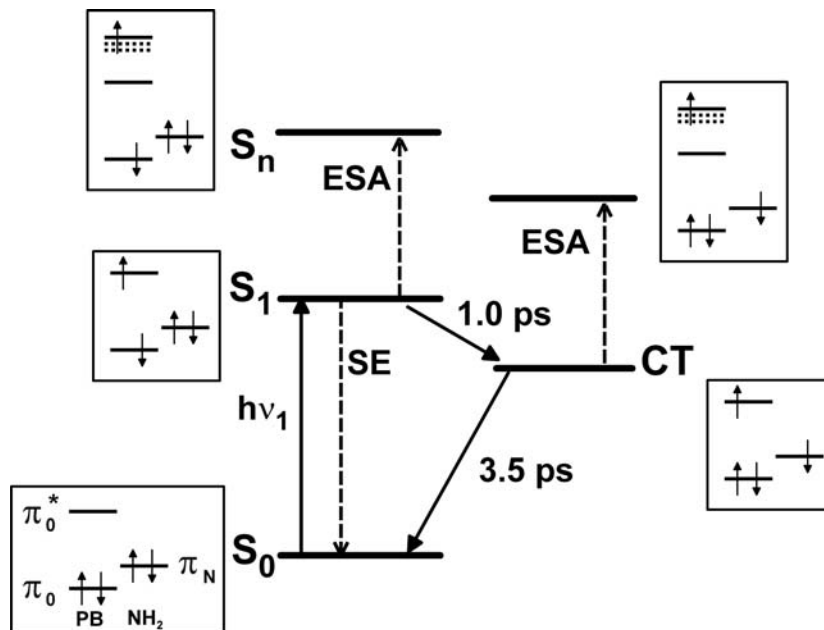


Abbildung 4.16: Schematische Zusammenfassung der Moleküldynamik im J-57. Neben den elektronischen Zuständen ist die jeweilige elektronische Konfiguration im Orbitalbild gegeben.

Ähnlich wie bei den in Kapitel 4.1 beschriebenen am Chromophor substituierten Naphthalinbisimiden wird auch beim J-57 eine Fluoreszenzlöschung aufgrund von einer Pauli-Blockade vorgeschlagen (Abb. 4.3). Die schematische Besetzung der Orbitale sowie die zugehörigen energetischen Zustände mit den elektronischen Übergängen sind in Abbildung 4.16 zusammengefasst. Aufgrund des fehlenden Substituenten am Chromophor bildet der Chromophor eine abgeschlossene Einheit, die elektronische Kopplung zum Substituenten an der Imidgruppe ist im Grundzustand sehr gering. Durch elektronische Anregung in den S_1 -Zustand wird ein Elektron aus dem π_0 -Orbital des Perylenchromophors (PB) in das π_0^* -Orbital energetisch angehoben, so dass im π_0 -Orbital ein Loch entsteht. Da das π_N -Orbital der Aminogruppe (NH_2) energetisch höher liegt als das halbbesetzte π_0 -Orbital, wird ein Elektron von der NH_2 -Gruppe auf das PB mit einer Zeitkonstante von 1.0 ps übertragen, so dass sich das Molekül im CT-Zustand befindet. Im CT-Zustand hat das PB ionischen Charakter und kann analog zum S_1 -Zustand durch weitere Absorption

von Licht in einen höherliegenden elektronischen Zustand S_n angeregt werden. Mit einer Konstante von 3.5 ps zerfällt jedoch dieser CT-Zustand, das Loch in der NH_2 -Gruppe wird durch das zusätzliche Elektron des PB wieder aufgefüllt, so dass das Molekül wieder in seinen Grundzustand S_0 übergeht. Der gesamte Prozess ist ein abgeschlossener hocheffizienter Kreislauf der nichtstrahlenden Energiedissipation.

Dieses Orbitalchema wurde aufgrund der beobachteten Fluoreszenzlöschung bereits von Prof. Langhals vorgeschlagen [56, 148], in dessen Arbeitsgruppe die in dieser Arbeit untersuchten Perylenfarbstoffe synthetisiert wurden, und wurde auch von Holman et al. zur Erklärung der Fluoreszenzlöschung von PBIs im Einzelmolekülexperiment herangezogen [149].

Der Ladungstransfermechanismus im PBI ergibt ein vergleichsweise einfacheres Bild als im Fall der NBI (Kapitel 4.1, Abb. 4.9), da das Molekül ohne Zwischenzustand direkt in den CT-Zustand übergeht und anschließend in den Grundzustand. Der Ladungstransfer kann aufgrund eines durch Anregung des Moleküls hergestellten Überlapps des Chromophor-Orbitals mit dem Substituenten-Orbital stattfinden. Im PBI ist dies sofort nach der Anregung erreicht. Im Naphthalinbisimid wird hingegen ein Überlapp der Orbitale erst aufgrund einer Konformationsänderung erreicht, so dass der Gesamtmechanismus einen zusätzlichen Zwischenschritt enthält. Bei dem Zwischenschritt wird der CT-Zustand energetisch abgesenkt und die am Prozess teilnehmenden Orbitale ändern ihre energetische Reihenfolge. Im Fall der PBI bleibt die Reihenfolge der Orbitale während des gesamten Prozesses erhalten.

Die Frage nach dem Einfluss der Lösungsmittelpolarität bleibt innerhalb der durchgeführten Untersuchungen in Chloroform offen. Es wurden jedoch eine lösungsmittelabhängige Wahrscheinlichkeit für Intersystem Crossing [150] sowie lösungsmittelabhängige Ladungstransferraten [123, 151, 152] beobachtet.

Protonierung der Aminogruppe

In Abbildung 2 (a) des Manuskripts für die Veröffentlichung [IV] ist eine Restfluoreszenz des J-57 von etwa 2 % zu erkennen, die aufgrund einer teilweisen Protonierung der Amino-Substituenten zustande kommt. Durch die hinzukommende positive Partialladung geht dessen Donoreigenschaft verloren, so dass eine Pauli-Blockade aufgrund von Ladungstransfer nicht stattfindet und eine langlebige Restfluoreszenz detektierbar ist. Das Gleichgewicht der Protonierungsreaktion wurde durch Zugabe der Base Triethylamin zum nichtprotonierten Aminosubstituenten hin verschoben und die Fluoreszenzlöschung somit maximiert. Ein ähnliches Schieben des Reaktionsgleichgewichts kann durch Ändern der Konzentration einer Aldehydgruppe in der Lösung erreicht werden [153]. So kann die Fluoreszenz als chemischer Sensor für die Konzentration eines Aldehyds verwendet werden.

4.2.2 Rolle der Orientierungsrelaxation in der Moleküldynamik

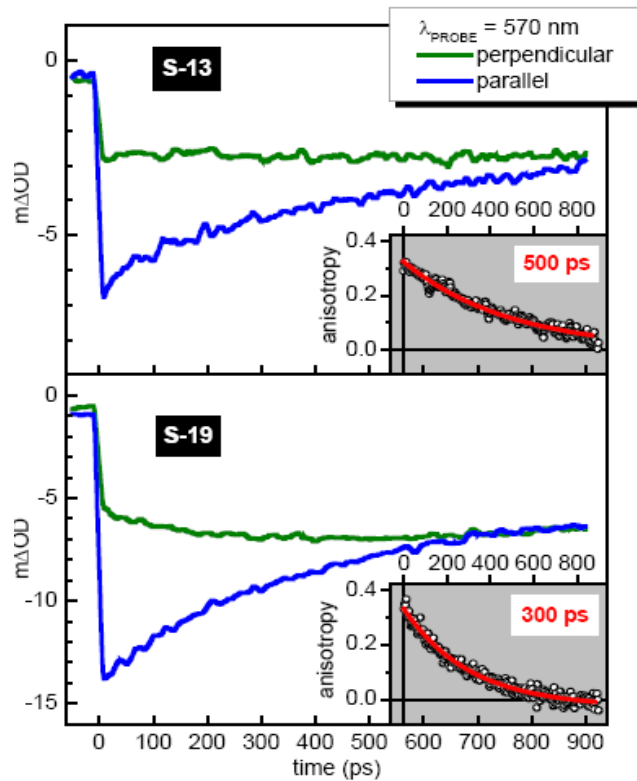
Das Übergangsdipolmoment für den S_0 - S_1 -Übergang im Perylenfarbstoff, welcher in den besprochenen zeitaufgelösten Messungen durch Anregung stimuliert wird, ist parallel zur Molekülachse [154]. Da im Anreg-Abfrage-Experiment die Polarisation der verwendeten Impulse linear ist, wird durch Anregung der sich in der Lösung befindenden Moleküle zunächst eine Anisotropie erzeugt, da nur diejenigen Moleküle angeregt werden, deren Ausrichtung parallel zur Polarisation der Anregimpulse ist. Aufgrund der Beweglichkeit der Moleküle in Lösung zerfällt diese Anisotropie mit der Zeit, so dass der Abfrageimpuls nur noch einen Teil des Molekülsignals detektieren kann. Zusätzlich zur eigentlichen Moleküldynamik detektiert das Abfragesignal also auch den Zerfall der Anisotropie, welcher auf der Zeitskala von einigen 10 bis einigen 100 fs liegen kann [155]. Sind die Zeitkonstanten der Moleküldynamik und des Anisotropiezerfalls ähnlich, kann dadurch die Messung der Moleküldynamik verfälscht werden. Aus diesem Grund wird der Winkel zwischen Anreg- und Abfrageimpuls in zeitaufgelöste Messungen so eingestellt, dass sich dieser Effekt der Orientierungsrelaxation herausmittelt. Dies ist beim sogenannten „magic angle“ der Fall, welcher 54.7° [156, 157] beträgt.

In polarisationsselektiven Experimenten kann der Effekt der Orientierungsrelaxation quantifiziert werden, indem der Zerfall der Signalanisotropie $r(t)$ gemessen wird [2, 157, 158]:

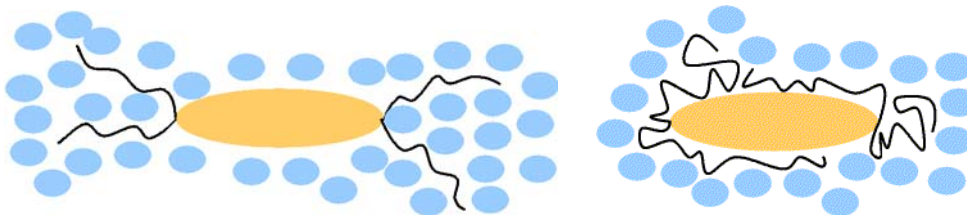
$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (4.1)$$

I_{\parallel} und I_{\perp} sind jeweils die gemessenen Signalintensitäten der stimulierten Emission, bei denen die Polarisation des Anreg- und Abfrageimpulses jeweils parallel bzw. senkrecht zueinander sind. Analog kann der Zerfall der Fluoreszenzanisotropie gemessen werden [154].

Die Beweglichkeit von PBIs mit terminalen Tert-Butyl-Phenylgruppen (Schema 5 (a)) wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit Hilfe von stationären Anisotropiemessungen untersucht [154]. In diesem Abschnitt wird die Auswirkung der Alkylkettenlänge in den beiden Derivaten S-13 (Schema 5 (b)) und S-19 (Schema 5 (a)) untersucht. Intuitiv würde man vermuten, dass sich ein Molekül mit längeren Seitenketten langsamer im Lösungsmittelkäfig bewegt als eines mit kürzeren Ketten. Überraschenderweise erhält man jedoch das gegenteilige Ergebnis.



(a)



(b)

Abbildung 4.17: (a) Zerfall der stimulierten Emission für parallele (blau) und senkrechte (grün) relative Polarisation des Anreg- und Abfragestrahls und Anisotropiekurven (Einsatz jeweils in der rechten unteren Ecke) für S-13 und S-19 (b) Schematische Konfiguration der Seitenketten bei S-13 (links) und S-19 (rechts)

Abbildung 4.17 (a) zeigt die gemessenen Zeitspuren der stimulierten Emission in Einheiten der optischen Dichte (s. Kapitel 2) der beiden Farbstoffe S-13 und S-19. Als Einsatz in der rechten unteren Ecke ist jeweils der Zerfall der Anisotropie mit dem zugehörigen angefütteten exponentiellen Zerfall als rote Linie gezeigt. Die Zeitkonstanten aus der Fitfunktion betragen 500 ps für S-13 und 300 ps für S-19. Aus dem langsameren Zerfall der Anisotropie für S-13 lässt sich schließen, dass sich das Molekül langsamer aus der Richtung der Anregungspolarisation herausdreht als das längerkettige S-19. Dieses Verhalten lässt sich verstehen, wenn man berücksichtigt, dass die Drehbewegung des Moleküls durch umgebende Lösungsmittelmoleküle gebremst wird. Je größer und sperriger das Molekül ist, desto langsamer seine Drehbewegung. Offensichtlich machen die kürzeren

4 Intramolekularer Ladungstransfer

Alkylketten das Molekül also sperriger, so dass sich das Molekül besser im Käfig der Lösungsmittelmoleküle verankern kann. Gegenüber den längeren Ketten sind die kürzeren also steifer. Die längeren Ketten hingegen können sich um den Chromophor legen, so dass sie sich weniger im Lösungsmittel verankern können, das Gesamtmolekül somit effektiv kleiner und seine Drehung schneller wird (Schema in Abbildung 4.17 (b)).

Der folgende Abschnitt kehrt thematisch zur Elektrontransferdynamik zurück. Dort wird eine neue Methode vorgestellt, mit der man den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität in PBIs durch parametrische Signalverstärkung experimentell bestimmen kann.

4.2.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzverstärkung in einem NOPA-Aufbau

Da die spektralen Positionen der Signalbeiträge des GSB, der SE und der ESA in vielen Fällen teilweise oder vollständig überlappen, können in Messungen der transienten Transmission die einzelnen Signalbeiträge schwer oder kaum voneinander unterschieden werden. Das erschwert die Interpretation der Spektren zur Entschlüsselung der Moleküldynamik. Speziell in den Messungen zu den in Kapitel 4.1 vorgestellten Naphthalinbisimididen wurde aufgrund der komplexen Dynamik in den Transmissionsspektren zusätzlich die transiente Fluoreszenz mit Hilfe eines optischen Kerr-Schalters [110] gemessen, um das theoretische Modell der Moleküldynamik zu untermauern. Im Fall der Perylenbisimide sind die spektralen Signaturen der SE und der ESA deutlich voneinander unterscheidbar. Aufgrund des großen Fluoreszenzsignals der langlebig fluoreszierenden PBIs, zum Beispiel S-19 (Schema 5 (a)), ist es jedoch gelungen, eine neue Methode zu entwickeln, die auf dem Prinzip der Signalverstärkung basiert und mit der es möglich ist, auch kurzlebige Fluoreszenzsignale zeitaufgelöst und untergrundfrei zu verstärken. Am Beispiel des J-57 (Schema 5 (b)) konnte gezeigt werden, dass die Dynamik schnell zerfallender Fluoreszenz auf relativ einfache Weise mit den für die Transmissionmessungen verwendeten optischen Aufbauten gemessen werden kann. Somit konnten die aus den transienten Transmissionmessungen gewonnenen Ergebnisse verifiziert werden.

Die zeitaufgelöste breitbandige Fluoreszenzmessung mit Hilfe eines optischen Kerr-Schalters [110] hat den Nachteil einer zunehmenden Leckrate für lange Fluoreszenzlebensdauern. Die Messanordnung eignet sich deshalb nur zur Messung sehr schnell zerfallender Fluoreszenzen. Eine Methode, die sich sowohl für sehr schnelle als auch für längerlebige Fluoreszenz eignet, ist das Frequenzmischen des Fluoreszenzsignals im „Fluoreszenz-upconversion“-Experiment [159, 160]. Durch Anwendung einer verkippten Impulsfront [28, 29, 30, 31] (s. auch Kapitel 3.1) und einer nichtkollinearen Anordnung kann dabei eine zeitliche Auflösung von 80 fs erreicht werden. Die Breitbandigkeit der Detektion ist hier jedoch nicht gegeben, außerdem ist die Messung schwacher Signale schwierig. Während bei der „Upconversion“ aus einem Photon des Fluoreszenzsignals ein UV-Photon erzeugt wird, wird bei der optisch parametrischen Verstärkung der Fluoreszenz eine Signalverstärkung um etwa sechs Größenordnungen erreicht [161, 162]. Die Methode

ermöglicht außerdem eine breitbandige Signaldetektion, was insbesondere für Messungen an Molekülen in Lösung einen wesentlichen Vorteil bietet.

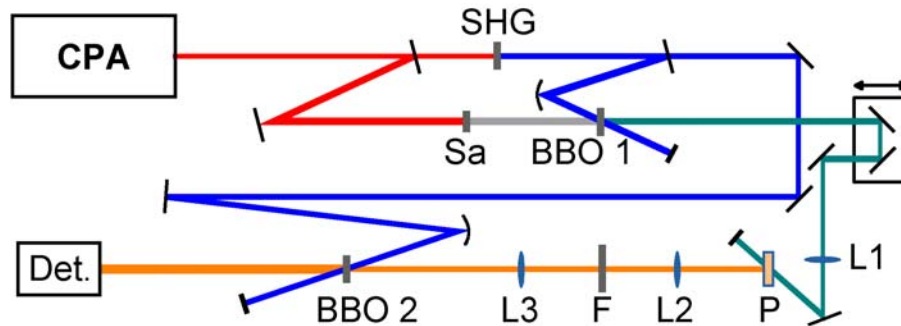


Abbildung 4.18: Aufbau Fluoreszenz-NOPA. SHG: Frequenzverdopplung, Sa: Weisslichterzeugung im Saphir, BBO 1 und BBO 2: parametrische Verstärkung, L1, L2, L3: Linsen, P: Probenküvette, F: Filter, Det.: Detektion

Abbildung 4.18 zeigt den Aufbau zur zeitaufgelösten Detektion der Fluoreszenz eines beliebigen Farbstoffs. Der Aufbau und die Anwendung dieser neuartigen Methode ist im Rahmen eines Praktikums von Maximilian Bradler unter meiner Anleitung durchgeführt worden [163]. Eine Neuerung gegenüber den Aufbauten aus [161] und [162] besteht darin, dass die Wellenlänge zur Anregung der Fluoreszenz auf die jeweilige Absorptionsbande des Moleküls abstimbar ist. Für die Realisierung wurde ein zweistufiger NOPA (s. Kapitel 2) so modifiziert, dass das Licht aus der ersten Verstärkerstufe mit einer motorisierten linearen Verzögerungseinheit versehen wurde und zur Anregung der Moleküle dient, die sich in gelöster Form in einer 1 mm dicken Quarzglasküvette befinden. Linse L_1 dient zur Fokussierung des Anregbündels. In der zweiten Verstärkerstufe wird anstatt des zur Impulserzeugung verwendeten Weißlichts die Fluoreszenz aus dem Farbstoffmolekül als Seed-Licht in einem NOPA-Prozess verwendet und in einem 2 mm dicken BBO-Kristall verstärkt. Zur Abbildung der Fluoreszenz auf den BBO-Kristall dienen die beiden Linsen L_2 und L_3 . Zum Ausblenden des Streulichts aus der Anregung wird ein geeigneter Transmissionsfilter verwendet.

Die zeitliche Auflösung im Experiment wird durch das Verändern der relativen Verzögerung zwischen dem Anregimpuls und dem blauen NOPA-Pumpimpuls erreicht. Das verstärkte Fluoreszenzlicht kann entweder über ein Faserspektrometer oder eine Photodiode ausgelesen werden. Im letzteren Fall ist das Ausleseprinzip des Messsignals analog zu einem Anreg-Abfrage-Experiment. Bei diesem Detektionsmodus entfällt jedoch die Möglichkeit einer Signalreferenzierung, die dazu dient, Schwankungen des Lasers in den Messdaten auszugleichen. Deshalb sind die Messdaten bisher noch mit einem deutlich größeren Rauschen behaftet als bei der transienten Transmissionsmessung.

Um den Zeitnullpunkt der einsetzenden Fluoreszenz zu finden und um die Justage zur Signaldetektion zu optimieren, genügt es, eine Küvette mit der Lösung eines Moleküls einzusetzen, welches bei derselben Wellenlänge zur Fluoreszenz angeregt werden kann

4 Intramolekularer Ladungstransfer

wie das zu messende Molekül. Speziell wurde das stark fluoreszierende S-19 (Kapitel 4.2.1) zur Justage verwendet und anschließend die schnelle Dynamik der abfallenden Fluoreszenz von J-57 gemessen. Die zeitliche Auflösung des Experiments liegt bei etwa 200 fs, entsprechend der linearen Dispersion des verstärkten Anteils des Weißlichtspektrums.

Zeitaufgelöste Fluoreszenz von zwei Perylenfarbstoffen

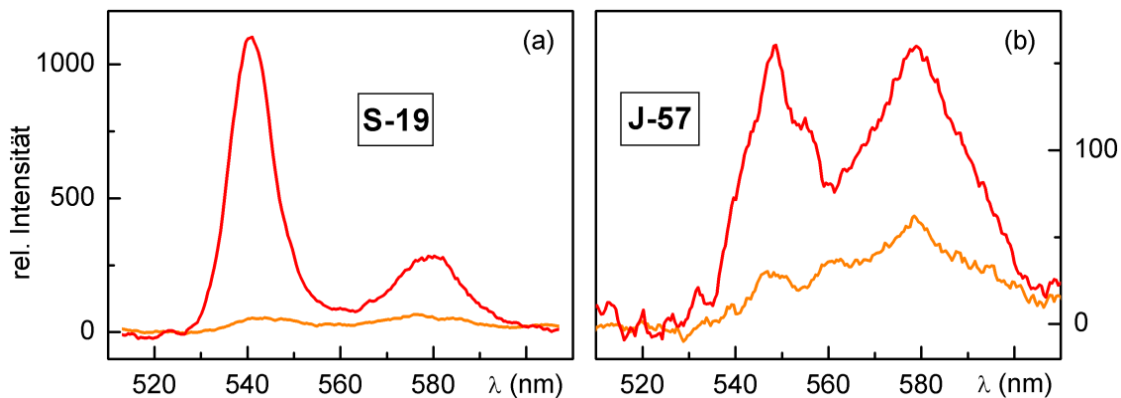


Abbildung 4.19: (a) Unverstärkte (orange) und nach etwa 3 ps detektierte verstärkte (rot) Fluoreszenz des S-19. (b) Unverstärkte (orange) und nach etwa 3 ps detektierte verstärkte (rot) Fluoreszenz des J-57.

Abbildung 4.19 zeigt die mit einem Faserspektrometer detektierte unverstärkte (orange) und verstärkte (rot) Fluoreszenz des S-19 (a) und des J-57 (b) nach Anregung bei 490 nm. Die verstärkte Fluoreszenz wurde nach etwa 3 ps detektiert aufgrund eines Artefakts, das aufgrund von Weißlichterzeugung durch den Anregimpuls in der Lösung entsteht und innerhalb der ersten Pikosekunde ein Störsignal liefert. Die jeweils leichte Asymmetrie der ersten Fluoreszenzbande entsteht durch Reabsorption in der Moleküllösung, da sich in diesem Bereich der Fluoreszenz ein Ausläufer der Absorptionsbande befindet. Der Verstärkungsfaktor V

$$V = \frac{A_V}{A_0} \cdot \frac{\tau_{Fl}}{\Delta t} \quad (4.2)$$

errechnet sich zu $4 \cdot 10^5$ für S-19 und zu 20 für J-57. A_0 ist die Signalamplitude der unverstärkten Fluoreszenz bei einer festen Wellenlänge. Sie ist ein Maß für die über die Gesamtdauer der Fluoreszenz integrierte Signalstärke. A_V hingegen ist die innerhalb des Zeitfensters des NOPA-Pumpimpulses detektierte verstärkte Fluoreszenz bei einer festen Wellenlänge. τ_{Fl} ist jeweils die Fluoreszenzlebensdauer und Δt das Detektionszeitfenster, welches der Dauer der unkomprimierten Anregungsimpulse von etwa 200 fs entspricht.

Der geringe Verstärkungsfaktor für J-57 resultiert rechnerisch aus dem kleinen Anstieg der Signalamplitude durch die Verstärkung und aus der kurzen Fluoreszenzlebensdauer, die in den zeitaufgelösten Transmissionsmessungen zu 1.0 ps bestimmt wurde (Kapitel 4.2.1). Der Hauptgrund für den geringen Signalanstieg ist der späte Detektionszeitpunkt nach der Anregung. Nach etwa 3 ps ist die Fluoreszenz von J-57 auf etwa 5 % abgefallen, so dass der Verstärkungsfaktor für die Fluoreszenz am Zeitnullpunkt um den Faktor 20 auf 400 korrigiert werden kann. Für S-19 gilt diese Argumentation nicht, da die Fluoreszenz bei einer Lebensdauer von 4 ns nach 3 ps praktisch unverändert ist.

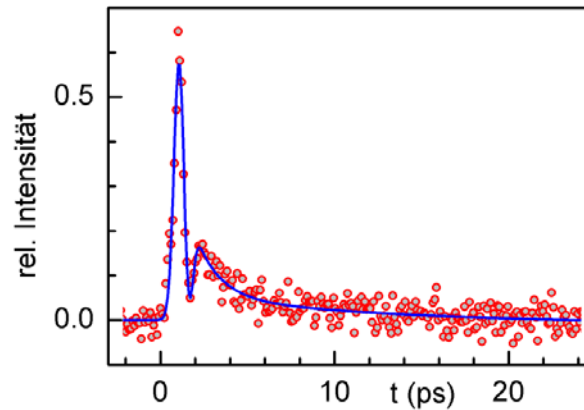


Abbildung 4.20: Gemessene zeitaufgelöste Fluoreszenz von J-57. Die Messdaten wurden über fünf Einzeldurchläufe gemittelt.

In Abbildung 4.20 ist der mit dem „Fluoreszenz-NOPA“ gemessene zeitliche Verlauf der Fluoreszenz von J-57 abgebildet. Am Zeitnullpunkt wird ein starkes Artefakt beobachtet. Aufgrund der hohen Intensität der Anregungsimpulse von 1.9 μJ wird in der Lösung Weißlicht erzeugt, das an den Perylenmolekülen über einen Ramanprozess gestreut und im BBO zusammen mit der Fluoreszenz verstärkt wird. Zum späteren Zeitpunkt ist in der Signalkurve ein Abfall der Fluoreszenz zu sehen. Durch Anfitten eines biexponentiellen Zerfalls und eines Gaußförmigen Artefakts (blaue Linie) an die Datenpunkte erhält man zwei Zerfallskonstanten von 1.4 und 12 ps. Aufgrund des geringen Verhältnisses von Signal zu Rauschen sind diese beiden Zeitkonstanten mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet. Insbesondere die längere Zeitkonstante liegt mit etwa einem Drittel der Amplitude der schnellen Zeitkonstante in der Größenordnung des Rauschens. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt die gemessene Zeit von 1.4 ps jedoch gut mit der aus den transienten Transmissionsmessungen gewonnenen Zeit von 1.0 ps überein.

Ausblick über Verbesserungsvorschläge zum „Fluoreszenz-NOPA“

Die zeitliche Auflösung des Experiments von etwa 200 fs kann durch Kompression des Anregungsimpulses um einen Faktor 2 verbessert werden. Für ein verbessertes Signal-zu-

4 Intramolekularer Ladungstransfer

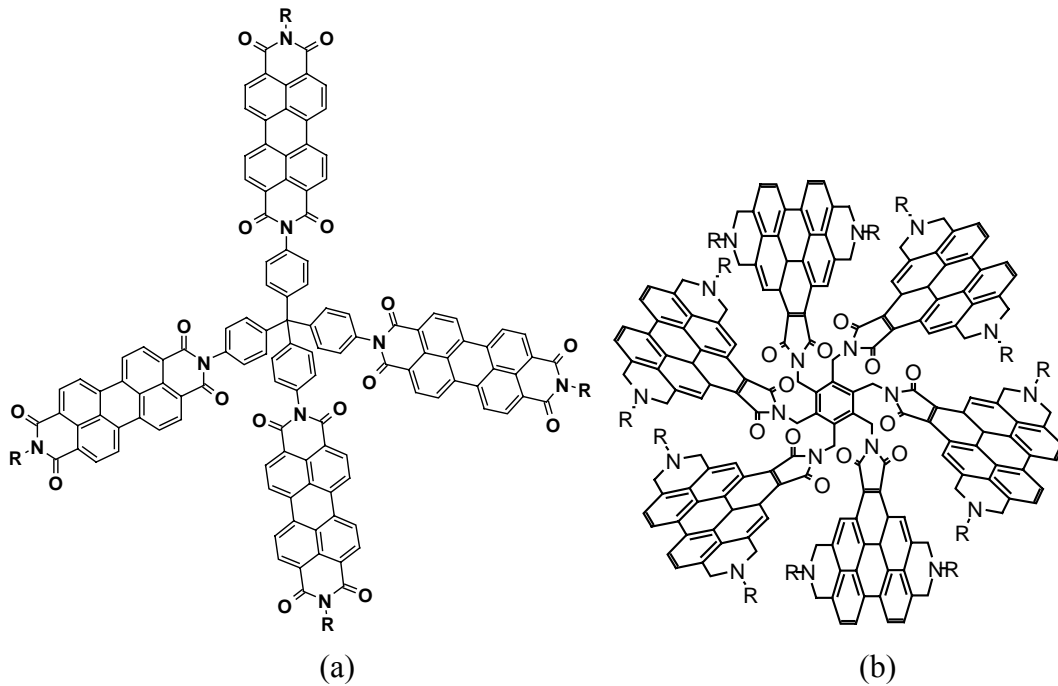
Rausch-Verhältnis könnte eine Signalreferenzierung durch die Detektion des Verhältnisses aus Fluoreszenzintensität und Anregungsintensität der Probe realisiert werden.

Der Verstärkungsfaktor ließe sich durch eine verfeinerte Abbildung der Molekülfluoreszenz auf den Fokus des Pumpasers im Verstärkerkristall erhöhen. Statt der bisher verwendeten Linsen von einem Zoll Durchmesser könnte ein Aufbau mit einem Schwarzschild-Objektiv [159] eingesetzt werden, der durch einen einige Zentimeter großen Durchmesser des fokussierenden Spiegels einen wesentlich größeren Raumwinkel abdeckt. Somit könnte ähnlich wie beim Kerr-Experiment, wo die Fluoreszenz mit einem Cassegran-Objektiv [110] aufgesammelt wird, sowohl mehr Fluoreszenzlicht eingesammelt werden als auch eine genauere Abbildung der Fluoreszenz erreicht werden. Durch Verwendung eines dickeren BBO-Kristalls für die Fluoreszenzverstärkung könnte die Effizienz weiter gesteigert werden.

Durch die relativ hohe Intensität der Anregungsimpulse kommt es bei den sonst sehr photostabilen Perylenbisimid-Molekülen zu einer irreversiblen Degradation der Probe, und die gemessene Moleküldynamik wird verfälscht. Die Anregungsenergie sollte also unbedingt verringert und stattdessen das Messsignal über eine längere Zeit akkumuliert werden. Um die Dauer einer Messung dennoch kurz zu halten, könnte die Repetitionsrate des Experiments erhöht werden (siehe dazu Kapitel 3.2). Alternativ könnte ein empfindlicherer Detektor verwendet werden, zum Beispiel eine CCD-Kamera. Damit hätte man auch die Möglichkeit, zeitaufgelöst das gesamte Fluoreszenzspektrum aufzuzeichnen [110, 115]. Eine spektrale Aufspaltung der Fluoreszenz ermöglicht zudem die phasensensitive Messung von Wellenpaketsdynamik [164]. Eine ausführliche Diskussion der Wellenpaketsdynamik in Perylenfarbstoffen folgt im selbständigen Kapitel 5 dieser Arbeit.

4.2.4 Ladungstransfer im J-57: weiterführende und anwendungsorientierte Aspekte

Die Perylenfarbstoffe werden aufgrund ihrer vorteilhaften chemischen und spektroskopischen Eigenschaften unter anderem als Kandidaten für neue Fluoreszenzstandards untersucht. Insbesondere das stark fluoreszierende S-13 kommt bei der Kalibrierung von Fluoreszenz-Spektrometern zum Einsatz [121]. Breitbandige Fluoreszenzstandards lassen sich durch geeignete Substitution am Chromophor herstellen. Wie bei den in Kapitel 4.1 beschriebenen Naphthalinbisimiden wird dadurch das Absorptionsspektrum des Moleküls modifiziert, beispielsweise ins Rote verschoben. Durch Anbinden eines zweiten Chromophors mit einer anderen Absorptionsbande entsteht durch Addition der Absorptionsspektren ein breitbandig absorbierendes Molekül mit höchster Fluoreszenzquantenausbeute [127].



Schema 6: Tetraedrisch (a) und sternförmig (b) angeordnete Perylen-Multichromophore.

Durch tetraedrische Verknüpfung von Einzelchromophoren des Perylenbisimids (Schema 6 (a)) wird der Extinktionskoeffizient von 80000 auf 400000 $l/(mol \cdot cm)$ erhöht [165, 231]. In dieser Anordnung ist die Absorption unabhängig von der Polarisation des Lichts. Ähnlich wie in Dendrimeren [166] eignen sich diese Komplexe als Antennensystem für die Konversion von ungerichteter Lichtstrahlung in photovoltaischen Bauelementen. Durch ringförmige Anordnung von Chromophoren (Schema 6 (b)) wird ein Lichtsammelkomplex eines Bakterien-Photosynthesezentrums simuliert [165], so dass dessen Funktionsweise und Spektrum genau untersucht werden kann.

Bei einer Multichromophor-Anordnung kann die exzitonische Kopplung zwischen den Einzelchromophoren untersucht werden [56] mit dem Ziel gezielt Moleküle herzustellen, die sich als organische Bauelemente zur Konversion von Licht in elektrische Energie nutzbar machen lassen würden [167]. Wegen der Möglichkeit eines hocheffizienten Elektronentransfers [137] liefern die Perylenfarbstoffe die Grundlage für viele Forschungsbemühungen auf dem Gebiet künstlicher Lichtsammelkomplexe [126, 147, 168, 169, 170] und der organischen Photovoltaik [125, 136].

Weiterhin gelten Perylenfarbstoffe als vielversprechende Kandidaten für organische Leuchtdioden [171, 172, 173] und Optoelektronik [174]. Aufgrund ihrer Eignung als n-Typ-Halbleiter wird außerdem ihre Ladungsträgermobilität untersucht [131, 175]. An ein Metall gebunden wurde eine Ladungstransferzeit von 15 fs vom Perylen zum Metall gemessen [176].

4 Intramolekularer Ladungstransfer

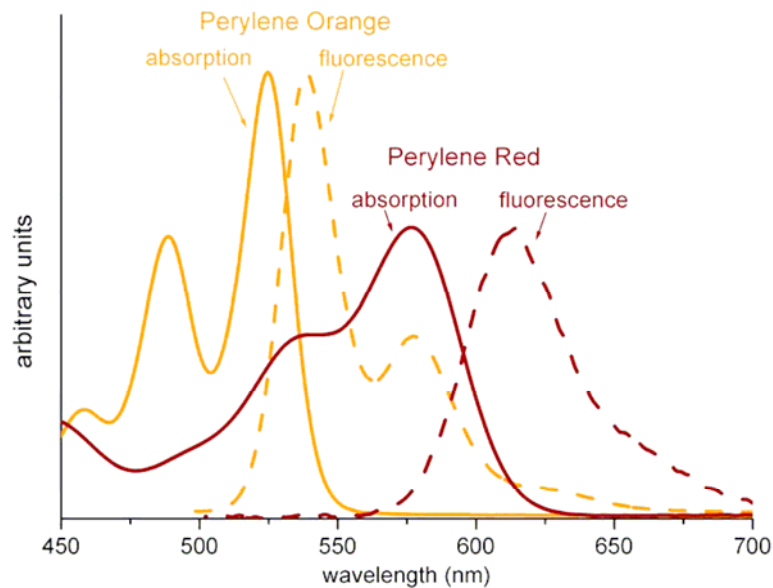


Abbildung 4.21: Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Perylen-Orange und Perylen-Red

Ein auf dem Energietransfer in Perylenbisimiden beruhendes Konzept für ein Lichtsammelzentrum wurde in derselben Arbeitsgruppe untersucht und wird in [2, 225] vorgestellt. Die konzentrationsabhängige Transfargeschwindigkeit von Strahlungsenergie zwischen den Molekülen, die in einer Matrix aus Polymethyl-Methacrylat (PMMA) eingebettet sind, deutet auf FRET (*Förster resonance energy transfer*) hin, bei dem die Transferrate mit $1/R^6$ skaliert, wobei R der Abstand zwischen dem Donor- und dem Akzeptormolekül ist [177]. FRET wurde in Lösung auch zwischen Perylenfarbstoffen und Riboflavin beobachtet [178].

Die Absorptions- und Emissionsspektren der untersuchten Farbstoffmoleküle „Perylen-Orange“, ein Analogon zu S-19, und „Perylen-Red“ sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Die Spektren von „Perylen-Red“ sind aufgrund von Substitution am Chromophor rotverschoben, wie es auch in den Naphthalinbisimiden in Kapitel 4.1 beobachtet wird. In PMMA-Filmen, die nur mit „Perylen-Orange“ dotiert sind, findet der FRET zwischen den einzelnen Molekülen (Homotransfer) mit einer Transferzeit von 1.5 ps für einen durchschnittlichen Molekülabstand von 2.3 nm statt. Außerdem ist Transfer zu niederkonzentrierten Dimeren möglich, welche bei der Herstellung der dotierten Schichten entstehen. Mit einer etwa 20 %-igen Dotierung der optisch aktiven Schicht mit „Perylen-Red“ findet FRET aufgrund der sich deckenden Emissions- und Absorptionsspektren der beiden Moleküle zwischen den unterschiedlichen Molekülspezies (Heterotransfer) mit einer Transferzeit von 600 fs statt. Der Anstieg der Transfargeschwindigkeit ist ein Hinweis dafür, dass sich der Energietransport durch geeignete Wahl von Donor- und Akzeptormolekülen in seiner Effizienz optimieren lässt, so dass Verluste in der Schicht minimiert werden. Für die Realisierung einer solchen optisch aktiven Schicht als optoelektronisches Lichtsam-

melbauteil ist schließlich der Schritt erforderlich, die Energie der Strahlung in elektronische Leitung umzuwandeln.

Ausgehend von den dünnen Schichten lässt sich basierend auf den bisherigen Erkenntnissen zum Ladungstransfer in den Perylenfarbstoffen eine Brücke zum Ladungstransport zu anorganischen Systemen schlagen, insbesondere auf dem aufstrebenden Gebiet der Dünnschicht-Photovoltaik. Die Quanteneffizienz photovoltaischer Prozesse lässt sich in kombinierten Systemen aus durch Halbleitermaterialien photosensitvierten Mikrokristallen in einer Elektrolytlösung dadurch optimieren, dass es nach Anregung durch Lichtabsorption rasch zu einer Ladungstrennung und somit zu einem Abfließen der Ladungen zu den Elektroden kommt.

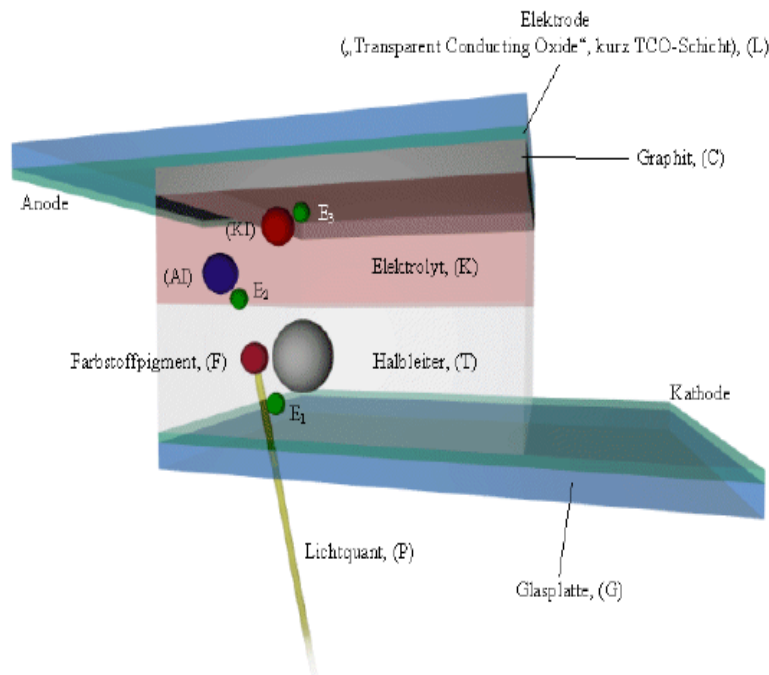


Abbildung 4.22: Schema einer Farbstoffsensitivierten elektrochemischen Solarzelle [179]

In Abbildung 4.22 ist schematisch die Funktionsweise einer elektrochemischen Solarzelle dargestellt. Beispielhaft hierfür ist ein System, das kürzlich im Rahmen einer Diplomarbeit von Alexander Ohlinger [180] an derselben Fakultät am Lehrstuhl von Prof. Feldmann weiterentwickelt und charakterisiert wurde. Der photovoltaische Prozess basiert auf dem Elektronentransfer von angeregten CdSe-Nanokristallen zu Fulleren (C_{60})-Mikrokristallen und dem Lochtransfer vom CdSe zu einem Iod-Elektrolyten. Das nulldimensionale Elektronengas in einem CdSe-Nanokristall stellt einen Quantenpunkt dar, der ähnlich wie ein Molekül diskrete Zustände besitzt, die mit einem Abstand von wenigen Elektronenvolt optisch angeregt werden können. Die Fulleren-Mikrokristalle (Fullerite) besitzen eine halbleiterähnliche Bandstruktur und können aufgrund der unvollständig gefüllten äußeren Molekülschalen Elektronen aufnehmen. Außerdem liegt ihr Leitungsband energetisch unterhalb dem des CdSe-Nanokristalls.

4 Intramolekularer Ladungstransfer

Die Elektrontransferzeit vom Nanokristall zum Fulleren wurde zu 1.44 ns bestimmt. Die Transferzeit des Lochs vom Nanokristall zum Elektrolyten ist mit 1.9 ps zwar wesentlich schneller, jedoch wird die effektive Geschwindigkeit des Ladungstrennungsprozesses durch die längere Elektrontransferzeit limitiert. Im Vergleich dazu ist die intramolekulare Ladungstransferzeit von 1 ps in Perylenfarbstoffen um drei Größenordnungen kürzer. Zu einem Metall hin beträgt die Transferzeit sogar nur 15 fs [176]. Die Konstruktion einer ähnlich funktionierenden Solarzelle mit einer kürzeren Ladungstransferzeit hätte somit den Vorteil einer wesentlich schnelleren Ladungstrennung. Dadurch könnten Verluste durch Rekombination der optisch generierten Exzitonen drastisch herabgesetzt und die Effizienz des photovoltaischen Prozesses erhöht werden.

Die Effizienz bereits vorhandener farbstoff-sensitiverter elektrochemischer Solarzellen liegt bei 8 bis 12 % [181]. Ein wichtiger Aspekt einer auf organischen Molekülen beruhenden Solarzelle ist die deutlich einfachere und dadurch kostengünstigere Herstellung der Ausgangsmaterialien und des Endprodukts sowie der Verzicht auf das hochgiftige Cadmium, welches die Entsorgung dieser Bauelemente problematisch macht.

Im vorliegenden Kapitel wurden die elektronischen Eigenschaften der Naphthalinbisimide und der Perylenbisimide untersucht. Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit der Dynamik und Kohärenzphänomenen von Schwingungsanregungen innerhalb des Perylenfarbstoffs.

Eigene Veröffentlichung:

- IV: P. Krok, I. Z. Kozma, S. Lochbrunner, H. Langhals, R. de Vivie-Riedle, E. Riedle: J. Phys. Chem. A, Ultrafast emission quenching in a perylene bisimide chromophore by electron transfer from its substituent; *Manuskript vorbereitet zur Einreichung an J. Phys. Chem. A.*

Ultrafast emission quenching in a perylene bisimide chromophore by electron transfer from its substituent

**Patrizia Krok^a, Ida Z. Kozma^a, Stefan Lochbrunner^a, Heinz Langhals^b,
Regina de Vivie-Riedle^b, and Eberhard Riedle^{a*}**

^a*Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität (LMU),
Oettingenstraße 67, 80538 München, Germany*

^b*Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität (LMU),
Butenandtstraße 5-13, 81377 München, Germany*

ABSTRACT

We identify Pauli blocking as a novel fluorescence quenching mechanism in substituted organic dyes. Femtosecond pump-probe spectroscopy in the stimulated emission and excited state absorption region of perylene bisimide chromophores reveals marked differences between fluorescent systems and the non-fluorescent NH₂-substituted compound J-57. For the fluorescing dyes identical nanosecond kinetics are found in both regions. For J-57 the stimulated emission signal decays with a time constant of 1 ps, while the excited state absorption decreases with a time constant of 3.5 ps. We interpret these findings as an initial hole transfer from the HOMO of the perylene bisimide to the NH₂ moiety that blocks the fluorescence. Subsequently the optically excited electron is transferred from the chromophore LUMO to the substituent HOMO to fill the hole.

INTRODUCTION

Due to practically vanishing internal conversion and intersystem crossing perylene dyes [1,2] can exhibit a fluorescence quantum yield very close to unity [3,4]. Because of their unusually high chemical and photochemical stability they find application as pigments [5,6], laser dyes [7,8] and as fluorescence standards [3]. Appropriate substitution at the terminal nitrogen atoms leads to a high solubility in organic solvents

and even in water without changing the spectroscopic properties [9,10]. The assembly of two or three chromophores provides intense dyes through chromophore – chromophore interaction [11]. Promising applications of perylene dyes as building blocks for supramolecular architectures are given by Würthner [12].

Recently perylene dyes attracted great interest for the design of intramolecular energy and charge transfer systems [13-16]. Chemical substitution of the perylene chromophore can be used as a tool to con-

* Corresponding author. Fax: +49-89-2180-9202
E-mail address: riedle@physik.uni-muenchen.de

trol its absorption and in particular its emission properties [17]. By choosing an appropriate substituent, the intrinsic high fluorescence yield of the perylene chromophore is effectively turned off [18]. The quenching process can be suppressed by addition of aldehydes in the vicinity of the substituted perylene and an optical sensor for on-line monitoring of the aldehyde concentration results [19]. The chemical equilibrium of the reversible protonation reaction responsible for the degree of quenching can be shifted towards the fluorescence quenched state with a suitable base. Moreover, the energy and the electron transfer in bichromophoric perylene dyes can be influenced by linking the donor and acceptor chromophores with a spacer group [13].

To explain these macroscopic observations a microscopic model was proposed that is based on the assumption that the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the substituent lies above the HOMO of the chromophore. Rapid charge transfer (CT) can then occur from the substituent to the chromophore after electronic excitation. As a result, the emission channel from the first excited state S_1 is blocked [13,18].

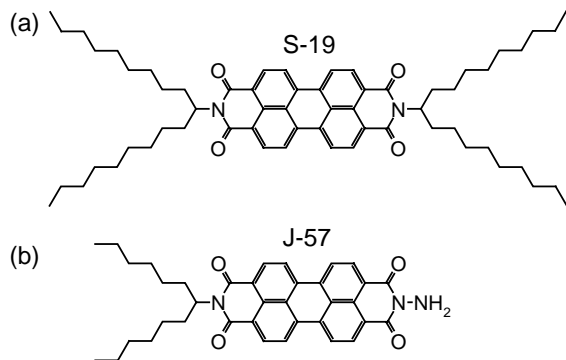


Fig. 1: Structural formulae of the investigated perylene derivatives: (a) *N,N'*-bis(1-nonyldecyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide) (S-19), (b) *N*-amino-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxylbisimide (J-57).

In the present work, the highly fluorescent species *N,N'*-bis(1-nonyldecyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide) (S-19; see Fig. 1 (a)) and the non-fluorescent species *N*-amino-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxylbisimide (J-57; see Fig. 1 (b)) are investigated by spectroscopic methods to derive information about the ultrafast intramolecular dynamics leading to the emission quenching. In this way we hope to establish a sound microscopic picture that explains the observed dependence of the fluorescence yield on the substituent.

In S-19 the perylene chromophore is substituted by long carbon chains isolating the chromophore from the surrounding solvent molecules. In this case electrochemistry shows that the HOMO of the chromophore lies above the HOMO of the substituent [20]. In contrast, for the non-fluorescent J-57 the HOMO of the chromophore lies below the HOMO of the substituent amino group. The strongly decreased fluorescence quantum yield should correspond to a significant decrease of the fluorescence lifetime of 4 ns [21] down to a few picoseconds.

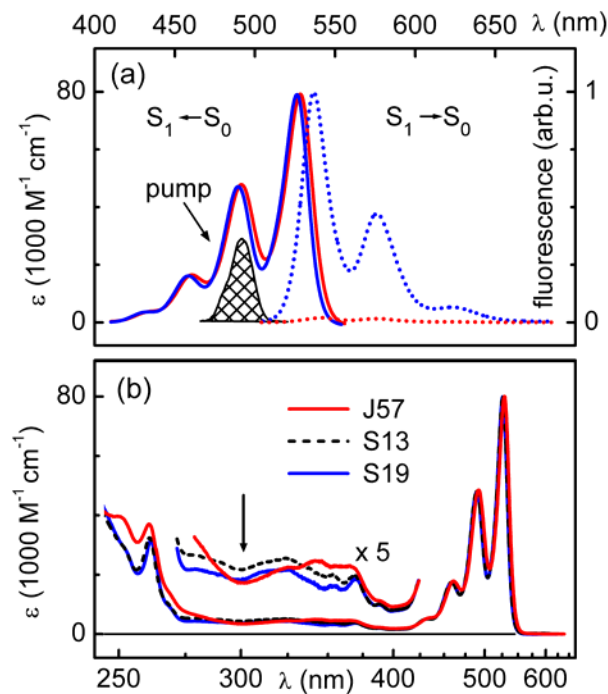


Fig. 2: Absorption spectra of S-19 (solid blue line), S-13 (dashed black line) and J-57 (solid red line), and fluorescence spectra of S-19 (dotted blue line) and J-57 (dotted red line) measured in chloroform. (a) A typical spectrum of the 490-nm pump pulse is indicated as well. The J-57 fluorescence shows the actual remaining fluorescence relative to S-19. (b) The region from 270 to 420 nm is magnified by a factor of 5. The arrow indicates the energetic position of the ESA band observed at 700 nm.

EXPERIMENTAL

The synthesis and the optical properties of S-19 and J-57 have been described in detail elsewhere [10,11,18]. Fig. 2 presents the absorption and fluorescence spectra of S-19 and J-57 in chloroform, the absorption spectrum of S-13 (*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide)) is

shown in (b) for comparison. The shape of the spectra is very similar for a wide variety of perylene dyes: they show a high symmetry between absorption and fluorescence and a small Stokes shift (e.g. 370 cm^{-1} for S-19 in chloroform; see Fig. 2 (a)), indicating an extremely small interaction with the solvent molecules. In a pure J-57 solution a small residual fluorescence is observed. It is due to a partial protonation of the amino moiety by the solvent. The chemical equilibrium can be shifted towards the non-fluorescent side of the reaction by the addition of a suitable base (triethyl amine) to the solution. Thereby, the residual fluorescence is further reduced. The remaining fluorescence of J-57 relative to S-19 is 2 %. Due to the traces of protonated substance in the J-57 solution this value cannot be directly converted into a fluorescence decay time. Fig. 2 also shows the spectrum of the excitation pulses used in the time resolved measurements. Its position corresponds to the second vibronic band of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition.

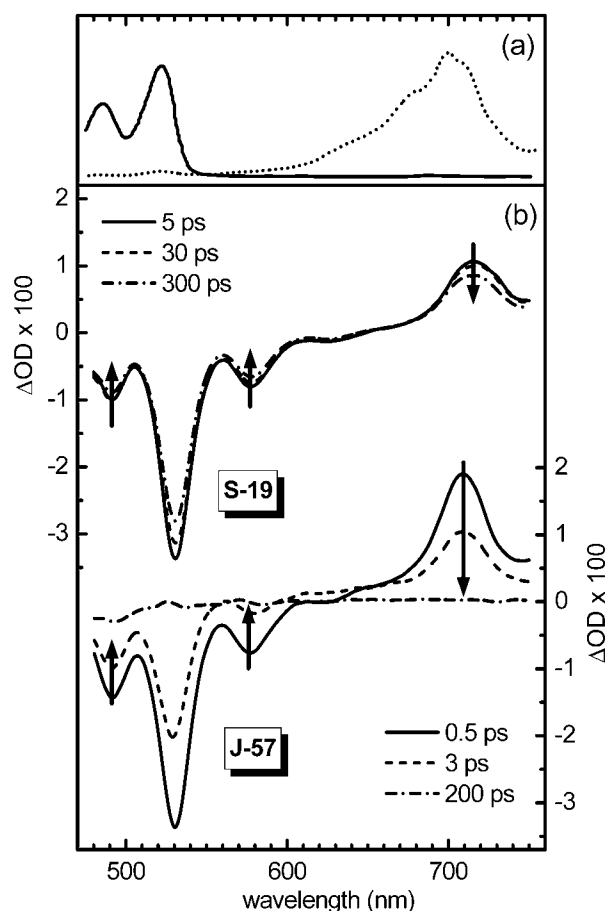


Fig. 3: (a) Absorption spectrum of the neutral species (solid line) and spectro-electrochemically derived absorption spectrum of the radical anion (dotted) of *N,N'*-bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4,9,10-

perylenebis(dicarboximide) in acetonitrile (taken from ref. 20) (b) Time resolved transient absorption spectra of S-19 (upper part) and J-57 (lower part) after excitation at 490 nm by 30 fs pulses and probed by a broadband continuum.

The transient absorption changes induced by 490 and 530 nm pump pulses were detected in a pump probe arrangement. A noncollinearly phase matched optical parametrical amplifier (NOPA) pumped by a 1 kHz Ti:sapphire amplifier (CPA 2001; Clark-MXR, Inc.) was used to generate the excitation pulses [22]. The pulses were compressed in a standard fused silica prism compressor, resulting in nearly Fourier transform limited pulses with a duration of about 30 fs. As probe pulses a white light continuum covering a spectrum from 480 to 750 nm was generated in a 3 mm sapphire plate. The spectral components were spread over a range of about 800 fs due to the chirp caused by the subsequent optical elements. The pump and the probe beam were focused to a spot size of 180 μm and 60 μm diameter, respectively. The dye solutions were contained in a 1 mm absorption cell at a concentration around 0.1 mM for an optical density of 0.8. The energy of the pump pulse was kept as low as 20 nJ to avoid saturation and the polarization between the pump and the probe light was adjusted to the magic angle to be insensitive to the orientational relaxation of the excited molecules. The transmitted probe light was refocused with an achromatic lens and dispersed with a SF 10 prism. A mirror on a rotation stage directed the spectrum onto a slit at the Fourier plane in front of the detector leading to a spectral resolution of a few nanometers. In this way transient spectra at a chosen delay can be recorded. The pump and probe pulses were delayed relatively to each other by a linear translation stage. To correct for the chirp of the white light the linear translation stage and the rotation stage were moved simultaneously during the measurement of the transient spectra. This method ensures broadband detection of chirp corrected spectra with a time resolution of better than 100 fs. To record the time dependence of the induced optical change at a selected wavelength, only the delay between pump and probe is changed.

RESULTS AND DISCUSSION

Pump probe measurements at a pump wavelength of 490 nm were performed with the setup described above on both S-19 and J-57 dissolved in chloroform. Transient spectra with a delay of 5, 30 and 300 ps for S-19 and 0.5, 3 and 200 ps for J-57 are shown in Fig. 3 (b). The directions of the change of the optical density ΔOD with time are indicated by arrows. Comparison with the absorption and emission spectra shown in Fig. 2 (a) renders a straightforward interpretation of the transient spectra. From the blue

tation of the transient spectra. From the blue edge to 540 nm the ground state bleach is seen. It slightly overlaps with the stimulated emission (SE) that spans from 520 to 650 nm. The first vibronic band of the SE combines with the ground state bleach (GSB) to a strong peak at 530 nm. From 610 nm up to the red edge of the spectra excited state absorption (ESA) is found. Both for S-19 and J-57 the SE overlaps with the broad ESA. As a result the SE signal of the higher vibronic bands seems to vanish. The blue shift of less than 10 nm in the ESA of J-57 compared to S-19 is an indication for a slightly different electronic distribution of the amino substituted molecule.

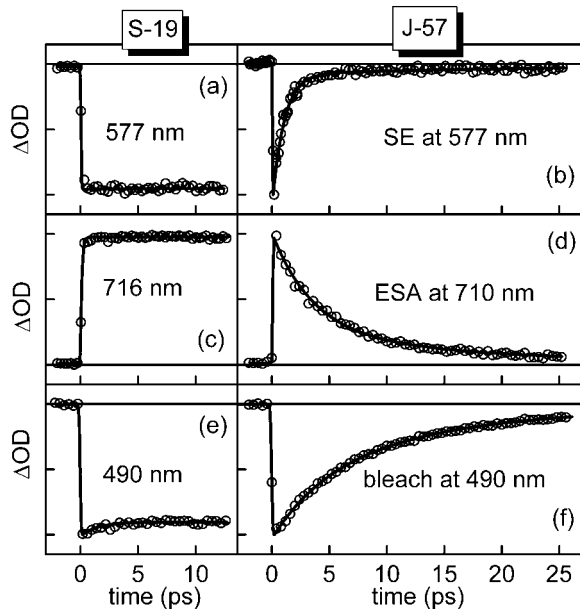


Fig. 4: Kinetic profiles of the stimulated emission (SE) of S-19 (a) reveals no dynamics, whereas for the non-fluorescent J-57 (b) it vanishes with a 1 ps time constant. Excited state absorption (ESA) shows almost no dynamics for S-19 (c) and a decrease with 3.5 ps for J-57 (d). The ground state bleach remains constant in S-19 (e) while it recovers with a time constant of 4.6 ps for J-57 (f).

The temporal evolution of the spectra of the two species shows significant differences. The signal of the fluorescent dye S-19 does hardly change for the period of 300 ps throughout the whole spectrum. In contrast, the signal of the non-fluorescent J-57 decays completely within 200 ps. The ultrafast variation of the GSB, the SE and the ESA of J-57 is due to the same microscopic processes that also quench the time integrated fluorescence. The analysis of the time resolved measurements will allow the unambiguous determination of these processes.

To determine the temporal evolution of the photoexcited species, one usually monitors the SE or the ESA signal. Both contain important information on the molecular processes. We therefore measured time traces at 577 (SE) and 716 or 710 nm (ESA) for S-19 and J-57, i.e. at the respective signal maxima found in Fig. 3, and show the optical density change in the first 13, respectively 25 ps in Fig. 4. Within our time resolution the SE signal of S-19 at 577 nm rises instantaneously with the pump pulse and remains constant afterwards (see Fig. 4 (a)). Similarly, the ESA signal shows no significant dynamics after the excitation (see Fig. 4 (c)). This agrees nicely with the reported fluorescence decay time of about 4 ns and is in line with the high quantum yield. There is no indication for any additional deactivation channel. In contrast, for J-57 we find a decay time of 1.0 ± 0.2 ps for the SE (Fig. 4(b)), whereas the ESA signal of J-57 decays within 3.5 ± 0.5 ps (Fig. 4 (b) and (d), respectively). Excitation at 525 nm, i.e. without vibrational excess energy, confirms the 1 ps time constant. The ultrafast decay of both the SE and the ESA signal is in line with the extremely low fluorescence quantum yield. However, the strong deviation between the two decay constants has to be explained.

The repopulation of the electronic ground state was monitored by observation of the temporal evolution of the GSB at 490 nm. For S-19 we see no significant dynamics (Fig. 4 (e)) in accord with the long excited state lifetime. For J-57 the GSB recovers completely within the first tenths of ps (Fig. 4 (f)). The recovery can be modeled by a 4.6 ps time constant and a nearly equally strong component with 14 ps. The latter is believed to be due to vibrational relaxation and cooling.

For additional information we resort to the previously reported absorption spectrum of *N,N'*-bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide) and its electrochemically generated radical anion [20] (see Fig. 3 (a)). The absorption spectrum of the neutral bisimide (solid line, around 500 nm) is nearly identical to the absorption spectra of S-19 and J-57, as expected. Strikingly, one finds that the absorption spectrum of the anion (dotted line, maximum at 696 nm) is very similar to the ESA spectra of S-19 and J-57. Ref. 20 reports that very similar spectra were also measured for other perylene dyes and we can therefore safely assume that the anions of S-19 and J-57 should behave alike.

The $S_1 \leftarrow S_0$ excitation of the perylene dyes promotes one HOMO electron to the LUMO. The lowest ESA band is then due to a further excitation of this LUMO electron. In the anion the HOMO is fully occupied and the extra electron resides in the LUMO

of the neutral molecule. The lowest band of the anion absorption spectrum is due to the excitation of this electron. From the similarity of the anion spectrum and the ESA of the neutral we draw the conclusion that the varied occupation of the HOMO does not significantly influence the spectroscopy. The shift of approximately 10 nm is probably due to the different solvents used [23] as can be seen from similar spectra reported for pyrene – perylene bisimide systems [24].

This unusual behavior of the perylene dyes can readily explain the above discussed discrepancy between the SE and ESA decay. We interpret the 1 ps SE decay by an electron transfer from the amino substituent to the chromophore. This leads to Pauli blocking of the fluorescence since the hole left by the

optical excitation is filled up by the transferred electron. A radiative transition from the perylene LUMO to the amino HOMO would be strongly red shifted [25] and is quite unlikely. As discussed above, the increased number of electrons on the perylene moiety does not change the spectroscopic signature around 700 nm and the primary transfer process does not vary the absorption in the red part of the spectrum. The 3.5 ps decay of this signal is then most likely due to the transfer of the LUMO electron to the now only half filled HOMO of the amino substituent. This is nicely corroborated by the fact, that the GSB of J-57 decays with nearly the same time dependence as the the ESA (compare Fig. 3).

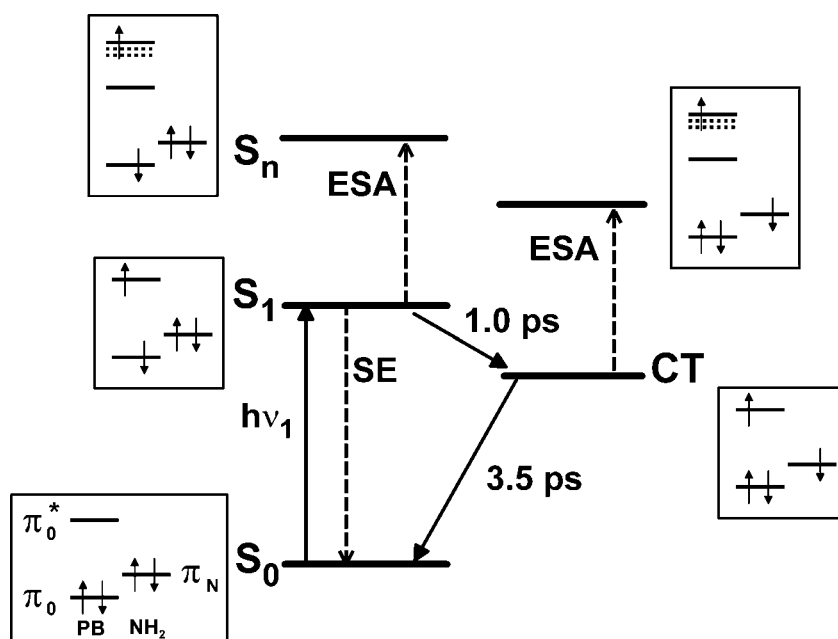


Fig. 5: Assignment of the decay times observed for J-57 to the intramolecular charge transfer (CT) channels, and the corresponding occupation of the molecular orbitals of the perylene bisimide chromophore (PB) and the amino group (NH₂).

We summarize our understanding in the energetic structure model depicted in Fig. 5. The levels indicate the electronic ground states S₀, the first electronically excited state S₁, a higher excited state S_n and the charge transfer state CT. Next to the energy levels the occupation of the molecular orbitals is shown. In the S₀ state both the HOMO of the perylene bisimide chromophore (PB) and the HOMO of the amino group (NH₂) are doubly occupied and the LUMO of the PB is empty. As argued in Ref. [13] the HOMO of NH₂ is energetically higher than the PB-HOMO. In the case of the fluorescent dye S-19 the HOMO of the substituent (long alkane chains) lies below the PB-HOMO. Upon excitation with visible light an electron is transferred to the LUMO of the

PB. Fluorescence or stimulated emission and excited state absorption are possible, as long as that level remains occupied. The fluorescence lifetime for the S₁ state in the S-19 is about 4 ns [4]. In J-57, however, with a time constant of 1.0 ps an electron is transferred from the higher lying HOMO of the amino group to the PB-HOMO blocking the fluorescence emission. ESA is still possible, as a corresponding higher excited state exists in the charge transfer configuration. The ESA decays within 3.5 ps as the electron is transferred back from the chromophore to the amino group. The whole photo cycle is completed and is highly efficient. The energy difference between the S₀ and the CT state corresponds to the en-

ergy difference between the HOMO of the amino group and the LUMO of the PB.

For a complete fit of the J-57 data biexponential functions had to be used. An additional minor component with a longer duration of about 30 ps was found for both the SE (8 % of the total signal) and the ESA (12 %). The charge transfer processes convert a major part of the electronic excitation into vibrational motion. We therefore attribute the 30 ps contributions to internal vibrational redistribution and cooling by the solvent.

CONCLUSIONS AND OUTLOOK

In organic molecules and in particular dyes a number of mechanisms that quench the fluorescence are well established. Photophysical processes like internal conversion or intersystem crossing can effectively shorten the lifetime of the excited singlet state even for chemically stable molecules. Photochemical processes like electron transfer, proton transfer, isomerization, dissociation or the creation of new bonds add a variety of possibilities that all depend on the optically excited electron. In the example of J-57 presented here the hole left by the optical excitation is filled up by an electron transfer from the substituent. The excited electron can no longer return directly to the HOMO of the chromophore. This mechanism is well established in polymers and in solid state physics and is denominated as Pauli blocking [26]. To the best of our knowledge, it has not yet been explicitly considered for dye molecules. Hole transfer does, however, constitute an important process in the dynamics of DNA bases [27] and light-harvesting arrays [28].

For J-57 the lack of fluorescence was found in time integrated observations. The time resolved experiments reported here allow the direct observation of the underlying processes and confirm the proposed model [13,18]. The fluorescence quenching is understood as an ultrafast charge transfer from the substituent to the chromophore, an electron is transferred from the energetically higher amino group to the perylene bisimide chromophore within 1.0 ps. This should yield a fluorescence quantum yield of 2.5×10^{-4} for a pure J-57 solution and a somewhat higher value if the protonation equilibrium is taken into account. The ultrafast decay of the SE signal directly monitors the transfer process. The somewhat slower decay of the ESA signal is attributed to the back transfer, which occurs with 3.5 ps. The process can also be understood as an effective hole transfer from the chromophore to the substituent and back. Ultrafast quenching of fluorescence has recently been reported for related push-pull perylenes [29]. However, the authors interpret the underlying mechanism

as excited state electron transfer and not as hole transfer as found in J-57.

The whole cycle is completed within just a few picoseconds and therefore renders a very effective mechanism for the conversion of electronic excitation into vibrational energy, i.e. heat. A similar situation has previously been reported for the ultrafast proton transfer and back transfer in TINUVIN P [30]. The ultrafast dynamics in perylene dyes can be controlled by the choice of substituents and are manifested by a varying degree of fluorescence. The fundamental understanding of the complete reaction cycle is a promising first step in deciphering the much more complex electron and energy transfer processes of new organic compounds: highly intense and light-fast fluorescent dyes, like bichromophoric perylene dicarboxylic imides [4], artificial light harvesting systems, such as ring-type oriented multichromophores [31] or molecular squares [32], and photofunctional nanoparticles [33].

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for Martin Schlosser's efforts on the chirp corrected detection setup and thank Harald F. Kauffmann for valuable discussions. Ida Z. Kozma acknowledges support of the Alexander von Humboldt Foundation. We gratefully acknowledge funding by the Austrian FWF through the grant F016 (SFB Advanced Light Sources).

REFERENCES

1. Langhals, H. *Heterocycles* **1995**, *40*, 477.
2. Langhals, H. *Helv. Chim. Acta.* **2005**, *88*, 1309.
3. Langhals, H.; Karolin, J.; Johansson, L. B.-Å. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919.
4. Kalinin, S.; Speckbacher, M.; Langhals, H.; Johansson, L. B.-Å. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 172.
5. Zollinger, H. *Color Chemistry, Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3rd ed.; Wiley-VCH: Zürich, **2003**.
6. Herbst, W.; Hunger, K. *Industrielle Organische Pigmente. Herstellung, Eigenschaften, Anwendung*, 2nd ed.; VCH Verlagsges.: Weinheim, **1995**.
7. Karolin, J.; Johansson, L. B.-Å.; Ring, U.; Langhals, H. *Spectrochim. Acta A* **1996**, *52*, 747.
8. Sheridan, A. K.; Buckley, A. R.; Fox, A. M.; Bacher, A.; Bradley, D. D. C.; Samuel, I. D. W. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 6367.

9. Demmig, S.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225.
10. Langhals, H.; Demmig, S.; Potrawa, T. *J. f. prakt. Chemie* **1991**, *333*, 733.
11. Langhals, H.; Jona, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 952.
12. Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, *14*, 1564.
13. Langhals, H.; Saulich, S. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5630.
14. Langhals, H.; Saulich, S. *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 695.
15. Sautter, A.; Kaletaş, B. K.; Schmid, D. G.; Dobrawa, R.; Zimine, M.; Jung, G.; van Stokkum, I. H. M.; De Cola, L.; Williams, R. M.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6719.
16. Xiao, S.; El-Khouly, M. E.; Li, Y.; Gan, Z.; Liu, H.; Jiang, L.; Araki, Y.; Ito, O.; Zhu, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3658.
17. Rademacher, A.; Märkle, S.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927.
18. Langhals, H.; Jona, W. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2110.
19. Mohr, G. J.; Spichiger, U. E.; Jona, W.; Langhals, H. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1084.
20. Salbeck, J.; Kunkely, H.; Langals, H.; Saalfrank, R. W.; Daub, J. *Chimia* **1989**, *43*, 6.
21. Johansson, L. B.-Å.; Langhals, H. *Spectrochim. Acta A* **1991**, *47*, 857.
22. Riedle, E.; Beutter, M.; Lochbrunner, S.; Piel, J.; Schenkl, S.; Spörlein, S.; Zinth, W. *Appl. Phys. B* **2000**, *71*, 457.
23. Langhals, H. *Description of Properties of Binary Solvent Mixtures* in Zalewski, R. I.; Krygowski, T. M.; Shorter, J. *Similarity Models in Organic Chemistry, Biochemistry and Related Fields*; Elsevier Publishers: Amsterdam, **1991**; pp. 283 - 342.
24. Kaletaş, B. K.; Dobrawa, R.; Sautter, A.; Würthner, F.; Zimine, M.; De Cola, L.; Williams, R. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1900.
25. Klessinger, M.; Michel, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH Publishers: New York, **1995**; pp. 281- 283.
26. Sauvage, S.; Boucaud, P.; Brunhes, T.; Lemaître, A.; Gérard, J.-M. *Phys. Rev. B* **1991**, *60*, 15589.
27. Fiebig, T.; Wan, C.; Zewail, A. H. *Chem. Phys. Chem.* **2002**, *3*, 781.
28. Tomizaki, K.; Loewe, R. S.; Kirmaier, C.; Schwartz, J. K.; Retsek, J. L.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6519.
29. Miller, S. E.; Zhao, Y.; Schaller, R.; Mulloni, V.; Just, E. M.; Johnson, R. C.; Wasielewski, M. R. *Chem. Phys.* **2002**, *275*, 167.
30. Chudoba, C.; Lutgen, S.; Jentzsch, T.; Riedle, E.; Woerner, M.; Elsaesser, T. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 35.
31. Langhals, H.; Speckbacher, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 2481.
32. Sautter, A.; Kaletas, B. K.; Schmid, D. G.; Dobrawa, R.; Zimine, M.; Jung, G.; van Stokkum, I. H. M.; De Cola, L.; Williams, R. M.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6719.
33. van der Boom, T.; Hayes, R. T.; Zhao, Y.; Bushard, P. J.; Weiss, E. A.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9582.

Supplementary Information to

Ultrafast emission quenching in a perylene bisimide chromophore by electron transfer from its substituent

Patrizia Krok^a, Ida Z. Kozma^a, Stefan Lochbrunner^a, Heinz Langhals^b,
Regina de Vivie-Riedle^b, and Eberhard Riedle^a

^a*Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität (LMU),
Oettingenstraße 67, D-80538 München, Germany*

^b*Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität (LMU),
Butenandtstraße 5-13, D-81377 München, Germany*

Ground state calculations

Quantum chemical calculations for the electronic groundstate were performed for perylene bisimide (PB) and its derivatives with GAUSSIAN03 [S1]. The influence of selected substituents on the electronic structure of the PB chromophore is systematically investigated starting with PB, its anion, and switching to the amino substituted PB (PB-NH₂), S-9 as model for S-19 and "J-57" (*N*-amino-*N'*-(1-butylpentyl)perylene-3,4:9,10-tetracarboxylbisimide) as a model for J-57. Density functional theory (DFT) at the B3LYP level, as well as Hartree-Fock (HF) calculations were performed with a 6-31G** basis set. The basis was augmented by a diffuse function for the anion. For technical reasons these calculations were performed with the geometry set to the bond distances and angles determined from the table of standard values contained in GAUSSIAN03.

The molecular orbitals (MO) obtained with DFT are shown in Fig. S1 and Fig. S2. Following ref. [S2], we use the following labeling for π orbitals located on the PB chromophore: π_0 for the highest occupied MO, π_{-1} for the one below and so on. π_0^* denotes the lowest unoccupied MO, π_1^* the next higher one etc. The ordering of the π_n^* -orbitals given in Fig. S1 and Fig. 5 of the main work corresponds to the ordering after the CASSCF calculation.

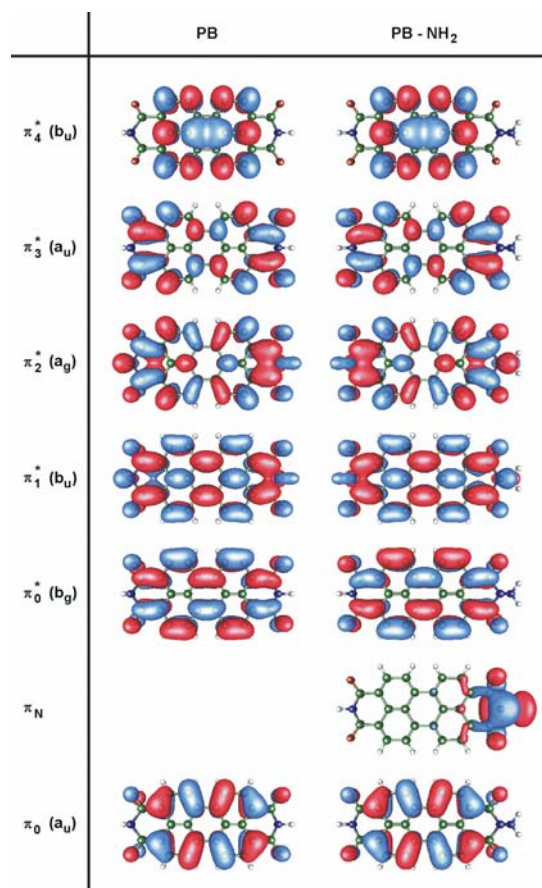


Figure S1: Molecular orbitals of PB and PB-NH₂ calculated at the DFT level with the B3LYP functional and the 6-31G** basis set.

In Tabs. S1 and S2 the ordering at the DFT level of calculation is also shown. The molecular orbital energies are taken from the DFT calculation. In addition to the molecular labels the symmetry species

of each MO is given assuming C_{2h} symmetry for the PB chromophore. C_{2h} symmetry is preferred to D_{2h} since the hydrogens bonded to the terminal nitrogens do not lie in the plane of the central part of PB. Although the C_{2h} symmetry is broken when the substituents are introduced, the memory of the former symmetry is still conserved in the molecular system and largely determines the transition probabilities between the electronic states. Thus this knowledge provides valuable information for the expected absorption cross section.

For all derivatives the $\pi_0^* \leftarrow \pi_0$ gap (calculated for the above described single point) stays in the range of 3.4 eV which is the value obtained for the PB (Table S1). Neither the alkane chains nor the amino substituents affect the electronic structure of these frontier orbitals. The same holds true for the higher lying π_n^* -orbitals. The π_n^* orbitals relevant for the electronic structure of the first excited states are all located on the PB chromophore. Neither their energetic ordering, nor their energy difference is affected by the different substituents.

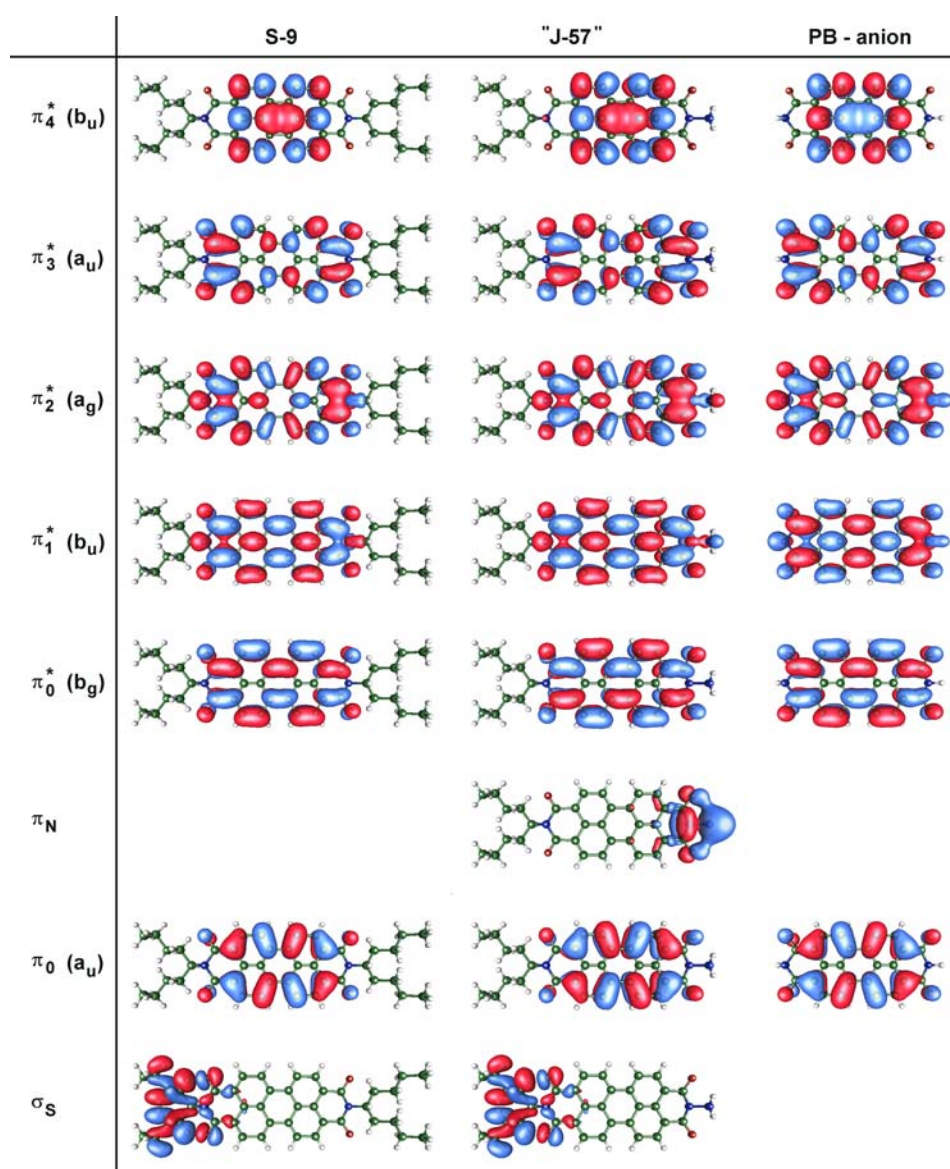


Fig. S2: Molecular orbitals of S-9, "J-57" and the PB anion calculated with DFT at the B3LYP level with a 6-31G** basis set. The labeling of the orbitals is explained in the text. The symmetry labels refer to the C_{2h} group appropriate for the PB chromophore.

For PB it was possible to optimize the geometry at the DFT level. This does not change the symmetries and the form of the molecular orbitals. It does lead to a more planar structure and to the reduced

MO energies shown in Tab. S1 (column "PB optimized"). The resulting $\pi_0^* \leftarrow \pi_0$ gap of 2.538 eV compares very favorably to the experimentally observed $S_1 \leftarrow S_0$ transition energy of 2.34 eV.

The electronic structure (Fig. 5 of the main work) and the energetic ordering (Tab. S2) stays also the same for the PB anion. The $\pi_0^* \leftarrow \pi_0$ gap is decreased by 0.785 eV as the π_0^* -orbital is now

singly occupied. The additional diffuse function appears only in high lying virtual orbitals. It has no effect on the electronic structure of the ground state or first excited states and is neglected in the following.

Table S1: Energy of the molecular orbitals (in eV; relative to π_0) of calculated at the DFT level with the B3LYP functional and the 6-31G** basis set.

| <i>DFT</i> | <i>CASSCF</i> | PB | <i>PB optimized</i> | PB-NH ₂ | "J-57" | S-9 |
|-----------------------------|-----------------------------|-------|---------------------|--------------------|--------|-------|
| π_4^* (a _g) | π_2^* (a _g) | 5.003 | 5.210 | 4.994 | 4.983 | 4.980 |
| π_3^* (b _u) | π_4^* (b _u) | 4.874 | 4.705 | 4.877 | 4.886 | 4.892 |
| π_2^* (a _u) | π_3^* (a _u) | 4.457 | 4.315 | 4.454 | 4.434 | 4.417 |
| π_1^* (b _u) | π_1^* (b _u) | 4.243 | 4.139 | 4.250 | 4.243 | 4.230 |
| π_0^* (b _g) | π_0^* (b _g) | 3.446 | 2.538 | 3.445 | 3.436 | 3.430 |
| σ_S | σ_S | | | | 0.929 | 0.978 |
| σ_S' | σ_S' | | | | | 0.950 |
| π_N | π_N | | | 0.207 | 0.220 | |
| π_0 (a _u) | π_0 (a _u) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

The π_N orbital in J-57 (the highest occupied π orbital located on the NH₂ moiety) is well decoupled from the PB chromophore (Fig. S1). Due to the lack of spatial overlap no optical excitation from the π_N orbital into the π_n^* orbitals is possible. On the other hand the results clearly show that the π_N orbital energy lies energetically slightly above the π_0 orbital with an energy difference of 0.2 eV (Tab. S1), predicting favourable ET and strong emission quenching as observed in the experiment.

The HF calculations yield the same ordering of the molecular orbitals of the PB and its derivatives as the DFT calculations. Likewise their relative position is not influenced by the different substituents. Only the energy gap $\pi_0^* \leftarrow \pi_0$ is significantly increased (from 3.4 eV to above 5 eV) for all systems investigated. The reason herefor is the energy lowering of the occupied HF-orbitals compared to the DFT/B3LYP orbitals.

Excited state calculations

Excited state calculations were performed on the CASSCF level for PB and its anion. The calculations were performed without any restriction on the symmetry and the resulting wavefunctions show small contributions from configurations of different symmetry (Tabs. S4 and S5). This indicates the possible "symmetry mixing" for the perylene derivatives under investigation. Of experimental interest is the comparison of the first excited state excitation of PB with the groundstate excitation of the anion. Both excitations start from the π_0^* orbital. The excitation energies for both species are calculated at the nonoptimized geometry of the neutral PB and lie in the same energy range (Table S3). The corresponding excited states in the neutral system and in the anion are characterized by the same leading configurations (Tab. S4 and S5). Geometry optimization is believed to lead to a better agreement with the experimentally observed energetic position of the higher states (seen in the absorption spectrum and the ESA spectrum).

Table S2: Energy of the molecular orbitals (in eV; relative to π_0^*) calculated at the DFT level with the B3LYP functional and the 6-31G** basis set.

| <i>DFT</i> | <i>CASSCF</i> | PB | PB anion |
|---------------------|---------------------|--------|----------|
| π_4^* (a_g) | π_2^* (a_g) | 1.557 | 2.263 |
| π_3^* (b_u) | π_4^* (b_u) | 1.428 | 2.214 |
| π_2^* (a_u) | π_3^* (a_u) | 1.010 | 1.509 |
| π_1^* (b_u) | π_1^* (b_u) | 0.796 | 1.410 |
| π_0^* (b_g) | π_0^* (b_g) | 0 | 0 |
| π_0 (a_u) | π_0 (a_u) | -3.446 | -2.661 |

Table S3: Excitation energies calculated at the CASSCF level. As basis the DFT molecular orbitals (B3LYP functional and 6-31G** atomic basis set) were used. "z-pol." denotes a z-polarized allowed transition.

| eV | PB CAS(6,8) | PB anion CAS(5,6) | PB anion CAS(5,7) | PB anion CAS(7,8) |
|--|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $D_1(^2B_u) \leftarrow D_0(^2B_g)$ [$\pi_1^* \leftarrow \pi_0^*$] z-pol. | | 1.047 | 0.987 | 0.985 |
| $S_2(^1B_g) \leftarrow S_1(^1B_u)$ [$\pi_1^* \leftarrow \pi_0^*$] z-pol. | 0.729 | | | |
| $D_2(^2A_g) \leftarrow D_0(^2B_g)$ [$\pi_2^* \leftarrow \pi_0^*$] forbidden | | 1.673 | 1.38 | 1.38 |
| $S_3(^1A_u) \leftarrow S_1(^1B_u)$ [$\pi_2^* \leftarrow \pi_0^*$] forbidden | 1.25 | | | |

Excited state calculation for perylene bisimide

The excited state calculations were performed for up to four roots. To obtain convergence all symmetry constraints were set "off" and the "state average" option was set. Tab. S4 shows the results for a complete active space of 6 electrons in 8 active orbitals (CASSCF(6,8)). For each state the electronic structure is dominated by one leading configuration. The leading configuration for the three calculated excited states always corresponds to a $\pi_n^* \leftarrow \pi_0$ excitation.

The $S_1(^1B_u) \leftarrow S_0(^1A_g)$ excitation energy is 5.47 eV for all CASSCF calculations performed with an active space up to (10,10) and including

dynamical electron correlation using CASPT2. The CASSCF calculations stabilize the groundstate occupied orbitals and increase the energy gap to the virtual orbitals. An active space of (10,10) is still too small to sufficiently stabilize the excited state orbitals. The second order perturbation theory correction (PT2) is the same for the ground and the excited state. Time dependent DFT (TDDFT) calculations result in an excitation energy of 3.105 eV, which conserves the $\pi_0^* \leftarrow \pi_0$ gap of the DFT calculation and is closer to the experimental observation.

Table S4: Leading configurations of the PB electronic states at the CASSCF level ((6,8) active space) with DFT molecular orbitals (B3LYP functional and 6-31G** atomic basis set).

| | |
|---------------|---|
| $S_3 (^1A_u)$ | $0.86 \left(\dots \pi_{-2}^2 \pi_{-1}^2 \pi_0^1 \pi_2^{*1} \right)$ $-0.33 \left(\dots \pi_{-2}^2 \pi_{-1}^2 \pi_0^{*2} \right)$ $0.15 \left(\dots \pi_{-2}^2 \pi_{-1}^1 \pi_0^2 \pi_0^{*1} \right)$ |
| $S_2 (^1B_g)$ | $0.94 \left(\dots \pi_{-2}^2 \pi_{-1}^2 \pi_0^1 \pi_1^{*1} \right)$ $-0.21 \left(\dots \pi_{-2}^2 \pi_{-1}^2 \pi_0^1 \pi_0^{*1} \right)$ |
| $S_1 (^1B_u)$ | $0.92 \left(\dots \pi_{-2}^2 \pi_{-1}^2 \pi_0^1 \pi_0^{*1} \right)$ $-0.23 \left(\dots \pi_{-2}^2 \pi_{-1}^2 \pi_0^1 \pi_1^{*1} \right)$ $0.17 \left(\dots \pi_{-2}^2 \pi_{-1}^2 \pi_0^1 \pi_4^{*1} \right)$ |
| $S_0 (^1A_g)$ | $0.96 \left(\dots \pi_{-2}^2 \pi_{-1}^2 \pi_0^2 \right)$ $-0.10 \left(\dots \pi_{-2}^2 \pi_{-1}^1 \pi_0^1 \pi_0^{*1} \pi_3^{*1} \right)$ |

Excited state calculation for perylene bisimide anion

The excited state calculations for the PB anion were performed for up to three roots. To obtain convergence all symmetry constraints were set "off". Table S5 shows the results for three different selections of complete active space. As in the case of the neutral molecule all excited states are dominated by one leading configuration. The leading configuration for the three calculated excited states always corresponds to a $\pi_n^* \leftarrow \pi_0$ excitation. The degree of configurational mixing increases with increasing number of orbitals in the active space. The complete active space (7,8) is of comparable size to the (6,8) space selected for the neutral system.

Convergence for the excited states of the anion was obtained so far only when DFT or HF-molecular orbitals of the neutral molecule was selected as basis. The anion excitation energy proved very sensitive to geometrical changes. Geometry optimization for the anionic structure led to a significant shift of 1 eV.

Table S5: Leading configurations of the PB anion electronic states at the CASSCF level with DFT molecular orbitals (B3LYP functional and 6-31G** atomic basis set).

| | CAS (5,6) | CAS(5,8) | CAS(7,8) |
|--------------|---|---|---|
| $D_2(^2A_g)$ | 0.99 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_2^{*1}$) -0.10 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_0^{*1}$) -0.04 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_1^{*1}$) | 0.85 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_2^{*1}$) -0.44 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_0^{*1}$) -0.19 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_1^{*1}$) | 0.85 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_2^{*1}$) -0.44 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_0^{*1}$) -0.21 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_1^{*1}$) |
| $D_1(^2B_u)$ | 0.99 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_1^{*1}$) 0.06 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_0^{*1}$) 0.04 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_2^{*1}$) | 0.75 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_1^{*1}$) 0.46 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_0^{*1}$) -0.42 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_2^{*1}$) | 0.75 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_1^{*1}$) 0.46 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_0^{*1}$) -0.42 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_2^{*1}$) |
| $D_0(^2B_g)$ | 0.99 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_0^{*1}$) -0.07 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_1^{*1}$) -0.10 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_2^{*1}$) | 0.74 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_0^{*1}$) -0.59 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_1^{*1}$) -0.24 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_2^{*1}$) | 0.74 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_0^{*1}$) -0.59 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_1^{*1}$) -0.24 (... $\pi_{-2}^2\pi_{-1}^2\pi_0^2\pi_2^{*1}$) |

References

- [S1] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [S2] Hirata, S.; Lee, T. J.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8904.

5 Schwingungsumverteilung und Wellenpaketsbewegung in Perylen-Derivaten

5.1 Grundlagen zur Schwingungsdynamik

Im vorangehenden Kapitel 4 wurde anhand von zwei Molekülfamilien der intramolekulare Ladungstransfermechanismus als eine Form der Energiedeaktivierung vorgestellt. Das Molekül nimmt durch optische Anregung Energie auf, woraufhin ein Elektron sein ursprüngliches Orbital verlässt und über molekulare Distanzen weitergereicht werden kann. Der Ladungstransfer findet auf einer Zeitskala von etwa fünfzig Femtosekunden [182] bis zu wenigen Nanosekunden statt [72, 113, 151, 183, 184, 185, 186, 187]. Ähnlich stark streue auch die Transferzeiten für Förster-Transfer (FRET, *Förster resonance energy transfer*) [2, 73, 177, 188], da dieser stark abstandsabhängig ist. Weiterhin können isoenergetische Übergänge zwischen schwingungsangeregten elektronischen Zuständen stattfinden. Bei der internen Konversion (IC, *internal conversion*) [104] bleibt die Multiplizität erhalten, während sie sich beim Intersystem Crossing (ISC) ändert [94, 104, 144, 145]. In beiden Fällen jedoch liegt der elektronische Endzustand energetisch tiefer als der Ausgangszustand. Der isoenergetische Übergang hat zur Folge, dass sich das Molekül kurz darauf in einem heißen vibronischen Zustand befindet. Aufgrund der Multidimensionalität der Schwingungsstruktur wird die Überschussenergie auf die übrigen Normalmoden verteilt (IVR, *internal vibrational redistribution*) [189], so dass eine Boltzmann-Verteilung erreicht wird. In Lösung kommt die Kühlung durch die umgebenden Lösungsmittelmoleküle (VC, *vibrational cooling*) hinzu [105, 106, 189].

In einem vibronischen Übergang kann ein Molekül aufgrund der Schwingungsstruktur der elektronischen Bande mit einer Überschussenergie direkt in einen Zustand höherer Schwingungsquantenzahl resonant angeregt werden. Der Verlauf eines photophysikalischen oder photochemischen Prozesses kann davon abhängig sein, in welchem Schwingungszustand sich das Molekül befindet [95, 144], wie zum Beispiel beim Protontransfer [190, 191, 192, 193]. Die Lebensdauer der Schwingungsanregung kann somit von Bedeutung sein im Hinblick auf die Geschwindigkeit und das Ergebnis der Photoreaktion. Um eine Photoreaktion in einem Kontrollexperiment steuern zu können, ist nicht nur das Verständnis der Schwingungsumverteilung, sondern auch der Dekohärenz von Bedeutung.

Die Lebensdauer von Schwingungsanregungen wurde bisher ausführlich im elektronischen Grundzustand untersucht, zum Beispiel mit Hilfe von Infrarotspektroskopie, Raman-spektroskopie [25, 189, 194, 195, 196], kohärenter Ramanspektroskopie [197, 198] oder Resonanz-Ramanspektroskopie [199, 200]. Im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie, bei der eine Signaländerung nur dann beobachtbar ist, wenn das untersuchte Molekül einen anharmonischen Oszillator darstellt, kann bei der Raman-Spektroskopie durch Detektion eines Stokes- bzw. eines Anti-Stokes-Signals auch für einen harmonischen Oszillator

5 Schwingungsumverteilung und Wellenpaketsbewegung

eine Signaländerung beobachtet werden [196, 201]. Für die Beobachtung von kohärent angeregten Schwingungen im elektronischen Grundzustand liefert die Methode der kohärenten anti-Stokes Ramanstreuung (*coherent anti-Stokes Raman scattering*, CARS) ein Werkzeug [25, 202]. Mit den bisher erwähnten Methoden kann man Informationen über die Schwingungsdynamik eines Moleküls in Lösung gewinnen. Informationen über die Schwingungsumverteilung im elektronisch angeregten Zustand existieren bisher hauptsächlich aus Experimenten in der Gasphase [203], wobei die Proben meist im Düsenstrahl gekühlt wurden [204, 205]. Für den Verlauf einer Photoreaktion spielt die Schwingungsdynamik im elektronisch angeregten Zustand eine Rolle.

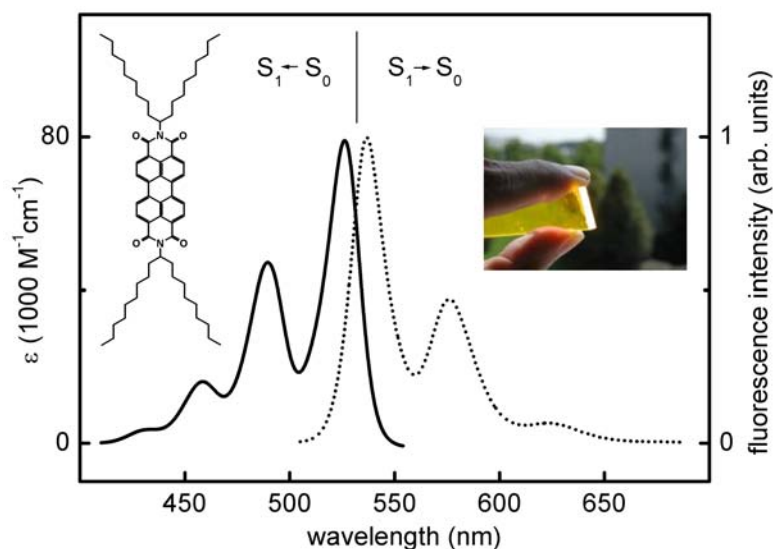


Abbildung 5.1: Stationäres Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) und Fluoreszenzspektrum (gepunktete Linie) von S-19 in Chloroform-Lösung. Darüber sind jeweils die elektronischen Übergänge angedeutet. Links ist die Struktur des S-19 zu sehen. Die Fotografie rechts im Bild zeigt die Fluoreszenz eines Perylenfarbstoffs in einer Kunststoffmatrix.

Im vorliegenden Kapitel wird eine Kombination aus Methoden der zeitaufgelösten Spektroskopie im Sichtbaren vorgestellt, mit der man die Depopulation von Schwingungszuständen und die Dephasierung von kohärent angeregten Schwingungen im elektronisch angeregten Zustand in Molekülen in Lösung untersuchen kann. Hierfür werden Moleküle benötigt, deren elektronisch angeregter Zustand im Vergleich zur Schwingungsdynamik eine lange Lebensdauer besitzt. Aus diesem Grund wurden für die Untersuchungen die stark fluoreszenten Perylenfarbstoffe gewählt, die bereits in Kapitel 4.2 im Zusammenhang mit der Elektronentransferdynamik vorgestellt wurden. Die Absorptions- und Emissionsspektren der mit langen Alkylketten (Abb. 5.1, linke obere Ecke) bzw. tert-Butylgruppen substituierten Chromophore in Lösung sind praktisch identisch, die terminalen Substituenten haben somit höchstens einen sehr geringen Einfluss auf die Schwingungsstruktur der elektronischen Absorptionsbande in Lösung.

Aufgrund von Wechselwirkung mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen sind die Gruppen von Spektrallinien verbreitert [25] zu vibronischen Subbanden mit einer für die Perylenfarbstoffe charakteristischen Form, bei der die Banden ausgeprägt und relativ gut voneinander getrennt sind (Abb. 5.1 und Abb. 4.19, Perylen Orange). Ihr Abstand beträgt etwa 1400 cm^{-1} [206] und ist gut vergleichbar mit Schwingungsmoden, die in LIF- (*laser induced fluorescence*) Absorptionsspektren in dem sehr ähnlichen Perylenpigment MePTCDI in suprafluiden Helium-Nanotröpfchen gemessen wurden [207]. Die ausgeprägte vibronische Struktur in den Spektren liefert einen Hinweis auf ein steifes Chromophor, und der energetische Abstand der Banden entspricht seinen Gerüstschwingungsmoden [55]. Somit eignen sich die Perylenfarbstoffe besonders gut zur Untersuchung mit optischen Methoden, da die einzelnen Banden mit abgestimmtem sichtbarem Lichtimpulsen adressiert bzw. mehrere Banden gleichzeitig zu kohärenten Schwingungen angeregt werden können [V].

Franck-Condon-Faktoren

Die Signalstärke in den stationären Absorptions- und Emissionsspektren spiegelt die Stärke der vibronischen Übergänge zwischen Ausgangszuständen $|i\rangle$ und Endzuständen $|f\rangle$ wider. Die Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} ist in erster Ordnung Störungstheorie [104]

$$P_{if} \approx \left| \bar{E} \hat{\mu}_{if}(\tilde{Q}) \right|^2 \left| \left\langle \varphi_i^{v_i}(Q) \left| \varphi_f^{v_f}(Q) \right\rangle \right|^2 \quad (5.1)$$

und ist somit proportional zum Quadrat des Überlappintegrals der Schwingungswellenfunktionen $\varphi_i^{v_i}$ und $\varphi_f^{v_f}$ von Ausgangs- und Endzustand. Der erste Faktor in Gleichung 5.1 ist das Betragsquadrat des elektronischen Übergangsdipolmoments $\hat{\mu}_{if}$ an einer Kernkoordinate \tilde{Q} , die dem Mittel aller Koordinaten Q mit dem Hauptbeitrag zum Überlappintegral der Schwingungswellenfunktionen φ entspricht, multipliziert mit dem Elektromagnetischen Feld \bar{E} . Der zweite Faktor ist der Franck-Condon-Faktor

$$FC_{if} = \left| \left\langle \varphi_i^{v_i}(Q) \left| \varphi_f^{v_f}(Q) \right\rangle \right|^2. \quad (5.2)$$

v_i und v_f sind die jeweiligen Schwingungsquantenzahlen im Ausgangs- und Endzustand. Eine genauere Herleitung dieser Formel wird in Anhang A 2. gegeben. Für eine Berücksichtigung der Multidimensionalität der Kernkoordinaten werden die FC-Faktoren aller Eigenmoden multipliziert:

5 Schwingungsumverteilung und Wellenpaketsbewegung

$$FC_{if} = \prod_{k=1}^{3N-6} FC_{if}^k. \quad (5.3)$$

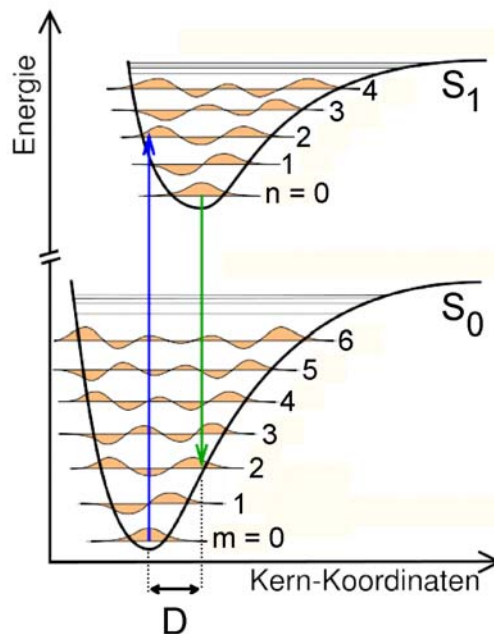


Abbildung 5.2: Zum Ursprung der FC-Faktoren: vibronische Übergänge bei nichtverschwindender Verschiebung D der atomaren Gleichgewichtslagen im elektronischen Grund- und angeregten Zustand. m ist die Schwingungsquantenzahl im elektronischen Grundzustand, n im elektronisch angeregten Zustand [208].

Die FC-Faktoren sind eine Folge der Verschiebung der atomaren Gleichgewichtslagen im Molekül in den unterschiedlichen elektronischen Zuständen [209]. Ebenso sorgen Anharmonizitäten in den Schwingungspotentialen für nichtverschwindende FC-Faktoren [210]. In Abbildung 5.2 [208] sind die Schwingungspotentialkurven für die beiden elektronischen Zustände S_0 und S_1 dargestellt. Nach rechts ist eine effektive Kernkoordinate aufgetragen. D gibt die Verschiebung der Gleichgewichtslagen in den Zuständen S_0 und S_1 an (S. Anhang A 2). m und n sind jeweils die Schwingungsquantenzahlen in S_0 und S_1 . In jedem Schwingungsniveau ist die zugehörige Wellenfunktion eingezeichnet. Beim vertikalen Übergang (blaue und grüne Pfeile) ist die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zum Quadrat der Überlappintegrale der entsprechenden Schwingungswellenfunktionen (Gleichung 5.1 und Anhang A 2).

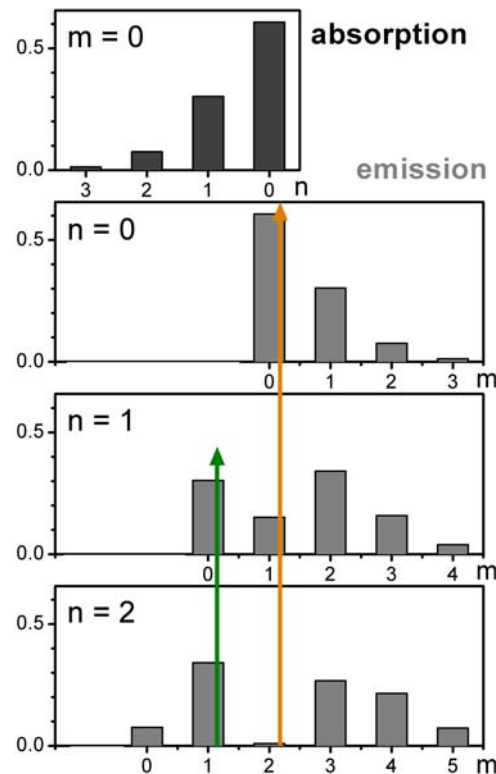


Abbildung 5.3: FC-Faktoren, die für ein eindimensionales Schwingungsmodell für S-19 mit Hilfe von [211] berechnet wurden. m ist die Schwingungsquantenzahl im elektronischen Grundzustand, n diejenige im elektronisch angeregten Zustand. Die FC-Faktoren für unterschiedliche Werte von n sind so versetzt gezeigt, dass die Beiträge zur selben spektralen Position der Emission übereinander liegen. Die farbigen Pfeile geben die Änderung der FC-Faktoren für eine feste spektrale Position der Abfragewellenlänge an.

Abbildung 5.3 zeigt FC-Faktoren, die anhand einer Rekursionsformel aus [211] für das S-19 berechnet wurden. Hierbei wird eine quasi-eindimensionale Schwingungsstruktur angenommen mit einer effektiven Mode bei 1400 cm^{-1} [206]. Die FC-Faktoren für unterschiedliche Werte von n sind so versetzt gezeigt, dass jeweils solche FC-Faktoren übereinander liegen, bei denen die Änderung der Schwingungsquantenzahl $|n-m|$ beim Übergang von S_1 nach S_0 jeweils gleich ist und somit einen Signalbeitrag zur selben spektralen Position leisten. Hierfür liefern die farbigen Pfeile jeweils eine Orientierung (vgl. auch Abb. 5.5). Die starke Vereinfachung auf ein eindimensionales System liefert eine gute Näherung, mit der sich die gemessene Schwingungsdynamik im elektronisch angeregten Zustand auf der Basis des Franck-Condon-Prinzips qualitativ verstehen lässt [212].

Die verwendete Rekursionsformel wird mit der im vorliegenden Manuskript konformen Nomenklatur rekapituliert. Dabei gibt m die Schwingungsquantenzahl im elektronischen Grundzustand an, n die im elektronisch angeregten Zustand (s. Abb. 5.2). Die Rekursionsformel für ansteigende Quantenzahl n lautet:

$$FC_{m,n+1} = \frac{1}{(1+\delta^2)\sqrt{2(n+1)}} \times \left[2\delta\sqrt{2m} \cdot FC_{m-1,n} - 2\delta D \cdot FC_{m,n} - (\delta^2 - 1)\sqrt{2n} \cdot FC_{m,n-1} \right] \quad (5.4)$$

Analog lässt sich die Formel für ansteigende m schreiben als:

$$FC_{m+1,n} = \frac{1}{(1+\delta^2)\sqrt{2(m+1)}} \times \left[(\delta^2 - 1)\sqrt{2m} \cdot FC_{m-1,n} + 2D \cdot FC_{m,n} + 2\delta\sqrt{2n} \cdot FC_{m,n-1} \right] \quad (5.5)$$

Der Startwert FC_{00} dieser beiden Rekursionsformeln ist

$$FC_{00} = \sqrt{\frac{2\delta}{1+\delta^2}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\rho^2\right). \quad (5.6)$$

D ist die Verschiebung der Potentialminima im elektronischen Grund- und angeregten Zustand (s. Abb. 5.2), die hier normiert und dimensionslos ist. Für eine optimale Simulation der stationären Spektren durch die FC-Faktoren wurde $D = 1.0$ bestimmt. $\delta = \nu_{S0} / \nu_{S1}$ ist das Verhältnis der Schwingungsfrequenzen im elektronischen Grund- und im angeregten Zustand. Für die Berechnung wurden beide Frequenzen mit einer effektiven Mode bei 1400 cm^{-1} als gleich angenommen, deshalb ist $\delta = 1$. Weiterhin ist

$$\rho = \frac{D}{\sqrt{1+\delta^2}} \quad (5.7)$$

und errechnet sich mit den angegebenen Werten zu $\sqrt{1/2}$.

Wellenpaketsdynamik

Das vereinfachende eindimensionale Modellsystem entspricht, wie sich in den später beschriebenen Messungen zeigen wird, nicht der realen Situation im Perylenchromophor. Bei 1400 cm^{-1} sind mehrere Moden beobachtbar [206], die sehr dicht beieinander liegen. Bleibt man bei der eindimensionalen Beschreibung des Oszillators, lässt sich anhand dessen vereinfacht erklären, wie man bei geeigneter Wahl der Anregimpulse im Perylenchromophor Schwingungen kohärent anregen und dadurch ein Wellenpaket erzeugen kann. Dabei kommen nur totalsymmetrische, also Franck-Condon-aktive Moden in Frage.

Ein Wellenpaket lässt sich als eine kohärente Überlagerung vibronischer Zustände beschreiben. Die mathematische Beschreibung eines Wellenpakets sowie des oszillierenden Signals, das bei einem vibronischen Übergang zwischen elektronischem Grundzustand

und den Schwingungsniveaus im elektronisch angeregtem Zustand detektiert wird, ist in Anhang A 3 gegeben. Eine Anharmonizität im Schwingungspotential würde einen zumindest kurzzeitigen Verlustkanal für die Kohärenz bedeuten, das Wellenpaket kann in diesem Fall jedoch rephasieren [213, 214]. Ein irreversibler Kohärenzverlust kann unter Annahme eines harmonischen Potentials zum einen aufgrund von Populationsverlust aus den einzelnen Schwingungszuständen hervorgerufen werden, wie zum Beispiel durch intramolekulare Schwingungsumverteilung (IVR) oder durch intermolekulare Abgabe von Schwingungsenergie (VC) [105, 106, 189]. Zum anderen zerfällt die Kohärenz mit dem Phasenverlust, der aufgrund von intramolekularen und intermolekularen Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Eine intramolekulare, reine Dephasierung (*pure dephasing*) ist möglich, wenn ein reversibler Übergang zwischen quasi-entarteten Schwingungszuständen existiert. Intermolekulare Wechselwirkungen sind elastische Stöße mit umgebenden Lösungsmittelmolekülen. In Lösung sind beide Prozesse nicht getrennt beobachtbar.

5.2 Bestimmung der Populationslebensdauer von Schwingungszuständen

Um zwischen den beiden Prozessen der Depopulation von Schwingungszuständen und der Dephasierung kohärent angeregter Schwingungen im Perylenchromophor in Lösung experimentell unterscheiden zu können, wurden zwei unterschiedliche experimentelle Strategien verfolgt. Sie sind in der Veröffentlichung [V] im Anschluss an dieses Kapitel beschrieben und beruhen wie auch die in den Kapitel 4 vorgestellten Experimente auf der transienten Spektroskopie mit ultrakurzen Lichtimpulsen.

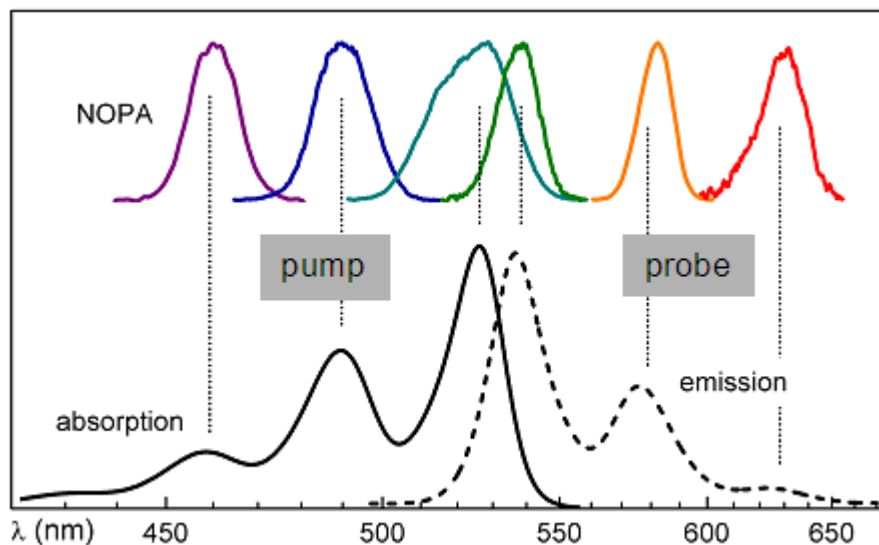


Abbildung 5.4: Absorptions- und Emissionsspektren des S-19 in einer Chloroformlösung sowie Spektren der Anregungs- und Abfrageimpulse, die auf die einzelnen vibronischen Banden abgestimmt sind.

Der erste Teil der Versuchsreihe befasst sich mit der Schwingungsumverteilung. Für die Messung der Populationslebensdauer einzelner Schwingungszustände wurden selektiv vibronische Übergänge angeregt und abgefragt (Abb. 5.4). Mit Femtosekunden-Laserimpulsen, die in ihrer spektralen Position und Breite den einzelnen vibronischen Banden in den Spektren entsprechen, wurden gezielt 0, 1 oder 2 Schwingungsquanten der effektiven Mode angeregt. Analog wurden die Abfrageimpulse so gewählt, dass die stimulierte Emission der Übergänge in unterschiedliche Schwingungsquanten des elektronischen Grundzustands beobachtet wurde.

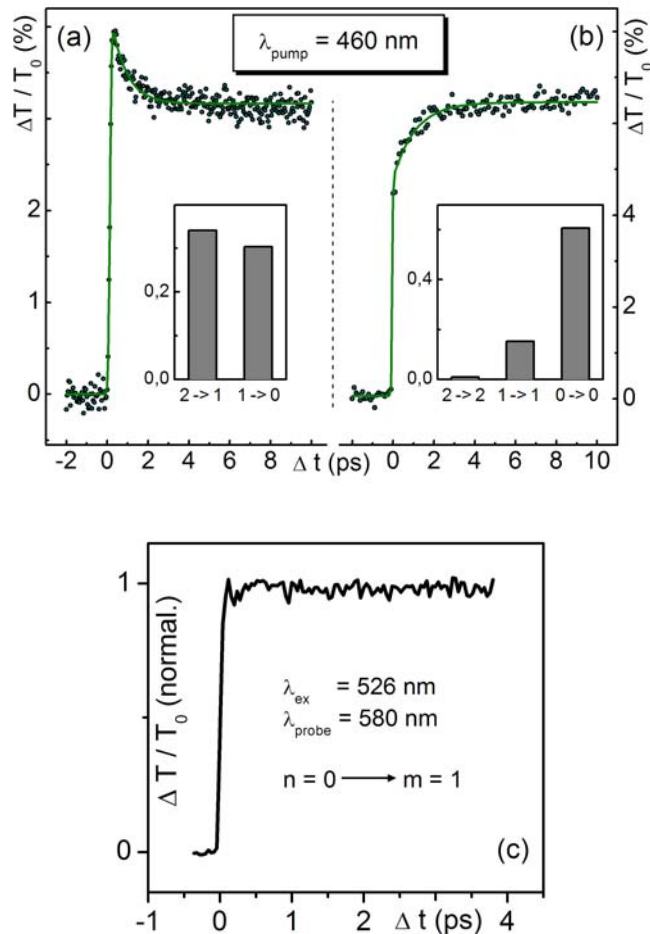


Abbildung 5.5: Zeitliche Änderung der SE bei den Abfragewellenlängen 503 (a) und 537 nm (b) nach Anregung bei 460 nm in den Schwingungszustand mit $n = 2$ des S_1 . Der Einsatz jeweils rechts unten zeigt die FC-Faktoren der vibronischen Übergänge, die zum SE-Signal bei einer festen Wellenlänge beitragen. (c) Nach Anregung von $n = 0$ in S_1 bei 526 nm und Abfrage bei 580 nm bleibt das Signal der SE für die Zeit der Detektion konstant.

Aufgrund der Franck-Condon-Progression, die in Kapitel 5.1 und Anhang A 2 beschrieben wird, beobachtet man mit dem Zerfall der Population der Schwingungszustände ein sich zeitlich änderndes Signal der stimulierten Emission (Abb. 5.5 (a) und (b)). Die SE nimmt bei 503 nm wie auch die FC-Faktoren ab, bei 537 nm nimmt sie zu. Die Schwingungsquantenzahl ändert sich beim Übergang mit 503 nm um 1, beim 537 nm-Übergang um 0. Nach Anregung der Schwingungsquantenzahl $n = 0$ im Zustand S_1 bei 526 nm hingegen gibt es auf der Zeitskala der Detektion keine Änderung der SE-Signalintensität (Abb. 5 (c)). Für ein eindimensionales Schwingungsmodell stimmt die Richtung der Signaländerung mit den berechneten FC-Faktoren gut überein. Die geringe Änderung der Amplitude weicht jedoch deutlich von der relativ starken Änderung der berechneten FC-Faktoren ab. Dies deutet darauf hin, dass die Annahme einer einzigen effektiven Mode für den Perylenchromophor zwar eine gute Näherung ist, jedoch keine quantitative Aussage zulässt.

5 Schwingungsumverteilung und Wellenpaketsbewegung

Für die Auswertung der Daten werden die Transienten bei den unterschiedlichen Anreg- und Abfragewellenlängen mit Hilfe von Exponentialfunktionen modelliert (s. Kapitel 4.1). Sowohl der zeitliche Verlauf der Emissionskurven nach Anregung des zweiten Schwingungsniveaus als auch der nach Anregung des ersten Schwingungsniveaus zeigen monoexponentielles Verhalten mit einer durchschnittlichen Zeitkonstante von (1.0 ± 0.3) ps. Die Emission nach Anregung in den Schwingungsgrundzustand bleibt über die Dauer der Messung, die deutlich kürzer ist als die Fluoreszenzlebensdauer von 4 ns, konstant. Die experimentellen Ergebnisse zu dem ersten Versuch sind auszugsweise in Abbildung 5.5 dargestellt und vollständig in [V] in Tabelle 1 zusammengefasst.

5.3 Messung der Dephasierung eines Schwingungswellenpakets

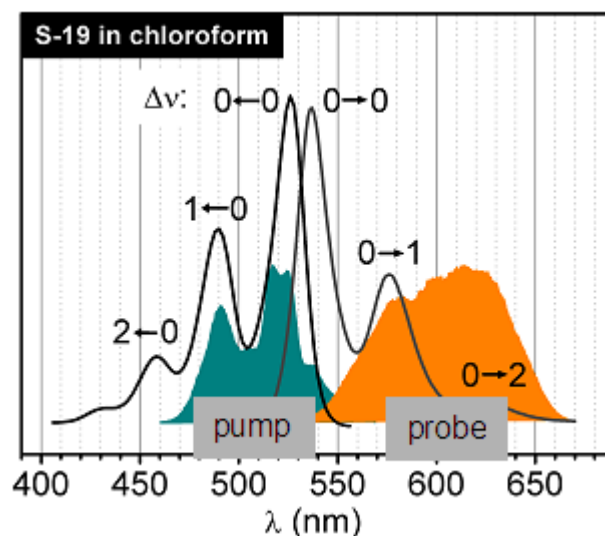


Abbildung 5.6: Absorptions- und Emissionsspektren des S-19 in einer Chloroformlösung sowie ultrabreitbandige Impulse zur kohärenten Schwingungsanregung.

Im zweiten Versuchsteil wird die Dephasierung von kohärent angeregten Schwingungen im Perylenchromophor in Lösung untersucht. Hierfür wird eine Superposition von vibronischen Zuständen erzeugt [49], indem die Anreg- und Abfrageimpulse breit genug sind, um das Spektrum von mindestens zwei vibronischen Banden im Absorptionsspektrum abzudecken (vgl. auch [215] für Anregung im Grundzustand) (Abbildung 5.6). Die Erzeugung solcher breitbandigen und ultrakurzen Impulse wurde in Kapitel 2 vorgestellt. Im Perylenfarbstoff wurden die beiden Banden bei 525 und 490 nm kohärent angeregt. Prinzipiell können dabei Wellenpakete sowohl im elektronischen Grundzustand als auch im angeregten Zustand präpariert werden. Um sicherzustellen, dass das Wellenpaket im angeregten Zustand detektiert wird und nicht im Grundzustand, ist der Abfrageimpuls gegenüber dem Anregimpuls spektral rotverschoben. Diese Situation wird in Abbildung 5.7 veranschaulicht:

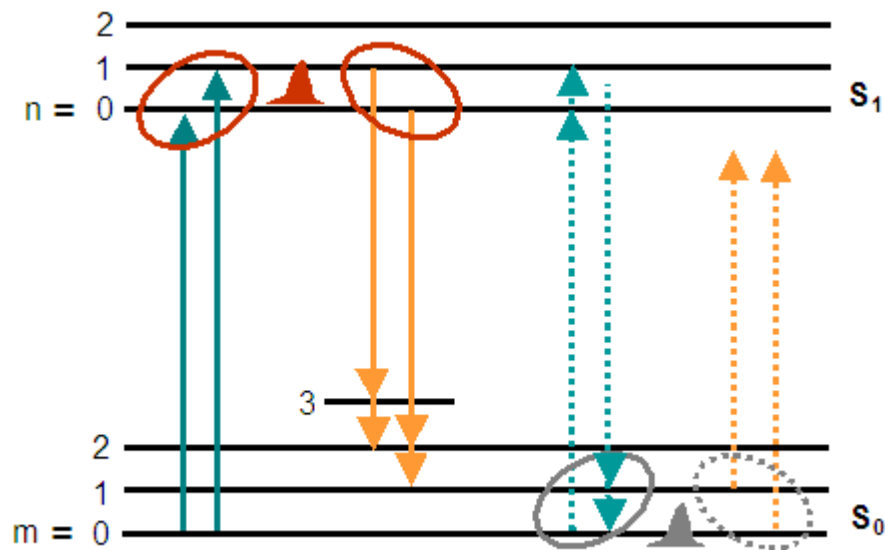
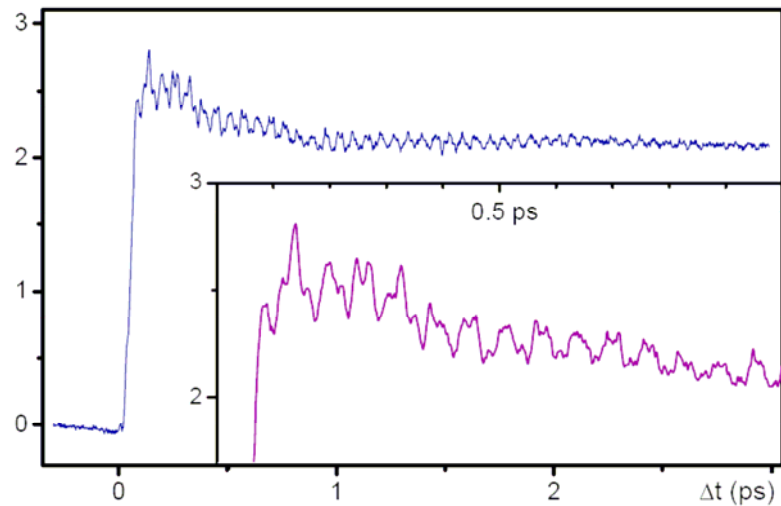
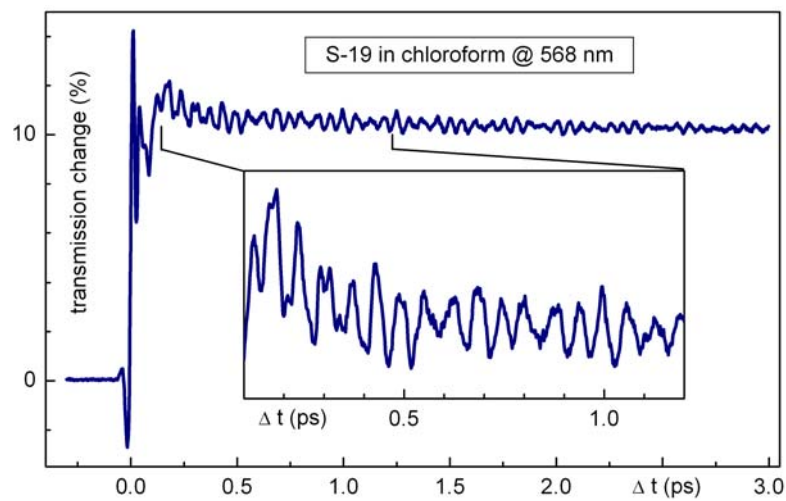


Abbildung 5.7: Wellenpakete, die mit dem in Abbildung 5.6 vorgestellten Schema präpariert und detektiert werden können. m gibt die Schwingungsquantenzahl im Zustand S_0 an, n im Zustand S_1 .

Ausgehend vom Schwingungsgrundzustand im S_0 wird eine Überlagerung der beiden vibronischen Übergänge zum Schwingungsgrundzustand und zum ersten angeregten Schwingungszustand in S_1 erzeugt (blaue durchgezogene Pfeile). Es entsteht ein Wellenpaket aus den beiden Schwingungen mit den Quantenzahlen $n = 0$ und 1 im S_1 . Bei der Annahme der effektiven Mode bei 1400 cm^{-1} ist $m = 1$ von S_0 bei Raumtemperatur ($kT(300\text{K}) \hat{=} 208.5\text{ cm}^{-1}$) nicht besetzt, somit kann bei der gewählten spektralen Lage des Anregimpulses kein Wellenpaket mit $n = 1$ und 2 im S_1 erzeugt werden. Das S_1 -Wellenpaket wird mit einem spektral rotverschobenen Abfrageimpuls detektiert (orange durchgezogene Pfeile), welcher stimulierte Emission durch die Übergänge aus $n = 0$ und 1 nach $m = 1, 2$ und 3 bewirkt (linker Teil der Abbildung 5.2). Aufgrund der kohärent angeregten S_1 -Schwingungen oszilliert das Signal der stimulierten Emission (s. Anhang A 3). Mit demselben Anregimpuls lässt sich auch ein Wellenpaket im S_0 erzeugen, indem $m = 0$ und 1 mit $n = 0$ in S_1 gekoppelt werden (rechter Teil der Abbildung, blaue gestrichelte Pfeile). Zu seiner Detektion reicht jedoch die Energie der Abfragephotonen nicht aus (orange gestrichelte Pfeile). Die Beobachtung dieser Signatur in der transienten Emissionsspur wird bewusst vermieden.



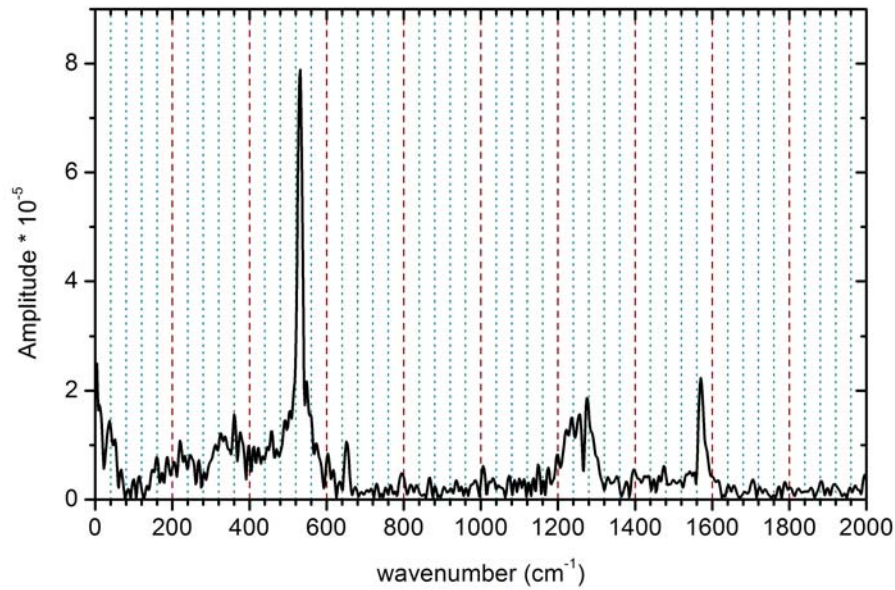
(a)



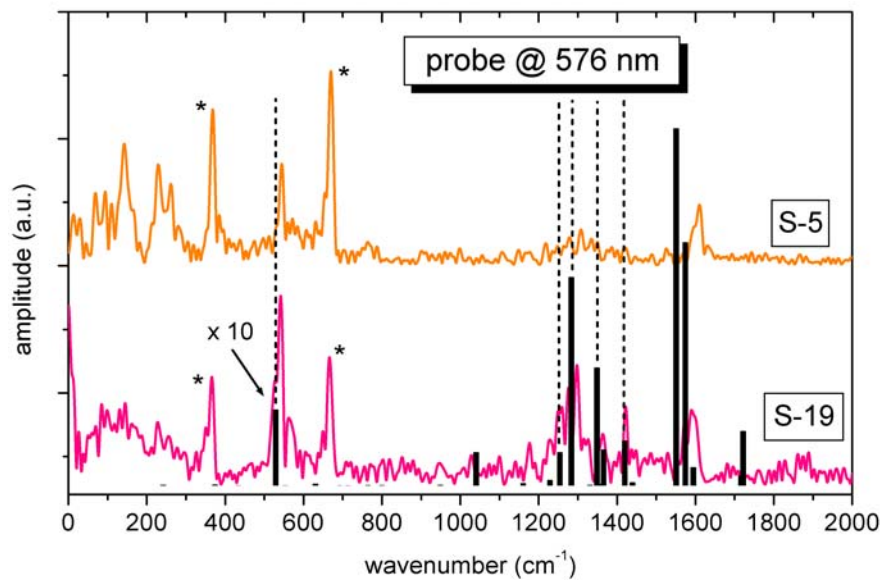
(b)

Abbildung 5.8: Oszillationen im SE-Signal detektiert in integraler (a) und dispersierter (b) Anordnung.

Der durch die Probe transmittierte Abfrageimpuls wurde in zwei Modi detektiert. Im ersten Fall wurde das Gesamtsignal hinter der Probe aufgezeichnet (Abbildung 5.8 (a)). Im zweiten Fall wurde das Spektrum des Abfrageimpulses hinter der Probe mit Hilfe eines Prismas dispersiert, so dass hinter einem Spalt die Dynamik spektraler Bereiche von wenigen Nanometern Breite selektiv detektiert werden konnte (Abbildung 5.8 (b)). In beiden Fällen weisen die zeitlichen Spuren der stimulierten Emission ausgeprägte Oszillationen mit einer Periode von etwa 20 fs auf, die über die Dauer von etwa 3 ps sichtbar sind. Der Kontrast ist bei beiden Detektionsmodi vergleichbar hoch, allerdings weist die dispersierte Abfrage innerhalb der ersten 200 fs einen kohärenten Artefakt auf, der auch bei Experimenten mit Weißlichtabfrage (s. Kapitel 2 sowie 4.1) aufgrund von Kreuzphasenmodulation auftritt [3, 4].



(a)



(b)

Abbildung 5.9: FFT-Spektren der Oszillationen in der stimulierten Emission. (a) S-19, in der integralen Anordnung detektiert. (b) S-5 und S-19, in der dispergierten Anordnung detektiert. Als schwarze Balken in (b) sind die berechneten Raman-Moden aufgetragen. Die mit * markierten Moden sind Chloroformschwingungen.

Nach Abzug des langlebigen, über den Zeitraum der Abfrage konstanten Anteils und des innerhalb weniger Pikosekunden exponentiell abfallenden Anteils im SE-Signal werden im Spektrum der Fouriertransformation (FFT, *fast Fourier transform*) mehrere Oszillationskomponenten bei Frequenzen zwischen 400 und 1600 cm^{-1} beobachtet. In einem Vergleich zwischen den Fourierspektren aus der integralen und aus der dispergierten Mes-

5 Schwingungsumverteilung und Wellenpaketsbewegung

sung (Abbildung 5.9 (a) und (b)) zeigt sich jedoch, dass in der dispergierten Messung zwei zusätzliche niederfrequente Moden, bei 334 cm^{-1} und 667 cm^{-1} auftauchen, die in der integralen Messung nicht vorkommen. Sie sind in Abbildung 5.9 (b) jeweils mit einem Stern markiert. Der Vergleich mit Werten aus der Literatur erlaubt die Zuordnung dieser Moden zum Lösungsmittel Chloroform. Es stellt sich nun die Frage, weshalb diese Moden in der integralen Messung nicht sichtbar sind. Wahrscheinlich handelt es sich hier ebenfalls um einen Effekt, der sich in der integralen Messung ähnlich wie bei der Kreuzphasenmodulation, die durch starke Felder verursacht wird und einen kohärenten Artefakt verursacht, weitgehend herausmittelt (s.o.).

Eine mögliche Erklärung für das Erscheinen der Chloroform-Moden in der dispergierten Messung könnte die folgende sein. Durch den Anregimpuls können über einen Ramanprozess kohärent Schwingungsmoden im Chloroform angeregt werden. Da die Absorptionsbanden des Chloroforms deutlich weiter im UV-Bereich liegen, kann keine Absorption der sichtbaren Impulse stattfinden. Durch die Schwingungen der Moleküle ändert sich periodisch der Brechungsindex des Mediums, was sich auf die Phase ϕ des Abfrageimpulses auswirkt:

$$\phi(t) = \phi_0(t) + \Delta\phi(t) = \omega_0 \cdot t - \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot n(t) \cdot L. \quad (5.7)$$

λ_0 ist die Trägerwellenlänge des Abfrageimpulses, $n(t)$ der sich periodisch ändernde Brechungsindex, und L die Propagationslänge des Abfrageimpulses in der Lösung. Diese Phasenverschiebung hat eine Frequenzverschiebung zur Folge

$$\omega(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_0 - \frac{2\pi \cdot L}{\lambda_0} \cdot \frac{dn(t)}{dt}, \quad (5.8)$$

was bedeutet, dass bei einer periodischen Änderung des Brechungsindex periodisch neue Frequenzanteile auf Kosten anderer Frequenzanteile generiert werden. Insgesamt bleibt jedoch die Energie des Abfrageimpulses erhalten, weshalb dieser Effekt bei der integralen Messung nicht nachweisbar ist, die Chloroformmoden also in Abbildung 5.9 (a) also nicht sichtbar sind.

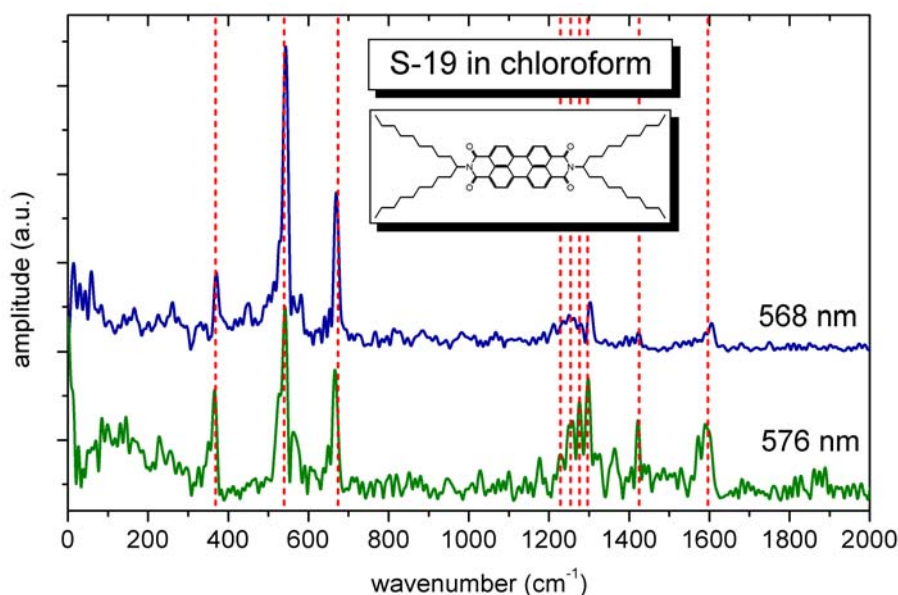


Abbildung 5.10: FFT-Spektren von S-19 in Chloroform bei unterschiedlichen Abfragewellenlängen.

Die Fourierspektren der beiden Moleküle S-5 und S-19 (Abbildung 5.9 (b)) sind bis auf leicht variierende Amplituden der einzelnen Frequenzanteile praktisch identisch. Dies liefert einen klaren Hinweis darauf, dass die Länge der Seitenketten-Substituenten keinen bedeutenden Einfluss auf die Schwingungsdynamik des Chromophors haben. Eine Änderung der Abfragewellenlänge (Abb. 5.10) bewirkt eine Änderung der relativen Intensität der detektierten Moden. Dies könnte entweder experimentell bedingt sein, und zwar aufgrund leicht unterschiedlicher Anreg- und Abfrageimpulse während der beiden Messdurchläufe, oder aber es ändert sich jeweils der FC-Faktor bei den einzelnen Abfragewellenlängen. Ist die vibronische Kopplung stark, wird die stimulierte Emission bei der zugehörigen Abfragewellenlänge stärker variiert als bei einem vergleichsweise schwachen Übergang. Die Abfrage bei 576 nm entspricht dem Maximum der zweiten vibronischen Bande im Emissionsspektrum, bei 568 nm der rotverschobenen Flanke dieser Bande. Die Frequenzen bei 542, 1255, 1306 und 1601 cm^{-1} , die bei der integralen Messung (Abb. 5.9 (a)) detektiert wurden entsprechen innerhalb des Messfehlers denen aus den dispergierten Messungen und konnten anhand von Literaturwerten [206, 207, 216, 217] niederfrequenten Gerüstschwingungen sowie Kombinationsmoden aus C-C- und C-H-Biege- und Streckschwingungen (siehe Tabelle 2 in [V]) zugeordnet werden.

Die niederfrequente Mode bei 542 cm^{-1} findet sich in der Messung des Signals eines transienten Gitters (*transient grating*) wieder, die von Tobias Bittkau arbeitsgruppenintern im Rahmen einer Diplomarbeit am S-19 in Chloroform durchgeführt wurde [218]. Die entsprechende Frequenz wurde dabei zu 538 cm^{-1} bestimmt, was innerhalb der Messgenauigkeit der Frequenz aus den transienten Absorptionsmessungen entspricht. Die gemessenen Frequenzen stimmen mit den berechneten Normalmoden eines Modellmoleküls überein (Abbildung 5.9 (b), schwarze Balken), bei dem Wasserstoffatome statt der Alkylketten an den Imidgruppen gebunden sind. Eine leichte Verschiebung der berechneten

5 Schwingungsumverteilung und Wellenpaketsbewegung

gegenüber den gemessenen Frequenzen ist einerseits auf den in der Rechnung fehlenden Einfluss des Lösungsmittels zurückzuführen. Andererseits handelt es sich bei den Rechnungen um ein Ramanspektrum, welches das Schwingungsverhalten des Moleküls im Grundzustand wiedergibt. Die relativen Intensitäten der einzelnen Moden können deshalb nicht verglichen werden, jedoch finden alle gemessenen Moden im berechneten Spektrum ein entsprechendes Gegenstück. Für die gemessene Intensität der hochfrequenten Moden ist außerdem die Apparatefunktion zu berücksichtigen, die aufgrund der endlichen zeitlichen Auflösung im Experiment zu einer Dämpfung der detektierten Schwingungen führt (s. Gleichung 4 in [V]).

Nach Abziehen der konstanten und exponentiell abfallenden Signalbeiträge wurden die Residuen, mit gedämpften Schwingen mit den jeweiligen Frequenzen modelliert [219]. Daraus ergeben sich Dephasierungszeiten für die einzelnen Wellenpakete, die im Mittel bei 1.1 bzw. 1.2 ps für die Moden bei 542 bzw. 1600 cm^{-1} liegen (siehe Tabelle 2 in [V]). Die Dephasierungszeiten der übrigen Moden zwischen 1200 und 1400 cm^{-1} streuen stärker und scheinen insgesamt wesentlich kürzer zu sein. Die Interpretation dieser Moden gestaltet sich deshalb schwierig. Die berechneten Ramanspektren zeigen, dass sich in diesem Bereich viele Moden befinden, deren Signalbeiträge interferieren können [164]. Tatsächlich finden sich in den Fourierspektren an den entsprechenden Stellen breitere kammartige Strukturen. Dies ist ein Indiz für die Existenz vieler interferierender Moden. Die breite Struktur im Frequenzbild entspricht im Zeitbild einer schlecht definierten also schnell dephasierenden Schwingung. Zusätzlich sind die Signalbeiträge an diesen Stellen gering. Um die Stabilität des Gesamtfits zu gewährleisten, wurden deshalb mehrere schnell zerfallende Moden ins Fitmodell integriert und ihre Parameter festgehalten. Ohne diese Untergrundoszillationen war es nicht möglich, für die beiden hauptsächlich betrachteten Moden stabile Fitparameter zu erhalten.

5.4 Quantifizierung der reinen Dephasierung des Wellenpakets

Zur Gesamtdephasierung eines Schwingungswellenpakets tragen, wie zu Beginn des fünften Kapitels besprochen, sowohl die Depopulation der Schwingungszustände als auch reine Dephasierungseffekte bei, die molekulintern zum Beispiel durch reversiblen Populationstransfer zwischen quasi-entarteten Moden sowie in Lösung durch elastische Stöße mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen verursacht werden. Für einen eindimensionalen Oszillator, d. h. für eine einzelne Mode, gilt die aus den Bloch-Gleichungen bekannte Beziehung

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}. \quad (5.9)$$

Dabei sind T_2 die Gesamtdephasierungszeit, T_1 die Depopulationszeit und T_2^* die reine Dephasierungszeit [106, 220, 221, 222, 223, 224]. Unter der Annahme eines eindimensionalen Oszillators ließ sich die Dynamik der Depopulation der Schwingungszustände in Kapitel 5.2 relativ gut mit einer theoretischen Modellierung der Franck-Condon-Progression in Einklang bringen. Weiterhin sind die in Kapitel 5.3 beschriebenen experimentell ermittelten Dephasierungszeiten der Schwingungswellenpakete bei unterschiedlichen Frequenzen nahezu identisch. Um einen ersten quantitativen Vergleich zwischen der Depopulation und der Dekohärenz des Wellenpakets anzustellen, werden die in beiden experimentellen Teilen gemessenen Observablen den Zeiten in der Formel zugeordnet. Die im ersten Teil bestimmte Depopulationszeit T_1 beträgt 1.0 ps und die Gesamtdephasierungszeit des Wellenpakets T_2 beträgt 1.1 bzw. 1.2 ps. Daraus lässt sich eine reine Dephasierungszeit T_2^* von 2.4 bis 3 ps berechnen. Dieser Wert ist sehr ähnlich zur 1.0 ps-Zeit für den Zerfall der Population. Somit lässt sich zusammenfassend folgern, dass Depopulation und Dephasierung etwa in gleichem Masse zur totalen Dephasierung des Wellenpakets beitragen. Darüber hinaus lässt sich daraus folgern, dass das Wellenpaket aufgrund der etwas längeren Dephasierungszeit in diesem Fall nur so lange bestehen bleibt, wie die kohärent angeregten Schwingungszustände besetzt sind und mit deren Depopulation zerfällt.

5.5 T_2 im Perylen: Ausblick über empfindlichere Messmethoden

Die Zeitkonstanten für die Dephasierung und Depopulation, die für den Perylenfarbstoff in Lösung aus den Anreg-Abfrage-Experimenten gewonnen wurden (Kapitel 5.2 und 5.3), beinhalten den Einfluss des Lösungsmittels. Dieser Beitrag lässt sich aus den Daten nicht abseparieren. Um den Lösungsmittelbeitrag zumindest einschätzen zu können, müssten beide Teile des Experiments in einer veränderten Lösungsumgebung wiederholt werden. So ist zu erwarten, dass eine erhöhte Viskosität des Lösungsmittels die Dämpfung der Oszillationen verstärken würde. Die Depopulation der Schwingungszustände hängt von der Kopplung der Molekülmoden an die Lösungsmittelmoden ab [226, 227, 228, 229].

Durch Variation der Temperatur bei der Messung lässt sich die Viskosität des Lösungsmittels beeinflussen, ohne dabei andere Lösungsmiteleigenschaften wie die Polarität wesentlich zu ändern, die eventuell ebenfalls die Dynamik beeinflussen könnte [229]. Ebenso wäre es möglich, ein anderes Lösungsmittel als Chloroform zu finden, das eine ähnliche Polarität hat und in dem sich die Perylenfarbstoffe ähnlich gut lösen. Dies könnte auch die Kopplung der Molekülmoden an das Lösungsmittelbad verändern [227], so dass sich die Depopulationszeit ändert.

Die Schwingungsrelaxationszeit von 1 ps für das Perylenmolekül ist gut vergleichbar mit Literaturwerten, die für andere Moleküle bestimmt wurden [226, 227, 230]. Dort wer-

5 Schwingungsumverteilung und Wellenpaketsbewegung

den in geeigneten Experimenten die interne Schwingungsumverteilung (IVR) von der Kühlung ans Lösungsmittel getrennt behandelt. Die interne Umverteilung wird mit einer schnelleren Zeitkonstante von weniger als 500 fs angegeben, während die Relaxation zum Lösungsmittel auf der Pikosekundenzeitskala abläuft. Die beiden Prozesse laufen in Lösung parallel ab und sind abhängig vom Molekül [232]. Für Perylenfarbstoffe wurden IVR-Zeiten von einigen Pikosekunden für niederfrequente Moden bis zu Nanosekunden für hochfrequente Moden gefunden [233, 234]. Dies lässt die Vermutung aufkommen, dass die gemessene Depopulationszeit von 1 ps vom Lösungsmittel dominiert wird [235].

Der Einfluss des Lösungsmittels lässt sich in einem Experiment im Überschallstrahl (*supersonic jet beam*) vollständig ausschalten [25, 104, 233, 234, 236, 237]. In einem solchen Experiment läßt sich die intramolekulare Dynamik der energetischen Schwingungsumverteilung sowie der Dephasierung im elektronisch angeregten Zustands untersuchen. Ergebnisse, die auf diese Weise für Perylenfarbstoffe erhalten wurden, lassen vermuten, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf die Wellenpaketsdephasierung beachtlich ist [233]. Dies ist eine Folgerung aus der langsamen Relaxation von Grund- und von Kombinationsmoden im Überschallstrahl. Außerdem scheint das Perylenmolekül im S_1 -Zustand eine steifere Struktur zu besitzen als im elektronischen Grundzustand [236], so dass im S_1 weniger Franck-Condon-aktive Moden zur Verfügung stehen, die zur Energieumverteilung beitragen. Dies würde jedoch bedeuten, dass die Umverteilung in außerplanare, nicht Franck-Condon-aktive Schwingungsmoden die gemessene Moleküldynamik verändern und zur Diskussion herangezogen werden sollten.

Durch die Anwendung spektral getrennter Anreg- und Abfrageimpulse für die Untersuchung der Wellenpaketsdynamik wird sichergestellt, dass die beobachtete Signatur in der Spur der stimulierten Emission mit hoher Wahrscheinlichkeit einem Wellenpaket in S_1 zugeordnet werden kann. Bei einem endlichen Überlapp der Anreg- und Abfrageimpulse ist prinzipiell jedoch auch eine Detektion der Wellenpaketsdynamik in S_0 möglich. Über das Phasenverhalten der Wellenpakete ist es möglich, das Wellenpaket dem jeweiligen elektronischen Zustand zuzuordnen [238]. Hierfür ist es notwendig, das transiente Transmissionssignal breitbandig mit Hilfe einer CCD- oder einer Zeilenkamera zu detektieren, so dass nach Modellierung der Daten mit einer globalen Funktion ein Phasenspektrum aufgetragen werden kann. Aus der spektralen Phase des Wellenpakets gewinnt man eine Information über den Aufenthaltsort des Wellenpakets auf der Schwingungspotentialfläche. Findet beim Übergang von längeren zu kürzeren Abfragewellenlängen ein Phasensprung des Oszillationssignals von $-\pi/2$ nach $+\pi/2$ statt, so handelt es sich um ein Wellenpaket im Grundzustand. Dort wird ein Wellenpaket im Potentialminimum erzeugt und oszilliert zwischen den beiden Rändern der Potentialfläche hin und her. Das Transmissionssignal kann an den Rändern der Potentialfläche also zunächst ansteigen oder abnehmen, je nachdem in welche Richtung sich das Wellenpaket nach dem Loslaufen bewegt. Für eine Kosinusfunktion bedeutet das, dass sie eine konstante Phase von $-\pi/2$ oder $+\pi/2$ besitzt, die von der Abfragewellenlänge abhängt. Findet ein Phasensprung im detektierten

Absorptionssignal von $-\pi$ nach 0 statt, so muss es sich um ein Paket im elektronisch angeregten Zustand handeln, da dort das Wellenpaket nur am Rand der Potentialfläche erzeugt werden kann und von dort aus nur in eine Richtung zum anderen Rand loslaufen kann. Das Transmissionssignal kann also nur zunehmen, weil sich das Wellenpaket aus der Franck-Condon-Region für die Absorption in höhere Zustände wegbewegt.

Umgekehrt kann durch Variation der Phase des Anregungsimpulses beeinflusst werden, ob ein Wellenpaket in S_0 oder S_1 präpariert wird [50, 239]. Ist der Anregimpuls negativ gechirpt, kann bei maßgeschneiderter Verzögerung der roten spektralen Komponenten das Wellenpaket in den S_0 -Zustand befördert werden, das zuvor mit Hilfe der blauen Spektralkomponenten im S_1 -Zustand präpariert wurde. Ist der Anregimpuls positiv gechirpt, das heißt kommen die roten Spektralanteile vor den blauen an, so bleibt das präparierte Wellenpaket im S_1 -Zustand. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass das Wellenpaket im gewünschten elektronischen Zustand erzeugt wird.

Aufgrund der limitierten zeitlichen Auflösung im Experiment zur Detektion von Wellenpaketsdynamik in Perylenfarbstoffen ist die Dämpfung der hochfrequenten Moden höher gegenüber den niederfrequenten Moden [IV], so dass ihre quantitative Auswertung erschwert ist. Dies betrifft Moden bei ca. 1200 cm^{-1} . In einem kohärenten Kontrollexperiment können durch geeignete Wahl der Anregungsimpulse bestimmte Moden gegenüber anderen verstärkt werden, während unerwünschte Moden nicht angeregt werden [53, 240, 241]. Hierfür werden die Spektren der Anregungsimpulse genau an die ausgewählte Mode und ihre Oberschwingungen angepasst. Spektralanteile, die weitere Moden anregen, fehlen. Die Fouriertransformation eines so geformten Spektrums entspricht einem Impulszug, dessen Einzelimpulse zeitlich durch eine Schwingungsperiode der Mode getrennt sind. Sie sind an die Phase der Schwingung so angepasst, dass die nacheinander ankommenden Impulse konstruktiv zur Schwingungsanregung beitragen. So kann ein Wellenpaket in nur einer Schwingungsmode angeregt werden. Für solche spektral strukturierten und phasenmodulierten Anregungsimpulse wird ein breitbandiges Impulsspektrum benötigt, ähnlich dem im zweiten Experimententeil zur Untersuchung von Wellenpaketsdynamik. In einem Impulsformer wird mit Hilfe einer Maske im Fourierraum, also im spektral aufgespalteten Zustand, des Impulses dessen Spektrum so verändert, dass nur die gewünschten Anteile transmittiert werden [242]. Ebenso wird über die spektrale Phase die zeitliche Abfolge der Impulse modelliert [53, 240, 243].

Ein weiteres Ziel von Kontrollexperimenten ist es, eine photochemische Reaktion so zu beeinflussen, dass die Ausbeute eines bestimmten Reaktionsmechanismus maximiert wird während andere minimiert werden. Die im Rahmen dieser Arbeit studierten Ladungstransferreaktionen (s. Kapitel 4) könnten z.B. auf die Abhängigkeit von der Schwingungsanregung untersucht werden. Da die Zeitkonstante von 1 ps für den Ladungstransfer sich jedoch von der Konstante für die Schwingungsdephasierung nicht unterscheidet, müsste zunächst eine Methode gefunden werden, diese Dephasierungszeit zu verlängern, beispielsweise durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels, oder die Ladungstransferzeit

5 Schwingungsumverteilung und Wellenpaketsbewegung

anhand geeigneter Substitution zu reduzieren. Auf diese Weise ließe sich die Form der Potentialenergiefläche entlang der Reaktionskoordinate für den Ladungstransfer näher untersuchen.

Eigene Veröffentlichung:

V: P. Krok, I. Z. Kozma, S. Lochbrunner, E. Riedle: Population and coherence dynamics of vibrationally excited states in perylene dyes in solution; *Manuskript vorbereitet zur Einreichung an J. Chem. Phys.*

Population and coherence dynamics of vibrationally excited states in perylene dyes in solution

Patrizia Krok^{a,*}, Ida Z. Kozma^b, Stefan Lochbrunner^a, and Eberhard Riedle^a

^a *Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstraße 67, 80538 München, Germany*

^b *Menlo Systems GmbH, Am Klopferspitz 19, 82152 Martinsried, Germany*

ABSTRACT

We investigate with femtosecond pump-probe spectroscopy the interplay between intramolecular redistribution of vibrational energy and the decoherence of coherently excited vibrations in perylene dyes in solution. In a first experiment distinct vibronic transitions of the perylene bisimide dye *N,N'*-bis(1-nonyldecyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide) (S-19) are directly excited and sampled with two suitably tuned 45 fs laser pulses each matching a vibronic band of the absorption and the emission spectrum. To reveal the population dynamics of the vibrational levels in the electronic S_1 state time traces of the stimulated emission (SE) are recorded from which a vibrational decay time of 1.1 ps is derived.

In a second set of experiments, a wave packet is prepared as a superposition of vibronic transitions using near-Fourier limited ultra-broadband laser pulses covering two vibronic bands in the absorption spectrum. For the pulse compression custom designed chirped mirrors are used under Brewster's angle incidence in combination with a fused silica prism pair. With the reduced pulse duration of 8.9 fs for the pump pulse and 11.5 fs for the probe pulse oscillatory contributions up to 1600 cm^{-1} are observed in the stimulated emission. They are identified as vibrational modes of the dye and solvent molecules. From the damping of the oscillations an average lifetime for vibrational coherences of 1.1 ps is derived. Since these numbers are very similar to the vibrational population lifetime we can conclude that pure dephasing and vibrational redistribution contribute about equally to the dephasing of the vibronic wavepackets.

*Corresponding author. Fax: +49-89-2180-9202
E-mail address: patrizia.krok@physik.uni-muenchen.de

1. INTRODUCTION

In photochemistry, it was for a long time common opinion that a molecule relaxes after photoexcitation to the lowest vibronic level before a photoreaction occurs and that the primarily excited state is not relevant for the outcome of the reaction [Kle95]. However, with the advent of femtochemis-

try it turns out that the evolution of ultrafast photo-reactions depends sensitively on the excited state [Man95]. In this case the interplay between relaxation and reactive processes is crucial for the final result. This interplay is particularly important for applications like optical control of chemical reactions or bond selective chemistry in which tailored optical excitations are used to steer photochemical processes [Ass98, Cri96].

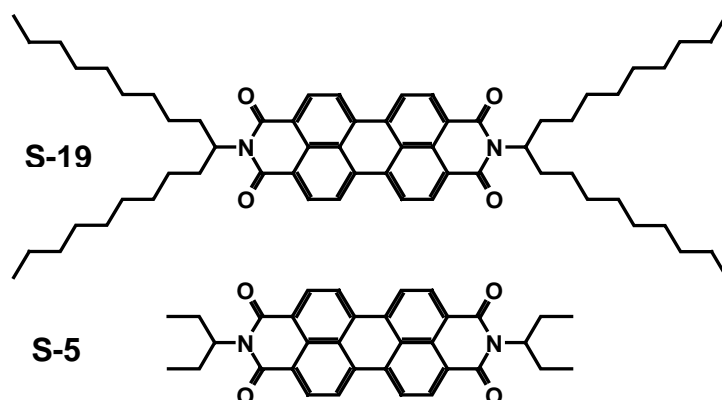


Figure 1: The perylene bisimide dyes *N,N'*-bis(1-nonyldecyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide) (S-19) and *N,N'*-bis(1-ethylpropyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide) (S-5) used in the experiments.

Electronic relaxation processes are usually good to characterize by transient absorption spectroscopy. For vibrational relaxation processes the characterization is more challenging. Nevertheless, a fair number of investigations have been carried out that deal with vibrational processes in the electronic ground state [Lau78,Owr94,Nes96,Har00,Ass02,Sch04]. They find that in solution the population decay of a vibrationally excited state takes typically a few picoseconds. Much less data is available about the features of this process in the electronically excited state which is the more important aspect for photochemistry. A number of studies deal with it in the gas phase [Dol81,Smi95,Dav02]. They find much longer redistribution times in the order of a few tens of picoseconds. It indicates that the influence of the solvent changes completely the dynamics. The situation is quite dissatisfying since on the other hand many investigations of ultrafast molecular processes assume that vibrational relaxation in the electronically excited state occurs in less than 100 fs. Therefore it is necessary to clarify if there are strong differences between vibrational processes in the electronically excited and the ground state. Beyond that the coherence properties and dephasing dynamics have to be characterized and linked to the redistribution process. This is not only important for the fundamental understanding of the mechanisms but also for the conceptual design of optical

control and quantum computing applications that make use of vibrations [Gol06]. Time resolved experiments on vibrational wavepackets are particularly well suited to investigate the vibrational dephasing dynamics in solution. A coherent wavepacket motion results in an oscillatory signal component if the time resolution is sufficient and the decay of this component reflects directly the dephasing of the wavepacket (see below). A number of studies have analyzed in this way the vibrational dephasing time T_2 [Joo93,Voe95,Ash96,See97,Loc03a,Bra06]. In most cases the signals are dominated by the wavepacket motion in the electronic ground state masking the dynamics in the electronically excited state [Joo93,Voe95,Ash96,See97]. Only a true two color experiment with spectrally well separated pump and probe pulses allows to detect unambiguously the wavepacket dynamics in the electronically excited state [Loc03a,Bra06]. Above all, experiments are missing that look at the vibrational population redistribution and at the dephasing of the wavepacket motion in the same molecule so both processes can be linked together.

Following this route, we have investigated the vibrational redistribution in the S_1 state of a perylene bisimide dye by monitoring the population transfer from higher vibrational levels to the lower ones of this electronic state. In a second set of experiments a coherent superposition of several vi-

bronic states is prepared by sub-10 fs excitation pulses and the damping of the resulting vibrational wavepacket is analyzed.

Many studies on vibrational dynamics are carried out by time resolved infrared absorption measurements [Ham97,Rin03,Yoo04,Sch04] or Raman experiments [Lau78,Har00]. Infrared experiments are quite challenging because the absorption cross sections are small and the population redistribution within one manifold can only be monitored if sufficient strong anharmonicities exist [Ham97]. The available pulse durations of about 100 fs or more allow only the observation of wavepackets in low frequency modes and limit the direct investigation of dephasing processes [Ste01]. Raman experiments can provide a high sensitivity if they make use of electronic resonance enhancement

[Phi93,McC02]. In this case the Raman signal depends strongly on the absorption spectrum of the electronic transition responsible for the enhancement and its evolution with time [Koz04]. To disentangle this evolution from the vibrational population dynamics calls for a detailed knowledge of the spectral changes. As a complementary approach we apply electronic transient absorption spectroscopy to a dye molecule that exhibits well resolved vibronic bands. This allows to excite selectively different vibrational levels in the S_1 state and to monitor the transfer to successively lower levels by measuring the corresponding changes in the stimulated emission. Beside the high sensitivity the techniques has the advantage that vibronic wavepackets and their dephasing can be directly observed.

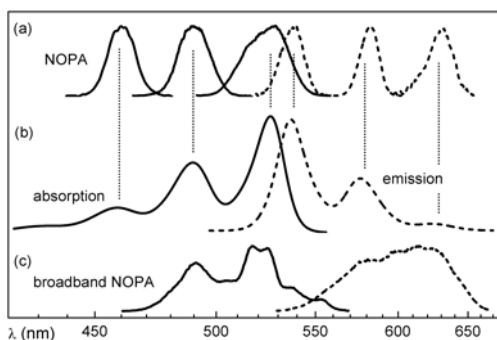


Figure 2: Spectra of the excitation (solid line) and sampling (dashed line) pulses generated in a NOPA matching the vibronic bands in the absorption (solid line) and emission (dashed line) spectrum of the perylene dye S-19 (b). Spectra of the excitation (solid line) and sampling (dashed line) pulses generated in a broadband NOPA covering simultaneously two vibronic bands in the absorption and emission spectrum of S-19 (c).

For ultrafast spectroscopy in the visible non-collinearly phase matched optical parametric ampli-

fiers are the ideal sources since they provide tunable pulses all over the visible spectral region with spectral widths that can support pulse durations down to a few femtoseconds [Rie00,Cer03]. To take full advantage of the bandwidth it is important to correct beside the linear chirp also higher order terms of the spectral phase. In this study we use thereto custom made chirped mirrors in combination with a prism compressor and achieve pulse durations below 10 fs [Bau06]. With this technique we were able to detect in the dye molecule wavepacket motions in modes with frequencies up to 1600 cm^{-1} .

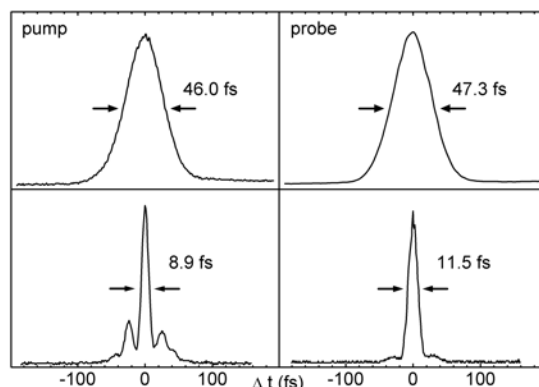


Figure 3: Typical autocorrelation traces of the pump and probe pulses used in the different experimental setups. Upper panels: NOPAs are operated in a narrow bandwidth mode. Lower panels: NOPAs are optimized for broad bandwidth.

In the study perylene bisimide dyes (see fig. 1) are used as model compounds. They are widely applied as dyestuff and as functional building blocks in macromolecular systems since they have a large transition dipole moment, a fluorescence quantum yield of almost one and a high photostability [Wue04, Lan05]. We choose them first of all because their absorption and emission spectra show even in solution a very well resolved Franck-Condon progression that allows to address specific vibronic states (see fig. 2). In addition their spectra are almost completely independent on the solvent indicating that no solvation process occurs that could show up in the transient absorption changes [Lan95]. This conclusion is also supported by the small Stokes shift between the absorption and emission spectrum and can be rationalized by the fact that due to their symmetry these molecules exhibit neither in the electronic ground nor in the excited state a static dipole moment.

In the following we describe two different types of experiments. One is aimed to characterize the population dynamics of the vibrational levels in the electronically excited state while the second type probes the coherence dynamics by looking at

the damping of vibrational wavepacket motions. The experimental approach is described in section two while the results and their evaluation are presented in section three. There we also compare the loss of vibrational coherence to the vibrational population decay to link both processes and to answer the question about the role of pure dephasing. Our conclusions are then summarized in the fourth section.

2. EXPERIMENTAL STRATEGIES AND TECHNIQUES

In the following the two experimental procedures are described which we apply to measure the population dynamics associated with the vibrational redistribution and the evolution of vibrational coherences.

All measurements are performed with a transient absorption setup based on two NOPAs as sources for the excitation and the probe pulses [Loc03b]. In the first set of experiments measuring the population dynamics the NOPA for the excitation pulses is equipped with two amplifier stages [Rie00] while the probe NOPA is a single stage system. Both of them are pumped by a regenerative Ti:sapphire amplifier system (CPA 2001; Clark-MXR, Inc.) operating at a repetition rate of 1 kHz and a center wavelength of 775 nm. Pairs of fused silica prisms are used as compressors to compensate the dispersion of both NOPA outputs. The pump pulses are shifted in time with respect to the probe pulses with a retroreflector mounted on a motorized translation stage. Both laser beams are focused by spherical mirrors onto the sample resulting in spot sizes of 180 μm in diameter for the pump and 100 μm for the probe. The polarizations are set to magic angle geometry to avoid orientational effects in the measured transmission changes. The applied pump energy are in the range of 50 nJ to 70 nJ.

The lifetime of vibrationally excited states in the S_1 state are measured for *N,N'*-bis(1-nonyldecyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide) (S-19) (fig. 1) dissolved in chloroform [Lan95]. For the synthesis of the substituted perylene bisimides see [Dem88]. The sample is a fused silica cell with a thickness of 1 mm filled with the solution and exhibits an optical density of around 0.6 at the absorption maximum wavelength. The spectra of the pump and probe pulses were chosen to match the spectral position and width of distinct vibronic bands of the absorption and emission spectrum, respectively, as it is shown in figures 2 (a) and 2 (b). In a simple model we describe the progression

with a single effective mode (see below). Labeling the corresponding vibrational levels of the S_1 state with the vibrational quantum number v' we can excite selectively the levels $v' = 0, 1, \text{ and } 2$ with the excitation center wavelengths 526 nm, 490 nm, and 460 nm. Tuning the probe NOPA in resonance with a vibronic band of the emission spectrum allows to monitor the population transfer between the vibrational levels of the S_1 state via changes in the stimulated emission (SE) signal. For this set of experiments the NOPAs were not aligned for shortest pulses possible but for a suitable spectral width in order to obtain spectral selectivity and to avoid the generation of wavepackets that might obscure the population dynamics. With NOPA spectra that have Fourier limits between 20 fs and 50 fs pulse durations of about 30 fs to 55 fs were achieved. Examples of autocorrelation traces for pump and probe pulses are shown in the upper panel of figure 3.

The second set of experiments deals with the dephasing of coherently excited vibrations in the S_1 state. The investigated perylene bisimide dyes S-19 and *N,N'*-bis(1-ethylpropyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide) (S-5) [Dem88] differ in the substituents at the imid groups (fig. 1). S-19 and S-5 are substituted by aliphatic hydrocarbon chains. The absorption and fluorescence spectra of the two compounds are almost indistinguishable [Lan05] (fig. 2 (b)). With an ultra-broadband pump pulse centered at 510 nm covering the two vibronic bands at 526 nm and 490 nm a vibrational wave packet is created in the S_1 state due to the coherent superposition of the two vibronic states with $v' = 0$ and 1. The evolution of the wavepacket is detected by a probe pulse centered at 615 nm covering the vibronic bands at 580 and 630 nm. To generate these pulses the chirp management of both NOPAs is optimized for ultra-broadband amplification. Both NOPAs are operated as single stage devices. The white light continuum used as seed is focused into the nonlinear crystal of the parametric amplifier by a spherical silver mirror instead of a lens to minimize the dispersion. Additionally, the blue pulses pumping the parametric process are stretched by dispersing them in a 9 cm long fused silica slab. In the nonlinear crystal, they then overlap in time with a broader spectral range of the slightly chirped seed and an extremely broad bandwidth of more than 100 nm is amplified [Bau06]. For pulse compression a simple prism pair is not sufficient, since this arrangement introduces a fair amount of cubic phase causing in the case of broad pulse spectra a significant lengthening and after pulses. To compensate for the higher order phase distortions a pair of custom designed chirped mirrors is inserted between the NOPA and the prism sequence into the

compression scheme [Bau06]. The chirped mirrors are operated under Brewster angle to avoid oscillations in the spectral phase due to interferences between the light reflected at the mirror surface and at the dielectric layers [Ste03].

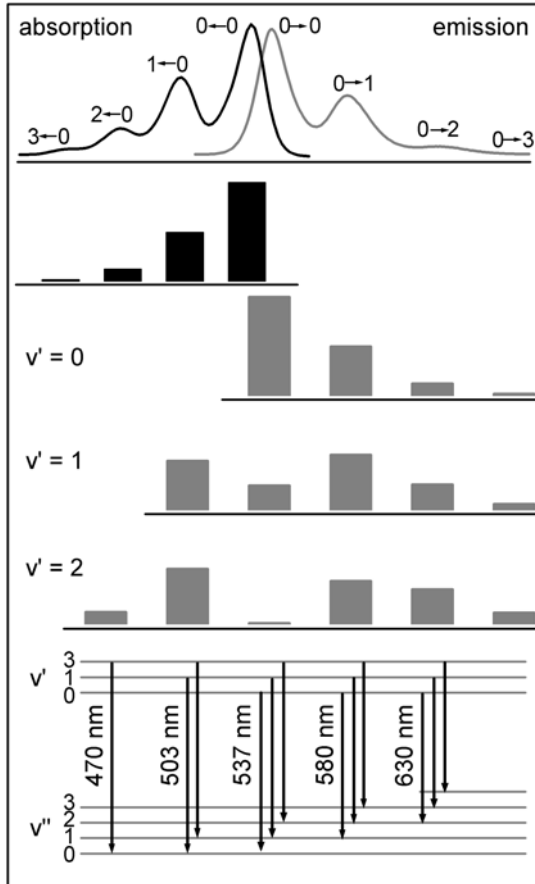


Figure 4: Upper part: Absorption and emission spectrum of a perylene bisimide dye labeled with the corresponding vibronic transitions starting from the respective vibrational ground state. Middle part: Franck-Condon factors (FCFs) calculated for a 1-dimensional model. Black bars: FCFs for the absorption into the S_1 state, grey bars: FCFs for the emission from the different vibronic levels of the S_1 state. Lower part: Vibronic transitions contributing at distinct wavelengths to the emission signal. The corresponding FCFs are the ones shown in the columns above.

The lower panel of figure 3 shows typical autocorrelation traces of the broadband pump and probe pulses. With a typical Fourier limit of less than 9 fs a duration of 8.9 for the pump pulse and 11.5 fs for the probe pulse are achieved. The autocorrelation of the ultrashort excitation pulses shows side peaks of about 25 % of the maximum. These features result from satellite pulses caused by the slight double peak structure of the pulse spectrum (fig. 2 (c)). The crosscorrelation width (FWHM) is determined to 30 fs by sum frequency mixing in a

100 mm thick BBO crystal placed at the sample position. Due to the satellite pulses it is slightly longer than expected for Gaussian pulses. The measured time traces show oscillatory contributions due to the wavepacket motion prepared by the excitation pulse. To increase the modulation depth the probe light is spectrally dispersed with a SF10 prism after the sample and only a spectral region of 5 to 8 nm around the central detection wavelength is seen by the detector. This procedure leads to a coherent artifact around time zero due to cross phase modulation. However, this does not disturb the performed analysis of the wavepacket motion.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Vibrational Redistribution Dynamics

In this section the measurements on the population transfer between the vibrational levels of the S_1 state in the dye S-19 are presented. They are discussed in the framework of a simplified 1-dimensional model with one effective vibrational mode. The vibrational levels $v' = 0, 1,$ and 2 of this mode are optically populated with excitation pulses at 526 nm, 490 nm, and 460 nm (see fig. 2). Figures 5 and 6 show some of the transient transmission measurements performed with different excitation wavelengths and different probe wavelengths. We interpret the variations of the transmission that appear after the optical excitation as changes of the SE that reflect population redistribution between various vibrational levels in the S_1 state. No other processes are expected to contribute to the observed dynamics. Electronic processes are not relevant for the timescales considered here since the fluorescence lifetime of perylene bisimide dyes is 4 ns [Lan05]. Solvation dynamics can also be neglected according to the arguments given above. These considerations can be validated by pump probe measurements with an excitation wavelength of 526 nm in which the lowest vibrational level of S_1 is populated and no transfer dynamics to other vibrational levels can occur. The corresponding transmission trace probed at 580 nm exhibits within our experimental accuracy no dynamics after the optical excitation (see fig. 5 (a), black line). It demonstrates that the experiment is only sensitive to vibrational redistribution processes.

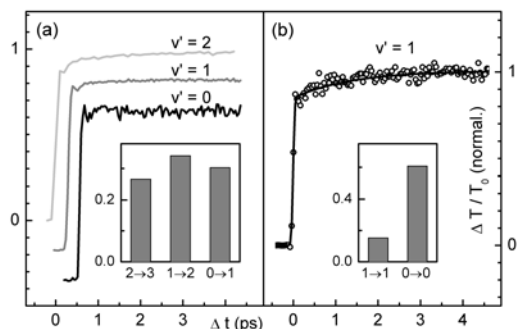


Figure 5: (a) Time resolved transmission change probed at 580 nm after exciting S-19 dissolved in chloroform with pulses at 526 nm (black line), 490 nm (grey line), and 460 nm (light grey line) populating the vibrational levels $v' = 0, 1,$ and 2 . The insert gives the FCFs of the contributing vibronic transitions. (b) Time trace for a 490 nm pumped and 537 nm probed S-19 sample with the relevant FCFs in the insert. The solid line is a monoexponential fit to the data (open circles).

Several vibronic transitions can contribute to the signal at a certain probe wavelength (see fig. 4, lower panel). This must be taken into account for the interpretation of pump probe experiments in which higher vibrational levels are excited. All vibronic transitions from the S_1 to the S_0 state with the same change of the vibrational quantum number have the same transition energy. The strength with that a certain transition contributes depends on the population of the corresponding vibrational level in the S_1 state and on the Franck-Condon factor (FCF). The relevant FCFs are depicted in figure 4. They are calculated for the 1-dimensional model with a recursion formula [Hen64] assuming equal vibrational frequencies in both electronic states. The dimensionless shift of the potential energy curves was chosen to be 1,0 since this value results in a good agreement between the FCFs and the relative vibronic band strengths in the steady state absorption and emission spectrum.

The time dependence of the transient absorption changes can be well explained with the FCFs in combination with vibrational relaxation. The three vibronic transitions $2 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 2$, and $0 \rightarrow 1$ (labeled as $v' \rightarrow v''$ with the vibrational quantum number v'' for the S_0 state) contribute at the probe wavelength 580 nm with very similar FCFs (see fig. 4 and fig. 5 (a)). This results after the optical excitation in an almost constant SE even if higher vibrational levels are populated and redistribution processes must occur. This is observed for the transient absorption at 580 nm after excitation at 490 nm or 460 nm populating primarily $v' = 1$ or $v' = 2$ as can be seen in figure 5 (a). At the probe wavelengths 503 nm and 537 nm the situation is completely

different as it is demonstrated in figure 6 for the excitation of $v' = 2$ with 460 nm pulses. At 503 nm (fig. 6 (a)) the FCF decreases by changing from the second to the first vibrationally excited state while for $v' = 0$ the corresponding vibronic transition does not exist. Accordingly the signal decays as redistribution processes transfer the population from $v' = 2$ to $v' = 1$ and ultimately to $v' = 0$. The residual positive transmission change is caused by the bleach of the ground state absorption. At the probe wavelength 537 nm (fig. 6 (b)) the FCFs increase with decreasing vibrational quantum number and, accordingly, the stimulated emission rises with ongoing vibrational redistribution. The same holds for the direct optical excitation of $v' = 1$ with a pump wavelength of 490 nm and the subsequent emission rise observed at 537 nm due to the relaxation into $v' = 0$ (see fig. 5(b)).

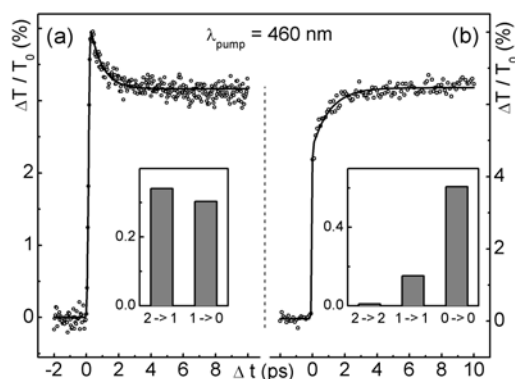


Figure 6: Time traces of the transmission change probed at 503 nm (a) and 537 nm (b) after exciting S-19 dissolved in chloroform with 460 nm pulses which populate the vibrational level $v' = 2$ of the S_1 state. The inserts show the FC factors of the vibronic transitions contributing to the SE signals.

To characterize the rate of the internal vibrational redistribution dynamics an exponential rise or decay is fitted to the data. The obtained time constants and amplitudes relative to the persisting transmission change are given in table 1. As examples, the fits of the measurements depicted in figure 5 (b) and figure 6 are shown as lines on top of the data. For measurements with the probe at 580 nm (fig. 5 (a)) no fits were performed since the transmission change is more or less constant as argued above. If the vibrational level $v' = 1$ is optically populated we find a time constant of 1.3 ps for the population transfer to the vibrational ground state from the measurement with the pump at 490 nm and the probe at 537 nm (see fig. 5 (b) and tab. 1). The dynamics observed after exciting the level $v' = 2$ is well described by an exponential time constant of about 1 ps for the different probe wavelengths (see fig. 6 and tab. 1). For the data meas-

ured at 470 nm the fitting procedure yields a time constant which is longer than for the other transitions. However, the signal variation with time is small and the bleach of the $v'' = 0$ to $v' = 2$ transition contributes strongly to the signal. Therefore we

neglect this value and assign a population life time of (1.1 ± 0.3) ps to the vibrational levels of the S_1 state.

| λ_{pump} (nm) | exc. state | λ_{probe} (nm) | transitions | τ (ps) | rel. Ampl. |
|------------------------------|------------|-------------------------------|---|-------------|------------|
| 526 | $v' = 0$ | 580 | $0 \rightarrow 1$ | - | - |
| 490 | $v' = 1$ | 580 | $1 \rightarrow 2$ $0 \rightarrow 1$ | - | - |
| | | 537 | $1 \rightarrow 1$ $0 \rightarrow 0$ | 1.33 | -15.1 % |
| 460 | $v' = 2$ | 630 | $2 \rightarrow 4$ $1 \rightarrow 3$ $0 \rightarrow 2$ | 1.15 | +20.7 % |
| | | 580 | $2 \rightarrow 3$ $1 \rightarrow 2$ $0 \rightarrow 1$ | - | - |
| | | 537 | $2 \rightarrow 2$ $1 \rightarrow 1$ $0 \rightarrow 0$ | 0.75 | -29.4 % |
| | | 503 | $2 \rightarrow 1$ $1 \rightarrow 0$ | 0.75 | +30.9 % |
| | | 470 | $2 \rightarrow 0$ | (1.7) | +9.9 % |

Table 1: Fit results for the dynamics of the vibrational redistribution.

The monoexponential behavior might be somewhat surprising since in the simplified 1-dimensional model a sequential process is expected that brings the population from $v' = 2$ first to the $v' = 1$ level and from this one to the vibrational ground state resulting in a biexponential signal change. However, we find that with exciting $v' = 2$ no additional exponential component appears in the time traces compared to the excitation of $v' = 1$. The reason lies probably in the multidimensional character of the real potential energy surface. Several vibrational modes contribute to the vibronic bands of the steady state spectra (see in the section below). For measurements with an excitation in the nominal $v' = 1$ level the interpretation is only changed insofar as different modes can be excited but in the fast majority the vibrational excitation is one quanta in one mode per molecule. This means that the observed time constant is a value averaged over a couple of modes. In the case of populating the nominal $v' = 2$ level many combination tones can be excited. For the combination tones two modes are excited with one quanta each. If these modes relax independently and with similar time

constants only one process is effectively observed in the time resolved measurements.

In summary we conclude that after excitation of a perylene bisimide dye into higher lying vibrational levels of the S_1 state the population decays to the vibrational ground state with an average time constant of about 1.1 ps.

3.2 Dephasing of Vibronic Wavepackets

The second part of this work deals with the dephasing of coherently excited molecular vibrations in the S_1 state. We prepare vibrational wavepackets in the S_1 state by the coherent excitation of the $v' = 0$ and $v' = 1$ levels with 9 fs long pulses centered at 510 nm (see above). The transmission changes induced by such a wavepacket have been analyzed within the density matrix formalism by several authors [Po190,Wo197,Kum01]. Here we use a simplified description based on vibronic eigenfunctions [Tak00]. The wave function ψ_{ex} excited in the S_1 state can be written for a one dimensional model in the Born-Oppenheimer approximation as

$$\psi_{ex}(t) = \left(c_0 \cdot \chi_0 + c_1 \cdot \chi_1 \cdot e^{-i\omega t} \right) \varphi_1 \cdot e^{-i(E_1/\hbar)t} \quad (\text{Eq. 1})$$

φ_1 is the electronic wave function of the S_1 state and E_1 its energy without vibrational excitation. χ_0 is the vibrational ground state wave function of the S_1 state and χ_1 the wave function of the first excited level of a vibration in the S_1 state with the angular frequency ω . c_0 and c_1 are the complex occupation amplitudes of the considered vibronic levels.

$$\begin{aligned} sig &\propto \left| \langle \psi_g | \hat{\mu} | \psi_{ex} \rangle \right|^2 = \\ &= \mu_{01}^2 \left(|c_0|^2 FC_{g0} + |c_1|^2 FC_{g1} + 2 \operatorname{Re} \left(c_0 c_1^* e^{i\omega t} \right) \sqrt{FC_{g0}} \sqrt{FC_{g1}} \right) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 2})$$

ψ_g is the vibronic wave function of the ground state and μ_{01} the electronic transition dipole moment between the S_1 and the S_0 state. FC_{g0} and FC_{g1} are the corresponding FCFs for the wave functions of the $v' = 0$ and $v' = 1$ levels in the S_1 state. The vibrational frequency $\nu = \omega/2\pi$ and the relative phase θ between the occupation amplitudes c_0 and c_1 enter in the oscillating term of Eq. 2 via $\operatorname{Re} \left(c_0 c_1^* e^{i\omega t} \right) = |c_0| |c_1| \cos(\omega t - \theta)$.

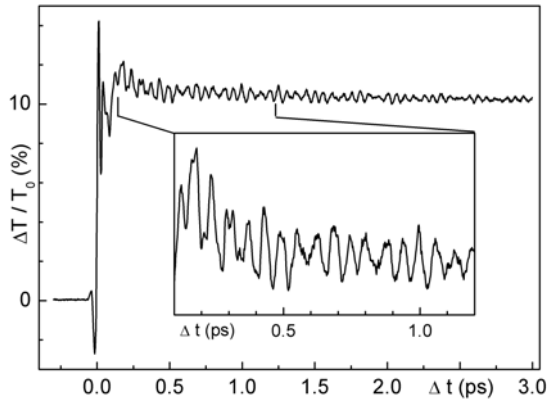


Figure 7: Oscillations in the transient transmission change of S-19 in chloroform after excitation with 9 fs pulses. The probe pulse was dispersed after the sample and the signal measured at 568 nm is shown here. The insert shows the existence of several coherently excited modes.

To reveal the relation between the population lifetime of the vibrational states and the loss of coherence we consider the influence of both effects on the decay of the oscillatory signal components. The relative phase θ between the occupation amplitudes varies from molecule to molecule within a

To describe the oscillatory components of the measured stimulated emission signal we consider the electronic transition to a vibrational level of the electronic ground state. The signal *sig* is proportional to the square of the expectation value of the dipole operator $\hat{\mu}$ and varies with time t according to Eq. 2:

certain distribution whose width is a measure for the coherence. Pure dephasing processes result in a spreading of the distribution with time. This leads to an exponential decay of the oscillatory contribution in Eq. 2 with the pure dephasing time T_2^* . In addition, the higher vibronic levels are depopulated with a certain time constant T_1 . Since the population is the squared absolute value of the occupation amplitude c_1 in Eq. 2 the population amplitude decays with a time constant of $2T_1$. Altogether the oscillatory component decays exponentially with the dephasing time T_2 given by

$$T_2 = \left(\frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 3})$$

In figure 7 the SE signal of S-19 is plotted as transmission change. The signal is detected at 568 nm which corresponds to the blue edge of the second vibronic emission band. It contains multiple slow and fast oscillatory contributions because several vibronic transitions contribute to each band of the perylene bisimide absorption spectrum and the pump pulse excites a coherent wavepacket motion along several vibrational coordinates. The fast components are better visualized in the insert of fig. 7. The oscillatory contributions decay on a picosecond time scale and can be well observed for more than 3 ps. As the time trace has been recorded in the dispersed probe pulse arrangement a strong coherent artifact occurs within the first hundred femtoseconds of the measurement.

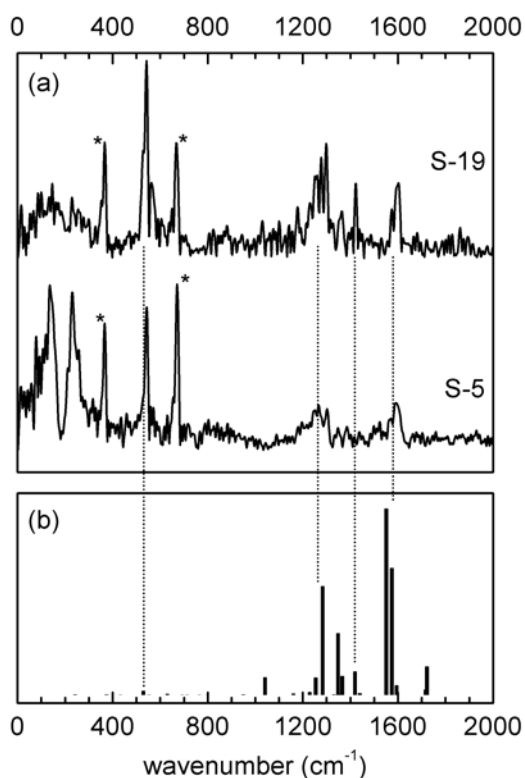


Figure 8: (a) Fourier transforms of the transmission traces of S-19 and S-5 at a detection wavelength of 576 nm. The bands marked with an asterisk are attributed to chloroform vibrations. (b) Calculated Raman spectrum for the model compound 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide (PTCDI). The assignment of the lines to the measured modes is given by the dotted lines.

Figure 8 (a) shows the Fourier transformations of the oscillatory contributions in the transient transmission of S-19 and S-5 dissolved in chloroform. The probe wavelength is 576 nm where also strong signal oscillations are observed. Several pronounced lines at wave numbers up to 1600 cm^{-1} are found. The relative intensities and the positions of the lines are very similar for both dyes. Due to the strong coherent artifact at the beginning of the temporal traces the Fourier transforms exhibit irregular contributions at low wave numbers. The peaks in the Fourier spectra at 334 cm^{-1} and 667 cm^{-1} marked with an asterisk are attributed to chloroform vibrations [Mar54]. The other peaks are attributed to modes of the perylene bisimide chromophore. The time resolution of the experiment results in a reduction of the amplitudes for oscillations at higher frequencies. From the ratio $x = CC/T$ of the cross correlation width CC (FWHM) and the oscillation period T the reduction factor κ can be calculated by Eq. 4.

$$\kappa(x) = \exp\left(-\frac{\pi^2}{4 \ln 2} \cdot x^2\right) \quad (\text{Eq. 4})$$

With the temporal resolution achieved in the experiment (see above) the detected amplitude decreases with increasing frequency to about 17 percent of the intrinsic amplitude at 1600 cm^{-1} . Taking this into account we find that the observed high frequency modes contribute with similar strength to the wavepacket motion as the mode at 535 cm^{-1} .

The frequencies of the oscillatory signal components are almost identical for S-19 and S-5 indicating that the substituents at the imide positions have no significant influence on the modes that are optically active (see fig. 8 (a)). This justifies the comparison of perylene bisimides with different imide substituents. To assign the detected oscillations to vibrational modes we calculate the Raman spectrum of the simplified model compound 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide (PTCDI) with the program package Gaussian 98 [Fri98] applying the B3LYP functional and the 6-31G** basis set. The obtained frequencies were scaled by a factor of 0.9613 [For96]. A comparison between the experimental Fourier transform spectra and the calculated Raman spectrum is shown in figure 8. Previous calculations agree very well with our results for the low frequency modes while deviations are found for the high frequency modes [Gus97,Sal03]. From the comparison of the calculated Raman spectrum with the Fourier transform spectra of the experimental time traces (see fig. 8) we find that all observed frequencies have a counterpart in the Raman spectrum. Even though the frequencies of the Raman lines are calculated for the electronic ground state and the oscillations observed in the time dependent stimulated emission are due to vibrations in the S_1 state, the agreement is good. The strength of the oscillatory contributions should be proportional to the resonance Raman cross section [Tak00]. The Raman spectrum indicates only which modes can be coherently excited according to their symmetry but it reflects not the correct intensity distribution. In our experiments this is reflected by the observation that a number of Raman active modes do not significantly contribute to the oscillatory signal components (see fig. 8).

| integral measurement | | dispersed measurements | | | | | | | | calculated | character |
|-------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|-------------------------------|--|
| S-19 | | S-19 | | | | S-5 | | | | | |
| | | $\lambda_{pr} = 576 \text{ nm}$ | | $\lambda_{pr} = 568 \text{ nm}$ | | $\lambda_{pr} = 576 \text{ nm}$ | | $\lambda_{pr} = 568 \text{ nm}$ | | | |
| ν (cm^{-1}) | τ (ps) | ν (cm^{-1}) | τ (ps) | ν (cm^{-1}) | τ (ps) | ν (cm^{-1}) | τ (ps) | ν (cm^{-1}) | τ (ps) | ν (cm^{-1}) | |
| 542 | 1.2 | 546 | 0.9 | 541 | 1.6 | 542 | 1.0 | 539 | 1.1 | 529 | breathing |
| 1255 | 0.3 | 1267 | 0.5 | 1246 | * 0.04 | 1261 | 0.3 | 1254 | * 0.02 | 1254 | $\delta_{\text{C-C}} + \delta_{\text{C-H}}$ |
| 1306 | 0.6 | 1298 | 0.4 | 1308 | 0.3 | 1322 | 0.3 | 1282 | 0.2 | 1283 | breathing + $\delta_{\text{C-H}}$ |
| - | - | 1432 | 1.7 | - | - | - | - | - | - | 1419 | $\nu_{\text{C-C}} + \delta_{\text{C-H}}$ |
| 1601 | 1.3 | 1607 | 1.3 | 1617 | 1.5 | 1594 | 0.5 | 1586 | 0.8 | 1551 / 1574 | $\nu_{\text{C-C}} + \delta_{\text{C-H}}$ / breathing + $\delta_{\text{C-H}}$ |

Table 2: Frequencies ν , damping times τ , and assignment of the signal oscillations observed in measurements on the dyes S-19 and S-5. For details see text.

To determine the damping times in addition to the frequencies of the oscillatory contributions we fitted multiple, exponentially decaying cosine functions to the time resolved data after subtracting the exponential contributions. Table 2 lists the values for the frequencies ν and decay times τ as they result from fits to the oscillatory signal contributions measured for S-19 and S-5 in the integral and the dispersed arrangement at different probe wavelengths. Table 2 shows also the calculated frequencies and the character of the modes. The calculated frequencies coincide with the measured values with an accuracy of better than 3 % indicating that the assignment is very reliable. The assignment of two modes to the broad structure observed between 1250 cm^{-1} and 1300 cm^{-1} in the Fourier spectra (see Fig. 8) is supported by the observation of a double peak at 1290 cm^{-1} and 1300 cm^{-1} in the resonance Raman spectrum of thin films made from the similar compound *N,N'*-dimethyl 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide (MePTCDI) [Sal04]. The dominant contributions in the excitation spectrum of MePTCDI in helium nanodroplets [Wew05] correspond in the frequency region below 1500 cm^{-1} very well with the coherently excited modes of S-

19 and S-5. At higher frequencies the comparison is ambiguous due to the large number of combination tones contributing to the excitation spectrum.

The fitting procedure extracts from the various experiments with S-19 and S-5 similar damping times for the different oscillatory signal components. The damping times reflect the dephasing of the coherent wavepacket motion in different modes. For the breathing mode at 542 cm^{-1} we derive a damping time of $(1.2 \pm 0.4) \text{ ps}$ and for the high frequency mode around 1600 cm^{-1} a damping time of $(1.1 \pm 0.6) \text{ ps}$. The fitting of the modes around 1250 cm^{-1} and 1300 cm^{-1} yields shorter damping times of $(0.4 \pm 0.1) \text{ ps}$ and $(0.4 \pm 0.2) \text{ ps}$, respectively. In this region the calculated Raman spectrum contains many lines lying closely together. The fitting procedure yields stable results assuming two peaks which are fairly broad in the frequency domain and thus modeled as short-living oscillatory components. Assuming more than two oscillatory components leads to instability of the fitting procedure and no converging results are obtained. In the case of the dispersed measurements at the detection wavelength 568 nm the fitting procedure reveals an unrealistic short damping time for the oscillations

around 1250 cm^{-1} (marked with an asterisk in Tab. 2). This feature is not related to the wavepacket motion of the molecule. The Fourier transforms of the measurements show a smoothly varying background. The background has to be taken into account to obtain a stable solution for the mode at 1300 cm^{-1} . This is achieved by the extremely fast damped oscillation around 1250 cm^{-1} .

For these reasons we concentrate on the results for the lowest and highest frequency modes. The dephasing times of 1.2 ps for the 542 cm^{-1} mode and 1.1 ps for the 1600 cm^{-1} mode are very close to the depopulation time of 1.1 ps obtained from the first set of experiments. From Eq. 3 it is calculated that the pure vibrational dephasing occurs with a time of $(2.4 \pm 1)\text{ ps}$. Vibrational redistribution and pure dephasing contribute roughly equally strong to the dephasing of the coherently excited vibrations in the S_1 state of the dye molecules. We conclude that a large number of collisions between the dye molecule and the surrounding solvent molecules disturb only the vibrational phase without redistributing the population between different vibronic levels.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

We have investigated vibrational decoherence and population redistribution in the electronically excited state of the perylene dyes S-19 and S-5 in a chloroform solution. From pump-probe studies we derived a depopulation time of 1.1 ps for vibrationally excited levels using femtosecond pulses with a fairly narrow bandwidth that allow to address specific vibronic levels. Time resolved measurements with extremely short pulses reveal a dephasing time for the vibronic wavepacket motion of $1.1 - 1.2\text{ ps}$. The pure dephasing time has to be $2\text{ ps} - 3\text{ ps}$ and pure dephasing processes contribute to decoherence with a similar strength as redistribution processes. To our knowledge this is the first study that allows to compare directly vibrational redistribution with decoherence in the electronically excited state. We conclude that a high percentage of collisions between the dye and the solvent molecules cause only a dephasing of the wavepacket motion and have a minor effect on the lifetime of vibrationally excited states. Consequently, IR experiments looking at the population of vibrations capture only a part of the interaction between the solvent and the solute. To judge the feasibility of coherent control concepts in solution an analysis of the wavepacket motion by pump-probe spectroscopy is most useful. Our results show that in solution typically a time window of 1 ps exists in which the vibrational coherence in

electronically excited states can be exploited for coherent control applications. The findings indicate also that vibrational redistribution faster than a few hundred femtoseconds exists at most in very specific molecules and is not a common feature of the dynamics in the electronically excited state.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Prof. Heinz Langhals from the Chemistry Department of the University of Munich for the supply with perylene dyes, M. Breuer for the expertise in the application of chirped mirrors, Tobias Schrader for the calculations with Gaussian 98, and the Austrian Spezialforschungsbereich ADLIS for financial support.

REFERENCES

- Ash96 S. H. Ashworth, T. Hasche, M. Woerner, E. Riedle, and T. Elsaesser, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 5761.
- Ass02 J. Assmann, A. Charvat, D. Schwarzer, C. Kappel, K. Luther, and B. Abel, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 5197.
- Ass98 A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, *Science* 282 (1998) 919.
- Bau06 P. Baum, M. Breuer, E. Riedle, and G. Steinmeyer, *Opt. Lett.* 31 (2006) 2220.
- Bra06 M. Braun, C. Sobotta, R. Dürr, H. Pulvermacher, and S. Malkmus, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 9793.
- Cer03 G. Cerullo and S. De Silvestri, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 1.
- Cri96 F. F. Crim, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12725.
- Dav02 J. A. Davies, K. L. Reid, M. Towrie, and P. Matousek, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 9099.
- Dem88 S. Demmig and H. Langhals, *Chem. Ber.* 121 (1988) 225.
- Dol81 D. A. Dolson, C. S. Parmenter, and B. M. Stone, *Chem. Phys. Lett.* 81 (1981) 360.
- For96 J. B. Foresman and Æ. Frisch, "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", 2nd edn., Gaussian Inc. (1996, Pittsburgh, PA).
- Fri98 M. J. Frisch et al., *Gaussian 98, Revision A.7.*
- Gol06 C. Gollup, U. Troppmann, and R. de Vivie-Riedle, *New J. Phys.* 8 (2006) 48.

- Gus97 K. Gustav, M. Leonhardt, and H. Port, *Chem. Monthly* 128 (1997) 105.
- Ham97 P. Hamm, S. M. Ohline, and W. Zinth, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 519.
- Har00 I. Hartl and W. Zinth, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4218.
- Hen64 J. R. Henderson, M. Muramoto, and R. A. Willett, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 580.
- Joo93 T. Joo and A. C. Albrecht, *Chem. Phys.* 173 (1993) 17.
- Kle95 M. Klessinger and J. Michl, "Excited States and Photochemistry of Organic Molecules", VCH Publishers (1995, New York), pp 310.
- Koz04 V. Kozich, J. Dreyer, and W. Werncke, *Chem. Phys. Lett.* 399 (2004) 484.
- Kum01 A. T. N. Kumar, F. Rosca, A. Widom, and P. M. Champion, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 701.
- Lan05 H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* 88 (2005) 1309.
- Lan95 H. Langhals, *Heterocycles* 40 (1995) 477.
- Lau78 A. Laubereau and W. Kaiser, *Rev. Mod. Phys.* 50 (1978) 607.
- Loc03a S. Lochbrunner, A. J. Wurzer, and E. Riedle, *J. Phys. Chem. A* 107, 10580 (2003).
- Loc03b S. Lochbrunner and E. Riedle, *Recent Res. Devel. Chem. Physics* 4 (2003) 31.
- Man95 J. Mante, L. Wöste; Eds, "Femtosecond Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft mbH (1995, Weinheim).
- Mar54 H. J. Marrinan and N. Sheppard, *J. Opt. Soc. Am.* 44 (1954) 815.
- McC02 D. W. McCamant, J. E. Kim, and R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 6030.
- Nes96 D. J. Nesbitt and R. W. Field, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12735.
- Owr94 J. C. Owrtsky, D. Raftery, and R. M. Hochstrasser, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 45 (1994) 519.
- Phi93 D. L. Phillips, J.-M. Rodier, and A. B. Myers, *Chem. Phys.* 175 (1993) 1.
- Pol90 W. T. Pollard, S.-Y. Lee, and R. A. Mathies, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4012.
- Rie00 E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Spörlein, and W. Zinth, *Appl. Phys. B* 71 (2000) 457.
- Rin03 M. Rini, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, and T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* 374 (2003) 13.
- Sal03 G. Salvan, *Metal/Organic/Inorganic Semiconductor Heterostructures Characterized by Vibrational Spectroscopy*, PhD Thesis, T. U. Dresden, 2003.
- Sal04 G. Salvan, S. Silaghi, B. Paez, T. U. Kampen, and D. R. T. Zahn, *Appl. Surf. Sci.* 234 (2004) 178.
- Sch04 T. Schrader, A. Sieg, F. Koller, W. Schreier, Q. An, W. Zinth, and P. Gilch, *Chem. Phys. Lett.* 392 (2004) 358.
- See97 M. Seel, S. Engleitner, and W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* 275 (1997) 363.
- Smi95 J. M. Smith, X. Zhang, and J. L. Knee, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1768.
- Ste01 J. Stenger, D. Madsen, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, P. Hamm, and T. Elsaesser, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 2929.
- Ste03 G. Steinmeyer, *Opt. Express* 11 (2003) 2385.
- Tak00 S. Takeuchi and T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 430.
- Voe95 P. Vöhringer, R. A. Westervelt, T.-S. Yang, D. C. Arnett, M. J. Feldstein, and N. F. Scherer, *J. Raman Spectrosc.* 26 (1995) 535.
- Wew05 M. Wewer and F. Stienkemeier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 1171.
- Wol97 B. Wolfseder, L. Seidner, G. Stock, and W. Domcke, *Chem. Phys.* 217 (1997) 275.
- Wue04 F. Würthner, *Chem. Commun.* 14 (2004) 1564.
- Yoo04 H. S. Yoo, M. J. DeWitt, and B. H. Pate, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 1348.

6 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist auf der einen Seite die Untersuchung ultraschneller molekularer Prozesse wie Energie-, Elektrontransfer und Wellenpaketsbewegung, auf der anderen Seite die Anpassung und Neukonzeption der hierfür benötigten experimentellen Methoden. Abstimmbar durch optisch parametrische Verstärkung gewonnene Lichtimpulse liefern die Basis aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente, da sie sowohl einen breiten spektralen Bereich zugänglich machen, als auch höchste zeitliche Auflösung garantieren. Je nach Fragestellung liefert zum Beispiel die dispersionskorrigierte transiente Abfrage mit Weißlicht einen guten Überblick über die zeitliche Änderung aller zur Moleküldynamik beitragenden spektralen Anteile, während präzise auf einzelne Molekülbanden abgestimmte dispersionskompensierte Impulse eine Femtosekunden-Zeitauflösung ermöglichen. Die Messung ultraschneller Dynamik wie z.B. der Wellenpaketsbewegung erfordert hingegen ultrabreitbandig verstärkte abstimmbare Impulse, die mit Hilfe von geschirpten Spiegeln bis knapp an ihre Bandbreitenbegrenzung von weniger als 10 fs Dauer komprimiert werden.

Die zeitliche Auflösung im Experiment wird aufgrund von Dispersion in den optischen Komponenten und in der Probenlösung verschlechtert. Um diesen zerstörenden Einfluss, der im UV besonders gravierend ist, möglichst zu minimieren ist es wichtig, die Fehlanpassung der Gruppengeschwindigkeit (GVM) von Lichtimpulsen unterschiedlicher Wellenlänge zu quantifizieren. Die in der Literatur vorhandenen extrapolierten Daten zur Dispersion im UV-Bereich sind häufig stark unterschätzt und führen deshalb zu großen Fehlern. In einer Messanordnung analog zu einem Anreg-Abfrage-Experiment wurde hierfür erstmals mittels Kreuzkorrelation die zeitliche Verzögerung zwischen einem abstimmbaren fs-Impuls einer wohldefinierten Zentralwellenlänge und einem ebenso wohldefinierten Referenzimpuls bestimmt, die aufgrund der Dispersion in einem Medium zustande kommt. Auf diese Weise wurde die GVM von elf verschiedenen Lösungsmitteln im Bereich zwischen 230 und 640 nm systematisch vermessen und mit Hilfe von Sellmeier- und Cauchy-Formeln parametrisiert, so dass daraus der wellenlängenabhängige Brechungsindex bekannt wird. Dabei beträgt die gemessene GVM bis zu mehr als 1300 fs/mm zwischen UV-Impulsen und roten Impulsen.

In spektroskopischen Untersuchungen verfälscht die Akkumulation langlebiger photochemischer Produkte lichtempfindlicher Substanzen aufgrund von Zersetzung die gemessene Reaktionsdynamik. Um dies zu vermeiden, dürfen die molekularen Proben nur schwachen Lichtintensitäten ausgesetzt werden, was jedoch ein schwaches Messsignal impliziert. Um dennoch ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, werden Messungen viele Male wiederholt und liefern durch Mittelung eine verlässliche Grundlage zur theoretischen Modellierung. Die Messdauer und damit auch das Risiko der Akkumulation apparativ bedingter Fehler kann deutlich reduziert werden, indem die Repetitionsrate des Experiments von 1 kHz auf bis zu 250 kHz erhöht wird. Die Anpassung eines nichtkoll-

6 Zusammenfassung

near gepumpten optischen parametrischen Verstärkers (NOPA) auf ein hochrepetitives System mit Impulsen bei 800 nm und 50 fs Dauer wurden nun auch erstmals erfolgreich auf ein System mit 150 fs langen Impulsen optimiert, welches abstimmbare fs-Impulse mit einer Energie von bis zu 500 nJ im sichtbaren Bereich generiert.

Ein völlig neues Konzept liefert das bei einer Pumpwellenlänge von 1035 nm und mit einer Wiederholrate von bis zu 2 MHz betriebene Verstärkersystem. Es ermöglicht den Zugang zu ultrakurzen breitbandig abstimmbaren Impulsen zwischen 620 und 970 nm, wo der bei 800 nm gepumpte NOPA eine Lücke aufweist. Bei einer Energie der Ausgangsimpulse von einigen hundert Nanojoule können durch geeignete Frequenzkonversion Impulse im Bereich zwischen 200 und 485 nm erzeugt werden.

Für die Konzeption neuartiger organischer optoelektronischer Bauelemente wie zum Beispiel molekularer Schalter oder organischer Halbleiterelemente für Dioden und Solarzellen ist es essenziell, die Energie- und Ladungstransferdynamik auf molekularer Ebene zu verstehen. Bei den hierfür zum Einsatz kommenden Chromophoren gilt es, das Zusammenspiel der unterschiedlichen chemisch gebundenen Molekülbausteine unter Einwirkung von Licht zu entschlüsseln, um durch gezielte Substitution die Moleküle zu funktionalisieren. Der zu diesem Zweck erstmals zeitaufgelöst untersuchte photoinduzierte Ladungstransfer zwischen einer Naphthalineinheit und einer direkt über ein Schwefelatom gebundenen Donorgruppe ist innerhalb weniger Pikosekunden vollständig reversibel und führt zu einer Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer aus dem Naphthalinchromophor von 41 auf 1.2 ps. Für den Mechanismus der Fluoreszenzlöschung wird Pauli-Blockade vorgeschlagen, bei der das durch optische Anregung generierte Loch auf dem Chromophor von einem Elektron aus dem Substituenten aufgefüllt wird und der Fluoreszenzkanal dadurch blockiert wird. Die komplexe Dynamik der transienten Spektren deutet auf einen Transferprozess hin, der mit einer asymmetrischen Konformationsänderung des Moleküls mit 1.2 bzw. 6.4 ps verbunden ist.

Für die Untersuchung von Ladungstransfer in einem anderen Substitutionsschema wurden terminal an der Imidgruppe substituierte Perylenderivate zeitaufgelöst spektroskopiert, deren 4 ns lange Fluoreszenzlebensdauer auf 1 ps verkürzt wird. Die Ursache dieser hoch-effizienten Fluoreszenzlöschung wird durch einen Ladungstransfer zwischen einer terminal gebundenen Aminogruppe und dem Perylenchromophor erklärt, der auch hier zu einer Pauli-Blockade führt. Das Molekül kehrt nach Ablauf der Photoreaktion wieder in seinen Grundzustand zurück, wodurch ein geschlossener Kreislauf für den Ladungstransport beschrieben wird. Die photostabilen und effizienten Transfereigenschaften machen sowohl die Perylenderivate als auch die Naphthalinderivate zu vielversprechenden Kandidaten für die Anwendung in der organischen Optoelektronik.

Aufgrund der langen Lebensdauer des S_1 -Zustands der Perylenfarbstoffe ist es erstmals gelungen, die Dynamik der Schwingungsumverteilung mit der Wellenpaketsbewegung im elektronisch angeregten Zustand desselben Moleküls in Lösung zu vergleichen. Durch

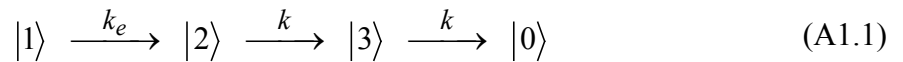
selektive Anregung und Abfrage der einzelnen spektral gut getrennten vibronischen Übergänge mit Hilfe geeignet abgestimmter Lichtimpulse wurde die Populationslebensdauer der einzelnen Schwingungsniveaus zu 1 ps bestimmt. Mit ultrabreitbandig abgestimmten Lichtimpulsen hingegen wurde eine kohärente Anregung mehrerer vibronischer Zustände erzeugt und eine Abklingzeit der so präparierten Wellenpaketsoszillation von 1.1 bis 1.2 ps gemessen. Mit der Information über den Zerfall von Population und Kohärenz lässt sich nun der Beitrag der reinen Dephasierung des Wellenpakets zu 2.4 bis 3 ps angeben. Sie liegt somit in derselben Größenordnung wie die Depopulation und trägt ähnlich stark zur Wellenpaketsdephasierung bei.

Im Rahmen dieser Dissertationsarbeit wurde erstmals durch geeignete Modifikation des jeweiligen Versuchsaufbaus die volle Bandbreite unterschiedlicher experimenteller Möglichkeiten genutzt, um gezielt und effizient Erkenntnisse über dynamische Prozesse in Molekülen in Lösung zu gewinnen. Daraus konnten anwendungsorientierte Aussagen über die Konzeption funktionalisierter Moleküle getroffen werden. Auf hochrepetitive Pump-laser adaptierte sowie für neue Pumpwellenlängen entwickelte Quellen ultrakurzer abstimmbarer Impulse im Sichtbaren und im UV ermöglichen in Zukunft eine erhöhte Messempfindlichkeit sowie einen erweiterten Messbereich der spektroskopischen Apparatur.

7 Anhang

A 1. Ratenmodell mit vier Zuständen und zwei gleichem Zerfallsraten

Für die Modellierung der Daten in Kapitel 4.1 wurde eine Funktion verwendet, die auf dem folgenden Zerfallsschema mit zwei gleichem Raten basiert:



Mit einer Population n_i für den Zustand $|i\rangle$ lauten die zugehörigen Ratengleichungen für dieses System:

$$\text{I.} \quad \frac{dn_1}{dt} = -k_e \cdot n_1 \quad (\text{A1.2})$$

$$\text{II.} \quad \frac{dn_2}{dt} = k_e \cdot n_1 - k \cdot n_2 \quad (\text{A1.3})$$

$$\text{III.} \quad \frac{dn_3}{dt} = k \cdot n_2 - k \cdot n_3 \quad (\text{A1.4})$$

$$\text{IV.} \quad \frac{dn_0}{dt} = k \cdot n_3 \quad (\text{A1.5})$$

Unter der Annahme, dass ein Anregungsimpuls zum Zeitpunkt $t = 0$ einen Teil n_1^0 der Population aus $|0\rangle$ nach $|1\rangle$ transferiert, ergeben sich folgende Randbedingungen:

$$n_1(t = 0^+) = n_1^0 \quad (\text{A1.6})$$

$$n_2(t = 0^+) = 0 \quad (\text{A1.7})$$

$$n_3(t = 0^+) = 0 \quad (\text{A1.8})$$

$$n_0(t = 0^+) = 1 - n_1^0 \quad (\text{A1.9})$$

Die Lösung der Differentialgleichung (DGL) I. ist eine einfache Exponentialfunktion:

$$n_1(t) = n_1^0 \cdot e^{-k_e t} \quad (\text{A1.10})$$

7 Anhang

Der Lösungsansatz für die DGL II (A1.3) besteht aus einem doppelt exponentiellen Abfall:

$$n_2(t) = A \cdot e^{-k_e t} + B \cdot e^{-kt} \quad (\text{A1.11})$$

Mit A1.13 und A1.11 erhält man die Gleichung

$$-k_e A \cdot e^{-k_e t} - kB \cdot e^{-kt} = k_e n_1^0 \cdot e^{-k_e t} - kA \cdot e^{-k_e t} - kB \cdot e^{-kt} \quad (\text{A1.12})$$

Durch Koeffizientenvergleich und unter Berücksichtigung der Randbedingung bei $t = 0^+$ erhält man für die Vorfaktoren der Exponentialfunktionen

$$A = \frac{n_1^0 k_e}{k - k_e} \quad \text{und} \quad B = -A = -\frac{n_1^0 k_e}{k - k_e}, \quad (\text{A1.13})$$

so dass damit für n_2 resultiert:

$$n_2(t) = \frac{n_1^0 k_e}{k - k_e} \cdot e^{-k_e t} - \frac{n_1^0 k_e}{k - k_e} \cdot e^{-kt} \quad (\text{A1.14})$$

Aufgrund der gleichen Rate in A1.1 enthält der Lösungsansatz für die DGL III (A1.4) eine mit der Zeitvariablen t multiplizierte Exponentialfunktion:

$$n_3(t) = C \cdot e^{-k_e t} + D \cdot e^{-kt} + E \cdot t \cdot e^{-kt}, \quad (\text{A1.15})$$

mit der Ableitung

$$\frac{dn_3}{dt} = -k_e C \cdot e^{-k_e t} - kD \cdot e^{-kt} - kEt \cdot e^{-kt} + Ee^{-kt}. \quad (\text{A1.16})$$

Analog erhält man mit DGL III. und dem Lösungsansatz für n_3 folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} -k_e C \cdot e^{-k_e t} - kD \cdot e^{-kt} - kEt \cdot e^{-kt} + Ee^{-kt} \\ = k \frac{k_e n_1^0}{k - k_e} (e^{-k_e t} - e^{-kt}) - k (C \cdot e^{-k_e t} + D \cdot e^{-kt} + E \cdot t \cdot e^{-kt}) \end{aligned} \quad (\text{A1.17})$$

Der Koeffizientenvergleich und die Berücksichtigung der Randbedingung ergeben

$$C = \frac{kk_e n_1^0}{(k - k_e)^2}, \quad E = -\frac{kk_e n_1^0}{k - k_e} \quad \text{und} \quad D = -C = -\frac{kk_e n_1^0}{(k - k_e)^2}. \quad (\text{A1.18})$$

Für n_3 erhält man somit

$$n_3(t) = \frac{kk_e n_1^0}{(k - k_e)^2} \cdot e^{-k_e t} - \frac{kk_e n_1^0}{(k - k_e)^2} \cdot e^{-kt} - \frac{kk_e n_1^0}{k - k_e} \cdot t \cdot e^{-kt}. \quad (\text{A1.19})$$

Mit der Bedingung für die Teilchenerhaltung

$$n_0(t) = 1 - n_1(t) - n_2(t) - n_3(t) \quad (\text{A1.20})$$

resultiert für n_0 der Ausdruck

$$n_0(t) = 1 - \frac{n_1^0 k^2}{(k - k_e)^2} \cdot e^{-k_e t} + \frac{n_1^0 (2kk_e - k_e^2)}{(k - k_e)^2} \cdot e^{-kt} + \frac{n_1^0 kk_e}{k - k_e} \cdot t \cdot e^{-kt} \quad (\text{A1.21})$$

Das hinter der Probe detektierte Gesamtsignal $s(\lambda, t)$ ist sowohl wellenlängen- als auch zeitabhängig. Es setzt sich zusammen aus den zeitabhängigen Populationen $n_i(t)$ aller im dynamischen Prozess involvierten Zustände $|i\rangle$, die jeweils mit dem zugehörigen wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_i(\lambda)$ multipliziert werden. $\varepsilon_0(\lambda)$, der Extinktionskoeffizient des Grundzustands, entspricht dem stationären Absorptionsspektrum.

Im Prinzip können die $\varepsilon_i(\lambda)$ auch zeitabhängig sein, was zu einer spektralen Verschiebung der einzelnen Zustandsbanden mit der Zeit führen würde, so wie es häufig bei Solvation durch ein polares Lösungsmittel der Fall ist. Da dies jedoch im Experiment nicht beobachtet wurde, wird hier die Annahme der zeitlich konstanten Extinktionskoeffizienten getroffen. Der allgemeine Ausdruck für das Gesamtsignal lautet somit

$$s(\lambda, t) = \varepsilon_0(\lambda) \cdot n_0(t) + \varepsilon_1(\lambda) \cdot n_1(t) + \varepsilon_2(\lambda) \cdot n_2(t) + \varepsilon_3(\lambda) \cdot n_3(t). \quad (\text{A1.22})$$

Setzt man nun die aus der Lösung des Differentialgleichungssystems erhaltenen Zustandspopulationen ein, erhält man eine Funktion, die alle drei Zerfallsanteile enthält. Diese sind gewichtet mit den zugehörigen Amplituden:

$$s(\lambda, t) = \varepsilon_0 + A_e \cdot e^{-k_e t} + A_k \cdot e^{-kt} + A_{k,t} \cdot t \cdot e^{-kt} \quad (\text{A1.23})$$

Die Amplituden erhält man durch Gruppieren der einzelnen Summanden:

$$A_e = n_1^0 \cdot \left[-\varepsilon_0 \frac{k^2}{(k - k_e)^2} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \frac{k_e}{k - k_e} + \varepsilon_3 \frac{kk_e}{(k - k_e)^2} \right] \quad (\text{A1.24})$$

$$A_k = n_1^0 \cdot \left[\varepsilon_0 \frac{2kk_e - k_e^2}{(k - k_e)^2} - \varepsilon_2 \frac{k_e}{k - k_e} - \varepsilon_3 \frac{kk_e}{(k - k_e)^2} \right] \quad (\text{A1.25})$$

$$A_{k,t} = n_1^0 \cdot \left[\frac{k k_e}{k - k_e} \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_3) \right]. \quad (\text{A1.26})$$

Für einen quantitativen Vergleich der aus der Datenmodellierung erhaltenen Vorfaktoren ist in der Modellierungsfunktion statt $A_{k,t}$ die dimensionslose Amplitude

$A_{k,t}^{fit} = A_{k,t} / k = A_{k,t} \cdot \tau_{kk}$ enthalten.

A 2. Übergangswahrscheinlichkeit und Franck-Condon-Faktoren

In Kapitel 5 aufgestellte Gleichung für die Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} zwischen zwei Schwingungsniveaus im elektronisch angeregten und im Grundzustand errechnet sich nach der ersten Ordnung einer Störung V zum Gesamt-Hamiltonian $H = H_0 + V$ [104, 144]:

$$P_{if} = \left| \langle \Psi_i(q, Q) | V(q, Q) | \Psi_f(q, Q) \rangle \right|^2. \quad (\text{A2.1})$$

Ψ_i und Ψ_f sind jeweils die Gesamtwellenfunktionen, die den Anfangs- und den Endzustand $|i\rangle$ und $|f\rangle$ beschreiben. q und Q sind jeweils die Elektronen- bzw. die Kernkoordinaten. Mit der Born-Oppenheimer-Näherung [107, 144], die die langsame Bewegung der schweren Kerne von den schnellen leichten Elektronen absepariert, lässt sich die Gesamtwellenfunktion aufspalten in einen elektronischen Anteil ψ und einen vibratorischen Anteil φ :

$$\Psi \approx \psi(q, Q) \cdot \varphi(Q). \quad (\text{A2.2})$$

Dabei hängt die Schwingungswellenfunktion nur von der Kernkoordinate ab. Somit lautet der Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_{if} \approx \left| \langle \psi_i(q, Q) \varphi_i^{vi}(Q) | V(q, Q) | \psi_f(q, Q) \varphi_f^{vf}(Q) \rangle \right|^2. \quad (\text{A2.3})$$

Mit einer weiteren Aufspaltung der Störung V in einen elektronischen und einen nuklearen Anteil

$$V(q, Q) = V^{el}(q, Q) + V^{nu}(q, Q) \quad (\text{A2.4})$$

setzt sich P_{if} zusammen aus (im Folgenden werden die Koordinaten aus Gründen der Darstellbarkeit nicht mitgeschrieben)

$$P_{if} \propto \left| \langle \varphi_i^{vi} | \langle \psi_i | V^{el} | \psi_f \rangle | \varphi_f^{vf} \rangle + \langle \varphi_i^{vi} | \langle \psi_i | V^{nu} | \psi_f \rangle | \varphi_f^{vf} \rangle \right|^2 \quad (\text{A2.5})$$

Der zweite Summand lässt sich umstellen zu

$$\left| \langle \varphi_i^{vi} | V^{nu} | \langle \psi_i | \psi_f \rangle | \varphi_f^{vf} \rangle \right|^2 \quad (\text{A2.6})$$

und verschwindet aufgrund der Orthogonalität der Elektronenwellenfunktionen. Im ersten Summanden wird die Integration über die Elektronenkoordinaten ausgeführt und es bleibt der Ausdruck

$$P_{if} \propto \left| \left\langle \varphi_i^{vi}(Q) \left| V_{if}^{el}(Q) \right| \varphi_f^{vf}(Q) \right\rangle \right|^2 \quad (\text{A2.7})$$

mit

$$V_{if}^{el}(Q) = \langle \psi_i(q, Q) | V^{el}(q, Q) | \psi_f(q, Q) \rangle \quad (\text{A2.8})$$

Mit der Annahme, dass V_{if}^{el} sich nur sehr wenig mit Q ändert, kann man es als konstanten Faktor vor das Integral ziehen, ausgewertet an einer Stelle \tilde{Q} , dem Mittelwert aller wesentlich zum Überlappintegral beitragenden Kernkoordinaten:

$$P_{if} \propto \left| V_{if}^{el}(\tilde{Q}) \right|^2 \cdot \left| \left\langle \varphi_i^{vi}(Q) \left| \varphi_f^{vf}(Q) \right\rangle \right|^2 \quad (\text{A2.9})$$

Der letztere Term in der Multiplikation heißt Franck-Condon-Faktor FC_{if} . Der elektronische Störungs-Hamiltonian wird durch die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld \vec{E} verursacht, so dass der Ausdruck für das elektronische Übergangsdipolmoment $\hat{\mu}_{if}$ verwendet werden kann

$$V_{if}^{el} = \langle \psi_i | \vec{E} \hat{\mu}_{if}^{el} | \psi_f \rangle \quad (\text{A2.10})$$

und die Übergangswahrscheinlichkeit als

$$P_{if} \propto \left| \vec{E} \hat{\mu}_{if} \right|^2 \cdot FC_{if} \quad (\text{A2.11})$$

dargestellt werden kann.

A 3. Beschreibung eines Wellenpakets im elektronisch angeregten Zustand

In Kapitel 5 sowie im einzureichenden Manuskript für die Veröffentlichung [V] wird ein Wellenpaket im elektronisch angeregten Zustand besprochen, das Oszillationen des detektierten Signals der stimulierten Emission hervorruft. Im folgenden wird eine mathematische Beschreibung des Wellenpakets und des Signals gegeben. Die beiden Gesamtwellenfunktionen im Grund- und im angeregten Zustand lauten jeweils

$$\Psi_g = \psi_{S_0} \cdot \varphi_g \quad \text{und} \quad \Psi_e = \psi_{S_1} \cdot \varphi_e, \quad (\text{A3.1})$$

mit den elektronischen Anteilen ψ_{S_0} bzw. ψ_{S_1} für S_0 bzw. S_1 sowie den zugehörigen Schwingungsanteilen φ_g bzw. φ_e . Im S_0 sei nur die Grundschiwingung angeregt, im S_1 hingegen wird ein Wellenpaket aus der Grund und der ersten Oberschiwingung präpariert, so dass die jeweiligen Schwingungswellenfunktionen folgende Form haben:

$$\varphi_g = \chi_g \cdot e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t} \quad \text{und} \quad \varphi_e = \left[c_0 \cdot \chi_0 + c_1 \cdot \chi_1 \cdot e^{-i\omega t} \right] \cdot e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t} \quad (\text{A3.2})$$

Dabei sind die χ_n die jeweiligen Eigenfunktionen, c_0 und c_1 die komplexen Besetzungsamplituden der Schwingungszustände, und $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$ die Energien der Schwingungszustände mit der Quantenzahl n . Es wird die vereinfachende Annahme gemacht, dass sich die Schwingungsfrequenzen im S_0 und S_1 nicht ändern. Das Übergangsmatrixelement, das die Superposition der vibronischen Übergänge beschreibt, lautet:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_g | \hat{\mu} | \Psi_e \rangle &= \left\langle \psi_{S_0} \chi_g e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t} \left| \hat{\mu} \right| \psi_{S_1} \left[c_0 \chi_0 + c_1 \chi_1 e^{-i\omega t} \right] e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t} \right\rangle \\ &= \langle \psi_{S_0} | \hat{\mu} | \psi_{S_1} \rangle \cdot \left\langle \chi_g e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t} \left| \left[c_0 \chi_0 + c_1 \chi_1 e^{-i\omega t} \right] e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t} \right. \right\rangle \quad (\text{A3.3}) \\ &= \mu_{01} \cdot \left[c_0^* \langle \chi_g | \chi_0 \rangle + c_1^* e^{i\omega t} \langle \chi_g | \chi_1 \rangle \right] \\ &= \mu_{01} \cdot \left[c_0^* \sqrt{FC_{g0}} + c_1^* e^{i\omega t} \sqrt{FC_{g1}} \right] \end{aligned}$$

Hierbei wurden die Beziehungen für die Franck-Condon-Faktoren aus Anhang A 2. verwendet. $\hat{\mu}$ ist der Dipoloperator und μ_{01} das entsprechende elektronische Übergangsmat-

7 Anhang

rixelement für den Übergang von S_0 nach S_1 . Das detektierte Signal der stimulierten Emission ist proportional zum Quadrat des gesamten Übergangsmatrixelements:

$$\begin{aligned} sig &\propto \left| \langle \Psi_g | \hat{\mu} | \Psi_e \rangle \right|^2 \\ &= |\mu_{01}|^2 \cdot \left| c_0^* \sqrt{FC_{g0}} + c_1^* e^{i\omega t} \sqrt{FC_{g1}} \right|^2 \\ &= |\mu_{01}|^2 \cdot \left[|c_0|^2 FC_{g0} + |c_1|^2 FC_{g1} + 2 \operatorname{Re} \left(c_0 c_1^* e^{i\omega t} \right) \sqrt{FC_{g0}} \sqrt{FC_{g1}} \right] \end{aligned} \quad (\text{A3.4})$$

Die Signalstärke hängt also unter anderem auch von den FC-Faktoren der einzelnen vibronischen Übergänge ab und hat zusätzlich einen oszillatorischen Term mit der Frequenz ω , welche die Schwingungsfrequenz ist.

Literatur

- I I. Z. Kozma, P. Krok, E. Riedle: Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet; *J. Opt. Soc. Am. B* 22 (2005) 1479.
- II C. Schriever, S. Lochbrunner, P. Krok, E. Riedle: Tunable pulses from below 300 to 970 nm with durations down to 14 fs based on a 2 MHz Yb-doped fiber system; *Opt. Lett.* 33 (2008) 192.
- III P. Krok, S. Lochbrunner, A. Błaszczuk, C. von Hänisch, M. Mayor, E. Riedle, I. Pugliesi: Excited state dynamics in core substituted naphthalene bisimides (NBI): an important aspect in the design of NBI based optoelectronic switches; *J. Phys. Chem. A* (2008), submitted.
- IV P. Krok, I. Z. Kozma, S. Lochbrunner, H. Langhals, R. de Vivie-Riedle, E. Riedle: Ultrafast emission quenching in a perylene bisimide chromophore by electron transfer from its substituent; Manuskript vorbereitet zur Einreichung an *J. Phys. Chem. A*.
- V P. Krok, I. Z. Kozma, S. Lochbrunner, E. Riedle: Population and coherence dynamics of vibrationally excited states in perylene dyes in solution; Manuskript vorbereitet zur Einreichung an *J. Chem. Phys.*
- 1 V. I. Klimov, D. W. McBranch: Femtosecond high-sensitivity, chirp-free transient absorption spectroscopy using kilohertz lasers. *Opt. Lett.* 23 (1998) 277.
- 2 M. Schlosser, S. Lochbrunner: Exciton migration by ultrafast Förster transfer in highly doped matrixes; *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6001.
- 3 S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, N. P. Ernsting: Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing; *Phys. Rev. A* 59 (1999) 2369.
- 4 M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski: Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy; *Appl. Phys. B* 74 (2002) 19.
- 5 T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle: Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter; *Opt. Lett.* 22 (1997) 1494.
- 6 E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth: Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR; *Appl. Phys. B* 71 (2000) 457.
- 7 J. Piel, M. Beutter, E. Riedle: 20–50-fs pulses tunable across the near infrared from a blue-pumped noncollinear parametric amplifier; *Opt Lett.* 25 (2000) 180.
- 8 G. Cerullo, S. De Silvestri: Ultrafast optical parametric amplifiers; *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 1.

- 9 T. Kobayashi, A. Shirakawa: Tunable visible and near-infrared pulse generator in a 5 fs regime; *Appl. Phys. B* 70 (2000) S239.
- 10 P. Tzankov, I. Buchvarov, T. Fiebig: Broadband optical parametric amplification in the near UV–VIS; *Opt. Commun.* 203 (2002) 107.
- 11 C. Manzoni, D. Polli, G. Cerullo: Two-color pump-probe system broadly tunable over the visible and the near infrared with sub-30 fs temporal resolution; *Rev. Sci. Instrum.* 77 (2006) 023103.
- 12 A. Baltuska, T. Kobayashi: Adaptive shaping of two-cycle visible pulses using a flexible mirror; *Appl. Phys. B* 75 (2002) 427.
- 13 P. Baum, M. Breuer, E. Riedle, G. Steinmeyer: Brewster-angled chirped mirrors for broadband pulse compression without dispersion oscillations; *Opt. Lett.* 31 (2006) 2220.
- 14 R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker, C. V. Shank: Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation; *Opt. Lett.* 12 (1987) 483.
- 15 P. Baum, L. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, E. Riedle: Real-time characterization and optimal phase control of tunable visible pulses with a flexible compressor; *Appl. Phys. B* 74 (2002) S219.
- 16 P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle: Generation of tunable 7-fs ultraviolet pulses: achromatic phase matching and chirp management; *Appl. Phys. B* 79 (2004) 1027.
- 17 G. Steinmeyer: Brewster-angled chirped mirrors for high-fidelity dispersion compensation and bandwidths exceeding one optical octave; *Opt. Expr.* 11 (2003) 2385.
- 18 A. Shirakawa, I. Sakane, M. Takasaka, T. Kobayashi: Sub-5-fs visible pulse generation by pulse-front-matched noncollinear optical parametric amplification; *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2268.
- 19 I. Z. Kozma, P. Baum, U. Schmidhammer, S. Lochbrunner, E. Riedle: Compact autocorrelator for the online measurement of tunable 10 fs-pulses; *Rev. Sci. Instrum.* 75 (2004) 2323.
- 20 P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle: Zero-additional-phase SPIDER: full characterization of visible and sub-20-fs ultraviolet pulses; *Opt. Lett.* 29 (2004) 210.
- 21 P. Baum und E. Riedle: Design and calibration of zero-additional-phase SPIDER; *J. Opt. Soc. Am. B* 22 (2005) 1875.
- 22 A. S. Wyatt, I. A. Walmsley, G. Stibenz, G. Steinmeyer: Sub-10 fs pulse characterization using spatially encoded arrangement for spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction; *Opt. Lett.* 31 (2006) 1914.

-
- 23 L. Gallmann, D. H. Sutter, N. Matuschek, G. Steinmeyer, U. Keller, C. Iaconis, I. A. Walmsley: Characterization of sub-6-fs optical pulses with spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction; *Opt. Lett.* 24 (1999) 1314.
- 24 I. Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle: Widely tunable sub-30 fs ultraviolet pulses by chirped sum frequency mixing; *Opt. Expr.* 11 (2003) 3110.
- 25 W. Demtröder: *Laserspektroskopie*; 5. Auflage, Springer, 2007.
- 26 J. B. Ashcom, R. R. Gattass, C. B. Schaffer, E. Mazur: Numerical aperture dependence of damage and supercontinuum generation from femtosecond laser pulses in bulk fused silica; *J. Opt. Soc. Am. B* 23 (2006) 2317.
- 27 Johannes Piel: Erzeugung und Charakterisierung abstimmbarer ultravioletter 30-fs-Lichtimpulse; Diplomarbeit. Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, LMU München, 1998.
- 28 S. Szatmári, P. Simon, M. Feuerhake: Group-velocity-dispersion-compensated propagation of short pulses in dispersive media; *Opt. Lett.* 21 (1996) 1156.
- 29 J. Hebling: Derivation of the pulse front tilt caused by angular dispersion; *Opt. Quant. Electr.* 28 (1996) 1759.
- 30 Z. Sacks, G. Mourou, R. Danielius: Adjusting pulse-front tilt and pulse duration by use of a single-shot autocorrelator; *Opt. Lett.* 26 (2001) 462.
- 31 S. Akturk, M. Kimmel, P. O'Shea, R. Trebino: Measuring pulse-front tilt in ultrashort pulses using GRENOUILLE; *Opt. Express* 11 (2003) 491.
- 32 T. M. Jedju, L. Rothberg: Tunable femtosecond radiation in the mid-infrared for time-resolved absorption in semiconductors; *Appl. Opt.* 27 (1988) 615.
- 33 M. K. Reed, M. K. Steiner-Shepard, D. K. Negus: Widely tunable femtosecond optical parametric amplifier at 250 kHz with a Ti:sapphire regenerative amplifier; *Opt. Lett.* 19 (1994) 1855.
- 34 V. V. Yakovlev, B. Kohler, K. R. Wilson: Broadly tunable 30-fs pulses produced by optical parametric amplification; *Opt. Lett.* 19 (1994) 2000.
- 35 M. K. Reed, M. K. Steiner-Shepard, M. S. Armas, D. K. Negus: Microjoule-energy ultrafast optical parametric amplifiers; *J. Opt. Soc. Am. B* 12 (1995) 2229.
- 36 L. D. Ziegler, M. Morais, Y. Zhou, S. Constantine, M. K. Reed, M. K. Steiner-Shepard, D. Lommel: Tunable 50-fs Pulse Generation in the 250-310-nm Ultraviolet Range; *IEEE J. Quantum Elec.* 34 (1998) 1758.
- 37 G. M. Gale, M. Cavallari, T. J. Driscoll, F. Hache: Sub-20-fs tunable pulses in the visible from an 82 MHz optical parametric oscillator; *Opt. Lett.* 20 (1995) 1562.
- 38 A. V. Smith: Group-velocity-matched three-wave mixing in birefringent crystals; *Opt. Lett.* 26 (2001) 719.
- 39 J.-C. Diels, W. Rudolph: *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*; Academic Press, 1995.

- 40 J. Piel, E. Riedle, L. Gundlach, R. Ernstorfer, R. Eichberger: Sub-20 fs visible pulses with 750 nJ energy from a 100 kHz noncollinear optical parametric amplifier; *Opt. Lett.* 31 (2006) 1289.
- 41 L. Gundlach, R. Ernstorfer, E. Riedle, R. Eichberger, F. Willig: Femtosecond two-photon photoemission at 150 kHz utilizing two noncollinear optical parametric amplifiers for measuring ultrafast electron dynamics; *Appl. Phys. B* 80 (2005) 727.
- 42 R. W. Boyd: *Nonlinear Optics*, Second Edition, Academic Press, 2003.
- 43 W. Demtröder: *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik*; 4. Auflage, Springer, 2006.
- 44 D. Meschede: *Optik, Licht und Laser*; 2. Auflage, Teubner, 2005.
- 45 C. Homann, C. Schrieber, P. Baum, E. Riedle: Octave wide tunable UV-pumped NOPA: pulses down to 20 fs at MHz repetition rate; submitted to *Optics Express* (2008).
- 46 P. Baum, S. Lochbrunner, J. Piel, and E. Riedle: Phase-coherent generation of tunable visible femtosecond pulses; *Opt. Lett.* 28 (2003) 185.
- 47 P. Baum, E. Riedle, M. Greve, H. R. Telle: Phase-locked ultrashort pulse trains at separate and independently tunable wavelengths; *Opt. Lett.* 30 (2005) 2028.
- 48 P. C. Becker, H. L. Fragnito, J. Y. Bigot, C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, C. V. Shank: Femtosecond Photon Echoes from Molecules in Solution, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 505.
- 49 H. L. Fragnito, J.-Y. Bigot, P. C. Becker, C. V. Shank: Evolution of the vibronic absorption spectrum in a molecule following impulsive excitation with a 6 fs optical pulse, *Chem. Phys. Lett.* 160 (1989) 101.
- 50 S. Malkmus, R. Dürr, C. Sobotta, H. Pulvermacher, W. Zinth, M. Braun: Chirp Dependence of Wave Packet Motion in Oxazine 1, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 10488.
- 51 M. Greve, B. Bodermann, H. R. Telle, P. Baum, E. Riedle: High-contrast chemical imaging with gated heterodyne coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy; *Appl. Phys. B* 81 (2005) 875.
- 52 W. Wohlleben, T. Buckup, J. L. Herek, M. Motzkus: Coherent Control for Spectroscopy and Manipulation of Biological Dynamics, *Chem. Phys. Chem.* 6 (2005) 850.
- 53 J. Hauer, H. Skenderovic, K.-L. Kompa, M. Motzkus: Enhancement of Raman modes by coherent control in *b*-carotene, *Chem. Phys. Lett.* 421 (2006) 523.
- 54 A. Hermann, K. Müllen: From Industrial Colorants to Single Photon Sources and Biolabels: The Fascination and Function of Rylene Dyes; *Chem. Lett.* 35 (2006) 978.

- 55 C. Thalacker, C. Röger, F. Würthner: Synthesis and optical and redox properties of core-substituted naphthalene diimide dyes; *J. Org. Chem.* 71 (2006) 8098.
- 56 H. Langhals, W. Jona: The Identification of Carbonyl Compounds by Fluorescence: A Novel Carbonyl-Derivatizing Reagent; *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 2110.
- 57 S. Rodriguez-Llorente, R. Aroca, J. Duff, J. A. de Saja: Spectroscopic characterization of thin solid films of 1,3 bis(3-chlorobenzylimido perylene) propane; *Thin Solid Films* 317 (1998) 129.
- 58 R. Aroca, U. Guhathakurta-Ghosh, R. O. Loufty, Y. Nagao: Surface-enhanced spectroscopy of Langmuir-Blodgett films of N-octyl,N'-isobutyl-3,4:9,10-perylene-bis(dicarboximide); *Spectrochim. Acta* 46A (1990) 717.
- 59 R. Aroca, A. K. Maiti, Y. Nagao: Spectroscopic characterization and Langmuir-Blodgett monolayers of N,N'-unsymmetrical dialkyl-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide)s; *J. Ram. Spectr.* 24 (1993) 227.
- 60 J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, U. Ring, H. Langals: Aggregation of perylene dyes in lipid vesicles: the effect of optically active substituents, *Spectrochim. Acta A* 52 (1996) 747.
- 61 A. K. Sheridan, A. R. Buckley, A. M. Fox, A. Bacher, D. D. C. Bradley, I. D. W. Samuel: Efficient energy transfer in organic thin films—implications for organic lasers, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 6367.
- 62 L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie: Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics; *Science* 293, 2001, 1119.
- 63 H. Niu, C. Wang, X. Bai, Y. Huang: New perylene polyimides containing p-n diblocks for sensitization in TiO₂ solar cells; *Polym. Adv. Technol.* 15 (2004) 701.
- 64 A. Aviram, M. A. Ratner: Molecular Rectifiers; *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 277.
- 65 H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger: Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 16 (1977) 578.
- 66 H. Yu, Y. Luo, K. Beverly, J. F. Stoddart, H.-R. Tseng, J. R. Heath: The Molecule–Electrode Interface in Single-Molecule Transistors; *Angew. Chemie* 42 (2003) 5706.
- 67 F. Würthner: Kunststoff-Transistoren werden reif für Massenanwendungen in der Mikroelektronik; *Angew. Chem.* 113 (2001) 1069.
- 68 M. J. Ahrens, M. J. Fuller, M. R. Wasielewski: Cyanated Perylene-3,4-dicarboximides and Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide): Facile Chromophoric Oxidants for Organic Photonics and Electronics; *Chem. Mater.* 15 (2003) 2684.

- 69 B. Yoo, T. Jung, D. Basu, A. Dodabalapur, B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks: High-mobility bottom-contact n-channel organic transistors and their use in complementary ring oscillators; *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 082104.
- 70 A. K. Pandey, K.N.N. Unni, J.-M. Nunzi: Pentacene/perylene co-deposited solar cells; *Thin Solid Films* 511 (2006) 529.
- 71 M. Matters, D. M. de Leeuw, M. J. C. M. Vissenberg, C. M. Hart, P. T. Herwig, T. Geuns, C. M. J. Mutsaers, C.J. Drury: Organic field-effect transistors and all-polymer integrated circuits; *Opt. Mater.* 12 (1999) 189.
- 72 F. Chaignon, M. Falkenström, S. Karlsson, E. Blart, F. Odobel, L. Hammarström: Very large acceleration of the photoinduced electron transfer in a Ru(bpy)₃-naphthalene bisimide dyad bridged on the naphthyl core; *Chem. Commun.* (2007) 64.
- 73 F. Würthner, S. Ahmed, C. Thalacker, T. Debaerdemaeker: Core-substituted Naphthalene Bisimides: New Fluorophores with Tunable Emission Wavelength for FRET Studies; *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 4742.
- 74 A. Błaszczyk, M. Fischer, C. von Hänisch, M. Mayor: Synthesis, Structure, and Optical Properties of Terminally Sulfur-Functionalized Core-Substituted Naphthalene-Bisimide Dyes; *Helv. Chim. Acta* 89 (2006) 1986.
- 75 G. P. Wiederrecht, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, M. R. Wasielewski: Ultrafast Photoinduced Electron Transfer in a Chlorophyll-Based Triad: Vibrationally Hot Ion Pair Intermediates and Dynamic Solvent Effects; *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 81.
- 76 H. Levanon, T. Galili, A. Regev, G. P. Wiederrecht, W. A. Svec, M. R. Wasielewski: Determination of the Energy Levels of Radical Pair States in Photosynthetic Models Oriented in Liquid Crystals with Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance; *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6366.
- 77 M. P. Debreczeny, W. A. Svec, E. M. Marsh, M. R. Wasielewski: Femtosecond Optical Control of Charge Shift within Electron Donor-Acceptor Arrays: An Approach to Molecular Switches; *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 8174.
- 78 A. S. Lukas, S. E. Miller, M. R. Wasielewski: Femtosecond Optical Switching of Electron Transport Direction in Branched Donor-Acceptor Arrays; *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 931.
- 79 S. Alpa, S. Erten, C. Karapire, B. Köza, A. O. Doroshenkoc, S. Piçli: Photoinduced energy-electron transfer studies with naphthalene diimides; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 135 (2000) 103.
- 80 D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski: Excited Couplet States of Electrochemically Generated Aromatic Imide and Diimide Radical Anions; *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 6545.

- 81 L. L. Miller, K. R. Mann: p-Dimers and p-Stacks in Solution and in Conducting Polymers; *Acc. Chem. Res.* 29 (1996) 417.
- 82 D. G. Hamilton, M. Montalti, L. Prodi, M. Fontani, P. Zanello, J. K. M. Sanders: Photophysical and Electrochemical Characterisation of the Interactions between Components in Neutral p-Associated [2]Catenanes; *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 608.
- 83 G. Malliaras, R. Friend: An Organic Electronics Primer; *Phys. Today* 58 (2005) 53.
- 84 H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin, A. Dodabalapur: A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility; *Nature* 404 (2000) 478.
- 85 B. A. Jones, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski: Cyanonaphthalene Diimide Semiconductors for Air-Stable, Flexible, and Optically Transparent n-Channel Field-Effect Transistors; *Chem. Mater.* 19 (2007) 2703.
- 86 J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen: Driving Current through Single Organic Molecules; *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 176804.
- 87 X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay: Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity; *Science* 294 (2001) 571.
- 88 B. Xu, N. J. Tao: Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions; *Science* 301 (2003) 1221.
- 89 D. Dulić, S. J. van der Molen, T. Kudernac, H.T. Jonkman, J. J. D. de Jong, T. N. Bowden, J. van Esch, B. L. Feringa, B. J. van Wees: One-Way Oproelectronic Switching of Photochromic Molecules on Gold; *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 207402.
- 90 M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hänisch, F. Weigend, F. Evers, H. B. Weber, M. Mayor: A single-molecule diod; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102 (2005) 8815.
- 91 S. Bevers, S. Schutte, L. W. McLaughlin: Naphthalene- and Perylene-Based Linkers for the Stabilization of Hairpin Triplexes; *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 5905.
- 92 I. Saito, M. Takayama: Photoactivatable DNA-Cleaving Amino Acids: Highly Sequence-Selective DNA Photocleavage by Novel L-Lysine Derivatives; *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5590.
- 93 M. Licchelli, A. Orbelli Biroli, A. Poggi: A Prototype for the Chemosensing of Ba²⁺ Based on Self-Assembling Fluorescence Enhancement; *Org. Lett.* 8 (2006) 915.

- 94 E. Kosower, H. Dudik: Fast intersystem crossing from vibrationally excited S₁,n_p states of 2-N-arylamino-6-naphthalenesulphonates; *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 545.
- 95 A. J. Wurzer, T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle: Comprehensive measurement of the S azulene relaxation 1 dynamics and observation of vibrational wavepacket motion; *Chem. Phys. Lett.* 299 (1999) 96.
- 96 S. E. Miller, Y. Zhao, R. Schaller, V. Mulloni, E. M. Just, R. C. Johnson, M. R. Wasielewski: Ultrafast electron transfer reactions initiated by excited CT states of push-pull perylenes; *Chem. Phys.* 275 (2002) 167.
- 97 J. R. Lakowicz: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 3rd Edition, Springer, 2006.
- 98 S. Sauvage, P. Boucaud, T. Brunhes, A. Lemaître, J.-M. Gérard: Midinfrared unipolar photoluminescence in InGa/GaAs self-assembled quantum dots; *Phys. Rev. B* 60 (1999) 15589.
- 99 E. M. Kosower: Excited state electron and proton transfers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 37 (1986) 127.
- 100 S. J. Rosenthal, X. Xie, M. Du, G. R. Fleming: Femtosecond solvation dynamics in acetonitrile: Observation of the inertial contribution to the solvent response, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 4715.
- 101 M. Maroncelli: The dynamics of solvation in polar liquids, *J. Mol. Liq.* 57 (1993) 1.
- 102 M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papouya, M. Maroncelli: Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited; *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 17311.
- 103 Kai Uwe Stock: *Ultraschnelle intramolekulare Ladungstransferprozesse: Echtzeitbeobachtung der Kerne und Elektronen*; Dissertation. Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, LMU München, 2004.
- 104 . A. Tramer, Ch. Jungen, F. Lahmani: *Energy Dissipation in Molecular Systems*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- 105 T. Elsaesser, W. Kaiser: Vibrational and Vibronic Relaxation of Large Polyatomic Molecules in Liquids; *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42 (1991) 83.
- 106 A. Pigliucci, G. Duvanel, L. M. Lawson Daku, E. Vauthey: Investigation of the Influence of Solute-Solvent Interactions on the Vibrational Energy Relaxation Dynamics of Large Molecules in Liquids; *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 6135.
- 107 P. W. Atkins, J. de Paula: *Physikalische Chemie*; 4. Auflage, Wiley-VCH, 2006.
- 108 J. Karpiuk, E. Karolak, J Nowacki: Photoinduced intramolecular charge separation and recombination in a donor-acceptor dyad linked via tetrahedral carbon atom. Photophysics of a malachite green lactone analogue; *Pol. Chem.* 82 (2008), in print.

-
- 109 P. Ganesan, J. Baggermann, J. Zhang, E. J. R. Sundhöter, H. Zuilhof: Femtosecond Time-Resolved Photophysics of 1,4,5,8-Naphthalene Diimides; *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 6151.
- 110 B. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth, P. Gilch: A broadband Kerr-shutter for femtosecond fluorescence spectroscopy; *Appl. Phys. B* 76 (2003) 809.
- 111 M. W. Holman, P. Yan, D. M. Adams, S. Westenhoff, C. Silva: Ultrafast Spectroscopy of the Solvent Dependence of Electron Transfer in a Perylenebisimid Dimer; *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 8548.
- 112 M. W. Holman, P. Yan, K.-C. Ching, R. Liu, F. I. Ishak, D. A. Adams: A conformational switch of intramolecular electron transfer; *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005) 501.
- 113 M. J. Fuller, A. V. Gusev, M. R. Wasielewski: Ultrafast Charge Separation Due to Excited State Symmetry Breaking in Dimers of Push-Pull Perylenes; *Israel J. Chem.* 44 (2004) 101.
- 114 Roland Appel: Untersuchung der optischen Eigenschaften von kernsubstituierten Naphtalinbisimiden mittels Femtosekundenlaserspektroskopie; Praktikumsbericht. Lehrstuhl für BioMolekulare Optik und Department für Chemie und Biochemie, LMU München, 2007.
- 115 Anton Arsenyev: Parallelisierte Breitbandspektroskopie für die Beobachtung ultraschnellen Elektronentransfers; Diplomarbeit. Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, LMU München, voraussichtl. April 2008.
- 116 T. Fujisawa, T. Hayashi, R. Tomita, Y. Hirayama: Bidirectional Counting of Single Electrons; *Science* 312 (2006) 1634.
- 117 U. Hartmann, F. K. Wilhelm: Nonlinear cotunnelling through an artificial molecule; *Phys. Rev. B* 67 (2003) 161307.
- 118 M. Sindel, W. Hofstetter, J. von Delft, M. Kindermann: Frequency-dependent transport through a quantum dot in the Kondo regime; *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 024513.
- 119 J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen, D. C. Ralph: Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors; *Nature* 417 (2002) 722.
- 120 H. Langhals: Cyclic carboxylic imide structures as structure elements of high stability. Novel developments in perylene dye chemistry; *Heterocycles* 40 (1995) 477.
- 121 H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson: Spectroscopic properties of new and convenient standards for measuring fluorescence quantum yields; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 2919.

- 122 H. Langals: Control of the Interactions in Multichromophores: Novel Concepts. Perylene Bis-Imides as Components for Large Functional Units; *Helv. Chim. Acta* 88 (2005) 1309.
- 123 S. Prathapan, S. I. Yang, J. Seth, M. A. Miller, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey: Synthesis and Excited-State Photodynamics of Perylene-Porphyrin Dyads. 1. Parallel Energy and Charge Transfer via a Diphenylethyne Linker; *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 8237.
- 124 A. S. Lukas, Y. Zhao, S. E. Miller, M. R. Wasielewski: Biomimetic Electron Transfer Using Low Energy Excited States: A Green Perylene-Based Analogue of Chlorophyll a; *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 1299.
- 125 B. Rybtchinski, L. E. Sinks, M. R. Wasielewski: Photoinduced Electron Transfer in Self Assembled Dimers of 3-Fold Symmetric Donor-Acceptor Molecules Based on Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide); *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 7497.
- 126 A. Prodi, C. Chiorboli, F. Scandola, E. Iengo, E. Alessio, R. Dobraza, F. Würthner: Wavelength-Dependent Electron and Energy Transfer Pathways in a Side-to-Face Ruthenium Porphyrin/Perylene Bisimide Assembly; *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 1454.
- 127 S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B.-Å. Johansson: A new and versatile standard for quantum yield determination; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 172.
- 128 J. Salbeck, H. Kunkely, H. Langals, R. W. Saalfrank, J. Daub: Elektronentransfer(ET)-Verhalten von Fluoreszenzfarbstoffen – untersucht am Beispiel von Perylenbisdicarboximiden und einem Dioxaindenoindendion mit Cyclovoltammetrie und mit UV/VIS-Spektroelektrochemie; *Chimia* 43 (1989) 6.
- 129 J. P. Malval, J. P. Morand, R. Lapouyade, W. Retting, G. Jonusauskas, J. Oberlé, C. Trieflinger, J. Daub: Structural modelling of optical and electrochemical properties of 4-aminodiphenylamines – optoelectronic studies on a polyaniline repeating unit; *Photochem. Photobiol. Sci.* 3 (2004) 939.
- 130 F. Würthner, Z. Chen, F. J. M. Hoeben, P. Osswald, C.-C. You, P. Jonkheijm, J. v. Herrikhuizen, A. P. H. J. Schenning, P. P. A. M. van der Schoot, E. W. Meijer, E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen: Supramolecular p-n-Heterojunctions by Co-Self-Organization of Oligo(p-phenylene Vinylene) and Perylene Bisimide Dyes; *J. Am Chem. Soc.* 126 (2004) 10611.
- 131 Z. Chen, M. G. Debije, T. Debaerdemaeker, P. Osswald, F. Würthner: Tetrachloro-substituted Perylene Bisimide Dyes as Promising n-Type Organic Semiconductors: Studies on Structural, Electrochemical and Charge Transport Properties; *Chem. Phys. Chem.* 5 (2004) 127.
- 132 J. van Herrikhuizen, A. Syamakumari, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer: Synthesis of n-Type Perylene Bisimide Derivatives and Their Orthogonal Self-

- Assembly with p-Type Oligo(p-phenylene vinylene)s; *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10021.
- 133 W. J. Shumate, D. L. Mattern, A. Jaiswal, D. A. Dixon, T. R. White, J. Burgess, A. Honiciuc, R. M. Metzger: Spectroscopy and Rectification of Three Donor-Sigma-Acceptor Compounds, Consisting of a One-Electron Donor (Pyrene or Ferrocene), a One-Electron Acceptor (Perylenebisimide), and C19 Swallowtail; *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11146.
- 134 B. K. Kaletas, R. Dobrowa, A. Sautter, F. Würthner, M. Zimine, L. De Cola, R. M. Willians: Photoinduced Electron and Energy Transfer Processes in a Bichromophoric Pyrene-Perylene Bisimide System; *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 1900.
- 135 S. Xiao, M. E. El-Khouly, Y. Li, Z. Gan, H. Liu, L. Jiang, Y. Araki, O. Ito, D. Zhu: Dyads and Triads Containing Perylenetetracarboxylic Diimide and Porphyrin: Efficient Photoinduced Electron Transfer Elicited via Both Excited Singlet States; *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3658.
- 136 E. E. Neuteboon, S. C. J. Meskers, P. A. van Hal, J. K. J. van Duren, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, H. Dupin, G. Pourtois, J. Cornil, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, D. Beljonne: Alternating Oligo(p-phenylene vinylene)-Perylene Bisimide Copolymers: Synthesis, Photophysics, and Photovoltaic Properties of a New Class of Donor-Acceptor Materials; *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8625.
- 137 T. van der Boom, R. T. Hayes, Y. Zhao, P. J. Bushard, E. A. Weiss, M. R. Wasielewski: Charge Transport in Photofunctional Nanoparticles Self-Assembled from Zinc 5,10,15,20-Tetrakis(perylene-diimide)porphyrin Building Blocks; *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9582.
- 138 M. Sadrai, L. Hadel, R. R. Sauers, S. Husain, K. Krogh-Jespersen, J. D. Westbrook, G. R. Bird: Lasing Action in a Family of Perylene Derivatives: Singlet Absorption and Emission Spectra, Triplet Absorption and Oxygen Quenching Constants, and Molecular Mechanics and Semiempirical Molecular Orbital Calculations; *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7988.
- 139 A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals: Lösliche Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe mit hoher Photostabilität; *Chem. Ber.* 115 (1982) 2927.
- 140 S. Demmig, H. Langhals: Leichtlösliche, lichtechte Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe; *Chem. Ber.* 121 (1988) 225.
- 141 T. Kircher, H.-G. Löhmannsröben: Photoinduced charge recombination reactions of a perylene dye in acetonitrile; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3987.
- 142 H. Langhals, St. Demmig, Th. Potrawa: The Relation between Packing Effects and Solid State Fluorescence of Dyes; *J. f. prakt. Chemie* 33 (1991) 733.
- 143 M. Sun, T. Pullerits, P. Kjellberg, W. J. D. Beenken, K. Han: Control of Emission by Intermolecular Fluorescence Resonance Energy Transfer and Charge Transfer; *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 6324.

- 144 M. Klessinger, J. Michel: *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH Publ., 1995.
- 145 W. Siebrand: Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules: II. Triplet-Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons; *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2411.
- 146 W. E. Ford, H. Hiratsuka, P. V. Kamat: Photochemistry of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride Dyes. 4. Spectroscopic and Redox Properties of Oxidized and Reduced Forms of the Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)Imide Derivative; *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6692.
- 147 K.-y. Tomizaki, R. S. Loewe, C. Kirmaier, J. K. Schwartz, J. L. Retsek, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey: Synthesis and Photophysical Properties of Light-Harvesting Arrays Comprised of a Porphyrin Bearing Multiple Perylene-Monoimide Accessory Pigments; *J. Org. Chem.* 67 (2002) 6519.
- 148 H. Langhals, S. Saulich: Bichromophoric Perylene Derivatives: Energy Transfer from Non-Fluorescent Chromophores; *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 5630.
- 149 M. W. Holman, D. M. Adams: Using Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy to Study Electron Transfer; *Chem. Phys. Chem.* 5 (2004) 1831.
- 150 E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski: Solvent Control of Spin-Dependent Charge Recombination Mechanisms within Donor-Conjugated Bridge-Acceptor Molecules; *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9510.
- 151 E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, Z. Chen, F. Würthner, R. A. J. Janssen: Charge Separation and Recombination in Photoexcited Oligo(p-phenylene vinylene): Perylene Bisimide Arrays Close to the Marcus Inverted Region; *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 6933.
- 152 M. W. Holman, R. Liu, L. Zang, P. Yan, S. A. DiBenedetto, R. D. Bowers, D. M. Adams: Studying and Switching Electron Transfer: From the Ensemble to the Single Molecule; *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 16126.
- 153 G. J. Mohr, U. E. Spichiger, W. Jona, H. Langhals: Using N-Aminoperylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-bisimide as a Fluorogenic Reactand in the Optical Sensing of Aqueous Propionaldehyde; *Anal. Chem.* 72 (2000) 1084.
- 154 L. B.-Å. Johansson, H. Langhals: Spectroscopic studies of fluorescent perylene dyes; *Spectrochim. Acta* 47A (1991) 875.
- 155 A. M. Weiner, E. P. Ippen: Femtosecond excited state relaxation of dye molecules in solution; *Chem. Phys. Lett.* 114 (1985) 456.
- 156 H. E. Lessing, A. von Jena: Separation of rotational diffusion and level kinetics in transient absorption spectroscopy; *Chem. Phys. Lett.* 42 (1976) 213.
- 157 G. R. Fleming, J. M. Morris, G. W. Robinson: Direct observation of rotational diffusion by picosecond spectroscopy; *Chem. Phys.* 17 (1976) 91.

- 158 J. Kuśba, J. R. Lakowicz: Definition and properties of the emission anisotropy in the absence of cylindrical symmetry of the emission field: Application to the light quenching experiments; *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 89.
- 159 L. Zhao, J. L. Pérez Lustres, V. Farztdinov, N. P. Ernsting: Femtosecond fluorescence spectroscopy by upconversion with tilted pulses; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 1716.
- 160 A. Cannizzo, O. Bräm, G. Zgrablic, A. Tortschanoff, A. Ajdarzadeh Oskouei, F. van Mourik, M. Chergui: Femtosecond fluorescence upconversion setup with broadband detection in the ultraviolet; *Opt. Lett.* 32 (2007) 3555.
- 161 P. Fita, Y. Stepanenko, C. Radzewicz: Femtosecond transient fluorescence spectrometer based on parametric amplification; *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 021909.
- 162 M. P. A. Branderhorst, P. Wasylczyk, I. A. Walmsley: Simultaneous time and frequency gating of weak molecular fluorescence in a thick nonlinear crystal; *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 061109.
- 163 Maximilian Bradler: Zeitaufgelöste Verstärkung von Fluoreszenz in Farbstoffen; Praktikumsbericht. Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, LMU München, 2006.
- 164 M. Braun C. Sobotta, R. Dürr, H. Pulvermacher, S. Malkmus: Analysis of Wave Packet Motion in Frequency and Time Domain: Oxazine 1; *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 9793.
- 165 H. Langhals, M. Speckbacher: Intramolecular Effects in Covalently Connected Units - Ring-Type Oriented Chromophores and their Interactions; *Eur. J. Org. Chem.* (2001) 2481.
- 166 Y.-J. Mo, D.-L. Jiang, M. Uyemura, T. Aida, T. Kitagawa: Energy Funneling of IR Photons Captured by Dendritic Antennae and Acceptor Mode Specificity: Anti-Stokes Resonance Raman Studies on Iron(III) Porphyrin Complexes with a Poly(aryl ether) Dendrimer Framework; *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10020.
- 167 F. Würthner: Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures; *Chem. Commun.* 14 (2004) 1564.
- 168 M. J. Ahrens, L. E. Sinks, B. Rybtchinski, W. Liu, B. A. Jones, J. M. Giaimo, A. B. Gusev, A. J. Goshe, D. M. Tiede, M. R. Wasielewski: Self-Assembly of Supramolecular Light-Harvesting Arrays from Covalent Multi-Chromophore Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) Building Blocks; *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8284.
- 169 A. Sautter, B. K. Kaletas, D. G. Schmid, R. Dobraza, M. Zimine, G. Jung, I. H. M. van Stokkum, L. De Cola, R. M. Williams, F. Würthner: Ultrafast Energy-Electron Transfer Cascade in a Multichromophoric Light-Harvesting Molecular Square; *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6719.

- 170 B. Rybtchinski, L. E. Sinks, M. R. Wasielewski: Combining Light-Harvesting and Charge Separation in a Self-Assembled Artificial Photosynthetic System Based on Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide Chromophores; *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12268.
- 171 J. Pan, W. Zhu, S. Li, W. Zeng, Y. Cao, H. Tian: Dendron-functionalized perylene diimides with carrier-transporting ability for red luminescent materials; *Polymer* 46 (2005) 7658.
- 172 M. Li, W. Li, W. Su, F. Hang, B. Chu, Q. Xin, D. Bi, B. Li, T. Yu: High efficiency and color saturated blue electroluminescence by using 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl as the thinner host and hole-transporter; *Sol. State Electr.* 52 (2008) 121.
- 173 S. Alibert-Fouet, S. Dardel, H. Bock, M. Oukachmih, S. Archambeau, I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel: Electroluminescent Diodes from Complementary Discotic Benzoperylenes; *Chem. Phys. Chem.* 4 (2003) 983.
- 174 S. I. Yang, S. Prathapan, M. A. Miller, J. Seth, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, D. Holten: Synthesis and Excited-State Photodynamics in Perylene-Porphyrin Dyads 2. Effects on Porphyrin Metalation State on the Energy-Transfer, Charge-Transfer, and Deactivation Channels; *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8249.
- 175 C. W. Struijk, A. B. Sieval, J. E. J. Dakhorst, M. van Kijk, P. Kimkers, R. B. M. Koehorst, H. Donker, T. J. Schaafsma, S. J. Picken, A. M. van de Craats, J. M. Warman, J. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter: Liquid Crystalline Perylene Diimides: Architecture and Charge Carrier Mobilities; *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11057.
- 176 L. Gundlach, F. Willig: Time-resolved electron transfer from the excited singlet state of anchored perylene into Ag(110); *Chem. Phys. Lett.* 449 (2007) 82.
- 177 Th. Förster: Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz; *Ann. Phys.* 2 (1948) 55.
- 178 S. L. Bhattar, G. B. Kolekar, S. R. Patil: Fluorescence resonance energy transfer between perylene and riboflavin in micellar solution and analytical application on determination of vitamin B2; *J. Lumin.* 128 (2008) 306.
- 179 <http://www.science-forum.de/download/graetzelmittel.pdf>
- 180 Alexander Ohlinger: Photovoltaischer Effekt in hybriden Fulleren-/Nanokristall-Systemen; Diplomarbeit. Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik, LMU München, 2007.
- 181 B. O'Regan, M. Grätzel: A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films; *Nature* 353 (1991) 737.
- 182 T. Bizjak, J. Karpiuk, S. Lochbrunner, E. Riedle: 50-fs Photoinduced Intramolecular Charge Separation in Triphenylmethane Lactones; *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 10763.

- 183 E. Baigar, P. Gilch, W. Zinth, M. Stöckl, P. Härter, T. von Feilitzsch, M. E. Michel-Beyerle: Ultrafast intramolecular electron transfer from a ferrocene donor moiety to a Nile blue acceptor; *Chem. Phys. Lett.* 352 (2002) 176.
- 184 S. A. Kovalenko, R. Schanz, V. M. Farztdinov, H. Henning, N. P. Ernsting: Femtosecond relaxation of photoexcited para-nitroaniline: solvation, charge transfer, internal conversion and cooling; *Chem. Phys. Lett.* 323 (2000) 312.
- 185 P. Gilch, F. Pöllinger-Dammer, C. Musewald, M. E. Michel-Beyerle, U. E. Steiner: Magnetic Field Effect on Picosecond Electron Transfer; *Science* 281 (1998) 982.
- 186 M. Volk, P. Gilch, C. Kompa, R. Haselsberger, P. Härter, M. Stöckl, W. Scherer, K. Latzel, M.-E. Michel-Beyerle: Carbonyl Spectator Bonds as Sensitive Sensors for Charge Transfer Reactions on the Femtosecond Time Scale; *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4984.
- 187 T. Fiebig, K. Stock, S. Lochbrunner, E. Riedle: Femtosecond charge transfer dynamics in artificial donor/acceptor systems: switching from adiabatic to nonadiabatic regimes by small structural changes; *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001) 81.
- 188 G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, G. Lanzani, W. Graupner, E. List, G. Leising: Ultrafast energy-transfer dynamics in a blend of electroluminescent conjugated polymers; *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 561.
- 189 D. J. Nesbitt, R. W. Field: Vibrational Energy Flow in Highly Excited Molecules: Role of Intramolecular Vibrational Redistribution; *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12735.
- 190 S. Lochbrunner, K. Stock, and E. Riedle: Direct observation of the nuclear motion during ultrafast intramolecular proton transfer; *J. Mol. Struct.* 700 (2004) 13.
- 191 C. Schrieffer, M. Barbatti, K. Stock, A. J. A. Aquino, D. Tunega, S. Lochbrunner, E. Riedle, R. de Vivie-Riedle, H. Lischka: The interplay of skeletal deformations and ultrafast excited state intramolecular proton transfer: experimental and theoretical investigation of 10-hydroxybenzo[h]quinoline; *Chem. Phys.* (2007), doi:10.1016/j.chemphys.2007.10.021.
- 192 K. Stock, T. Bizjak, S. Lochbrunner: Proton transfer and internal conversion of o-hydroxybenzaldehyde: coherent versus statistical excited-state dynamics; *Chem. Phys. Lett.* 345 (2002) 409.
- 193 K. Stock, C. Schrieffer, S. Lochbrunner, and E. Riedle: Reaction path dependent coherent wavepacket dynamics in excited state intramolecular double proton transfer; *Chemical Physics* (accepted 05 Mar. 2008).
- 194 A. Laubereau, W. Kaiser: Vibrational dynamics of liquids and solids investigated by picosecond light pulses; *Rev. Mod. Phys.* 59 (1978) 607.
- 195 W. Zinth, M. C. Nuss, W. Kaiser: A new Raman technique of superior spectral resolution; *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 257.

- 196 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; *Chem. Phys. Lett* 392 (2004) 358.
- 197 W. Zinth: Transient coherent Raman scattering in the time and frequency domain; *Opt. Commun.* 34 (1980) 479.
- 198 W. Zinth, M. C. Nuss, W. Kaiser: Line-narrowing transient Raman technique which resolves closely spaced hydrogen-bonded aggregates; *Phys. Rev. A* 30 (1984) 1139.
- 199 V. Kozich, J. Dreyer, A. Vodchits, W. Werncke: Time-resolved resonance Raman scattering of the excited singlet state of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole after excited state intramolecular proton transfer; *Chem. Phys. Lett* 415 (2005) 121.
- 200 V. Kozich, J. Dreyer, W. Werncke: Vibrational excitation after ultrafast intramolecular proton transfer of TINUVIN: a time-resolved resonance Raman study; *Chem. Phys. Lett* 399 (2004) 484.
- 201 W. Zinth, W. Kaiser: Frequency shifts in stimulated Raman scattering; *Opt. Commun.* 32 (1980) 507.
- 202 A. M. Zheltikov: Coherent anti-Stokes Raman scattering: from proof-of-the-principle experiments to femtosecond CARS and higher order wave-mixing generalizations; *J. Raman Spectr.* 31 (2000) 653.
- 203 J. M. Smith, X. Zhang, J. L. Knee: Intramolecular Relaxation of S1 Benzene Studied with Picosecond Photoionization and Photoelectron Spectroscopy; *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1768.
- 204 J. A. Davies, K. L. Reid, M. Towrie, P. Matousek: Picosecond pump-probe photoelectron spectroscopy as a probe of intramolecular dynamics in S1 para-fluorotoluene; *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 9099.
- 205 C. J. Hammond, V. L. Ayles, D. E. Bergeron, K. L. Reid, T. G. Wright: Progress in understanding the intramolecular vibrational redistribution dynamics in the S1 state of para-fluorotoluene; *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 124308.
- 206 K. Gustav, M. Leonhardt, H. Port: Theoretical Investigations on Absorption and Fluorescence of Perylene and its Tetracarboxylic Derivatives; *Monatsh. f. Chemie* 128 (997) 105.
- 207 M. Wewer, F. Stienkemeier: Laser-induced fluorescence spectroscopy of N,N'-dimethyl 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide monomers and oligomers attached to helium nanodroplets; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 1171.
- 208 <http://de.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon-Prinzip>
- 209 S. Takeuchi, T. Tahara: Vibrational coherence of S1 trans-stilbene in solution observed by 40-fs-resolved absorption spectroscopy: comparison of the low-frequency vibration appearing in the frequency-domain and time-domain spectroscopies; *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 30.

- 210 W. Siebrand: Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules: I. Calculation of Franck-Condon Factors; *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 440.
- 211 J. R. Henderson, M. Muramoto, R. A. Willett: Harmonic Franck-Condon Overlap Integrals Including Displacement of Normal Coordinates; *J. Chem. Phys.* 42 (1964) 580.
- 212 J. E. Coon, R. E. DeWames, C. M. Loyd: The Franck-Condon Principle and the Structure of Excited Electronic States of Molecules; *J. Mol. Spectrosc.* 8 (1962) 285.
- 213 P. Farmanara, H.-H. Ritze, V. Stert, W. Radloff: Vibrational wavepacket motion in I2 excited with femtosecond laser pulses in the 200 nm wavelength region; *Chem. Phys. Lett.* 307 (1999) 1.
- 214 D. Wang, Åsa Larson, H. O. Karlsson, T. Hansson: Molecular quantum wavepacket revivals in coupled electronic states; *Chem. Phys. Lett.* 449 (2007) 266.
- 215 R. Leonhardt, W. Holzzapfel, W. Zinth, W. Kaiser: Terahertz quantum beats in molecular liquids; *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 373.
- 216 G. Salvan, S. Silaghi, B. Paez, T.U. Kampen, D.R.T. Zahn: Modification of GaAs(100) surfaces upon adsorption of perylene derivatives; *Appl. Surface Sc.* 234 (2004) 178.
- 217 B. Brüggemann, P. Persson, H. Meyer, V. Mey: Frequency Dispersed Transient Absorption Spectra of Dissolved Perylene: A Case Study Using the Density Matrix Version of the MCTDH Method; *Chem. Phys.* (2007), doi: 10.1016/j.chemphys.2007.11.001
- 218 Tobias Bittkau: Zeitaufgelöste Vier-Wellen-Misch-Experimente mit höchster Empfindlichkeit zur Untersuchung der Dynamik in organischen Materialien; Diplomarbeit. Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, LMU München, 2006.
- 219 V. De Waele, M. Beutter, U. Schmidhammer, E. Riedle, J. Daub: Switching dynamics of the photochromic 1,1-dicyano-2-(4-cyanophenyl)-1,8a-dihydroazulene probed by sub-30 fs spectroscopy; *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 328.
- 220 W. Zinth, M. C. Nuss, W. Kaiser: Narrowing of spectral lines beyond the natural or dephasing line width; *Opt. Commun.* 44 (1983) 262.
- 221 A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting: Coherent and sequential contributions to femtosecond transient absorption spectra of a rhodamine dye in solution; *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 044502.
- 222 G. Stock, W. Domcke: Femtosecond Spectroscopy of Ultrafast Nonadiabatic Excited-State Dynamics on the Basis of ab Initio Potential-Energy Surfaces: The S2 State of Pyrazine; *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12466.

- 223 K. D. Rector, J. R. Engholm, J. R. Hill, D. J. Myers, R. Hu, S. G. Boxer, D. D. Dlott, M. D. Fayer: Dynamics of Myoglobin-CO with the Proximal Histidine Removed: Vibrational Echo Experiments; *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 331.
- 224 T. Joo, A. C. Albrecht: Vibrational frequencies and dephasing times in excited electronic states by femtosecond time-resolved four-wave mixing; *Chem. Phys.* 173 (1993) 17.
- 225 M. Schlosser: Gruppengeschwindigkeitskorrigiertes kompaktes Breitbandspektrometer: Komplexe ultraschnelle Transferprozesse von Farbstoffen in dünnen Schichten; Diplomarbeit, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, LMU München, 2005.
- 226 Q. Zhong, Z. Wang, Y. Sun, Q. Zhu, F. Kong: Vibrational relaxation of dye molecules in solution studied by femtosecond time-resolved stimulated emission pumping fluorescence depletion; *Chem. Phys. Lett.* 248 (1996) 277.
- 227 J.-Y. Liu, W.-H. Fan, K.-L. Han, W.-Q. Deng, D.-L. Xu, N.-Q. Lou: Ultrafast Vibrational and Thermal Relaxation of Dye Molecules in Solutions; *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 10857.
- 228 J. C. Bolinger, T. J. Bixby, P. J. Reid: Time-resolved infrared absorption studies of the solvent-dependent vibrational relaxation dynamics of chlorine dioxide; *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 084503.
- 229 I. Martini, G. V. Hartland: Ultrafast Investigation of Vibrational Relaxation in the S1 Electronic State of HITC; *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19764.
- 230 F. Laermer, T. Elsasser, W. Kaiser: Ultrashort vibronic and thermal relaxation of dye molecules after femtosecond ultraviolet excitation; *Chem. Phys. Lett.* 156 (1989) 381.
- 231 H. Langhals, C. Wagner, R. Ismael: Star-like oriented chromophores; *New J. Chem.* 25 (2001) 1047.
- 232 H. S. Yoo, M. J. DeWitt, B. H. Pate: Vibrational Dynamics of Terminal Acetylenes: I. Comparison of the Intramolecular Vibrational Energy Redistribution Rate of Gases and the Total Relaxation Rate of Dilute Solutions at Room Temperature; *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 1348.
- 233 S. A. Schwartz, M. R. Topp: Intramolecular relaxations of excess vibrational energy in jet-cooled perylene; *Chem. Phys.* 86 (1984) 245.
- 234 C. Bouzou, C. Jouvét, J.B. Leblond, Ph. Millie, A. Tramer: Vibrational redistribution in jet-cooled perylene. Intermediate coupling case; *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 161.
- 235 C. G. Elles, M. J. Cox, F. F. Crim: Vibrational relaxation of CH₃I in the gas phase and in solution; *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 6973.
- 236 B. Fourmann, C. Joubert, A. Tramer: Fluorescence spectra and intramolecular vibrational redistribution in jet-cooled perylene; *Chem. Phys.* 92 (1985) 25.

-
- 237 X. Tan und F. Salama: Cavity ring-down spectroscopy and theoretical calculations of the S1(1B3u) S0(1Ag) transition of jet-cooled perylene; *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 084318.
- 238 M. Ikuta, Y. Yuasa, T. Kimura, H. Matsuda, T. Kobayashi: Phase analysis of vibrational wave packets in the ground and excited states in polydiacetylene; *Phys. Rev. B* 70 (2004) 214301.
- 239 C. J. Bardee, Q. Wang, C. V. Shank: Selective Excitation of Vibrational Wave Packet Motion Using Chirped Pulses; *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 341.
- 240 J. Hauer, T. Buckup, M. Motzkusa: Enhancement of molecular modes by electronically resonant multipulse excitation: Further progress towards mode selective chemistry; *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 061101.
- 241 B.von Vacano, M. Motzkus: Molecular discrimination of a mixture with single-beam Raman control; *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 144514.
- 242 B. von Vacano, M. Motzkus: Time-resolved two color single-beam CARS employing supercontinuum and femtosecond pulse shaping; *Opt. Commun.* 264 (2006) 488.
- 243 B. von Vacano, T. Buckup, M. Motzkus: Highly sensitive single-beam heterodyne coherent anti-Stokes Raman scattering; *Opt. Lett.* 31 (2006) 2495.

Danksagung

Mein herzliches Dankeschön an alle, die zum guten Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn **Prof. Eberhard Riedle**, der als mein Betreuer durch sein hohes Maß an Engagement sowie zahlreiche interessante Ideen und lehrreiche Gespräche stets zu meiner Motivation beigetragen hat. Insbesondere sei an dieser Stelle die sehr gute Ausstattung der Labore und Büros gewürdigt, die ein optimales Forschungsumfeld ermöglichen. Und da Spaß an der Forschung natürlich untrennbar mit Spaß am Bergsport verbunden ist, sorgten Ski- und Radausflüge hin und wieder für Auflockerung im Alltag.

Herrn **Prof. Jochen Feldmann** für die Begutachtung meiner Dissertationsarbeit, insbesondere im Hinblick auf den knappen Termin.

Herrn **Prof. Wolfgang Zinth** für die kritische Diskussion meiner im internen Seminar vorgestellten Ergebnisse und für ein freundliches Wort jederzeit. Insbesondere aber für die bemerkenswerte Infrastruktur am Lehrstuhl.

Herrn **Prof. Stefan Lochbrunner**, der mir stets als Mentor mit Rat und Tat zur Seite stand und geduldig all meine Fragen beantwortete, auch wenn sein Zeitplan häufig sehr knapp war und ich wohl zu der einen oder anderen am Institut spät verbrachten Stunde beigetragen habe.

Dr. Igor Pugliesi für die erfolgreiche Zusammenarbeit und anregende Diskussionen, nicht nur auf fachlicher Ebene.

Dr. Ida Zsuzsanna Kozma für die intensive und erfolgreiche Zusammenarbeit an gemeinsamen Projekten, die für mich sehr lehrreich war, aber auch für die vielen netten Gespräche während der gemeinsamen Mittagspausen und Teerunden.

Christian Schriever, der freundlicherweise eine meiner Substanzen in seine Messreihe integriert hat, aber auch sonst immer sehr hilfsbereit bei diversen Fragen und Problemen zur Seite stand.

Dr. Peter Baum, der auf jede Frage fachlicher Natur eine angemessene Antwort hatte, aber auch beim vergnüglichen Teil nach Feierabend gerne mit anregenden Gesprächen zur guten Atmosphäre beigetragen hat.

Christian Homann, der nicht nur für fachliche Gespräche jederzeit zu haben war, sondern auch für Bergtouren, Kletterpartien, Skiausflüge, Kinobesuche.

Maximilian Bradler für die freundliche und erfolgreiche Zusammenarbeit während des Praktikums.

Uli Schmidhammer und **Uwe Megerle**, mit denen ich über längere Zeit das Büro teilte, für ihre Hilfsbereitschaft bei Überraschungen des Alltags jeglicher Art, aber auch den üb-

rigen Mitarbeitern der AG Riedle für eine immer sehr freundliche und lockere Atmosphäre.

Björn Heinz und **Dr. Peter Gilch**, die freundlicherweise Messungen auf ihrer Apparatur für eines meiner Projekte gemacht haben, sowie für die gemeinsame Diskussion der Ergebnisse.

Tobias Schrader für Rechnungen am Perylen.

Allen Mitarbeitern am Lehrstuhl BMO, insbesondere dem ‚Club der toten Dichter‘ für die literarischen Ausflüge zu den schönsten Orten in der Umgebung des Instituts, **Karl-Heinz Mantel** für seine Hilfe bei Rechnerproblemen und bei vergessenen Schlüsseln, **Rudolf Schwarz**, **Alfons Stork** und **Christian Hausmann** aus der Mechanikwerkstatt, die jeden Auftrag mit hoher Professionalität aber auch mit viel Charme und Humor erledigt haben, **Harald Hoppe** aus der Optikwerkstatt für die hohe Präzision der von ihm bearbeiteten Optiken, und natürlich den Sekretärinnen des Lehrstuhls **Barbara Podolski**, **Alexandra Michaelis**, **Marianne Widmann-Diermeier** für ihr organisatorisches Engagement, ihre Hilfsbereitschaft im Bürokratiedschungel und ein offenes Ohr jederzeit.

Bei den Kollaborationen gilt mein besonderer Dank Frau **Prof. Regina de Vivie-Riedle** für ausführliche Rechnungen und Diskussionen, Herrn **Prof. Heinz Langhals** für anregende Gespräche und die unbürokratische Lieferung hochqualitativer synthetisierter Substanzen, Herrn **Prof. Marcel Mayor** und seinen Mitarbeitern für eine sehr konstruktive Zusammenarbeit, insbesondere unbekannterweise Herrn **Dr. Alfred Blaszczyk** für die hohe Qualität und die schnelle Lieferung der von ihm synthetisierten Substanzen, auch in ungewöhnlich größeren Mengen.

Dr. Franz Milota für seinen fachlichen Rat zum Thema 100 kHz-NOPA.

Herrn **Gerald Jung** und **Dr. Hans-Erik Swoboda** für ihr professionelles Engagement in Fragen und Problemen, die das Pumplasersystem betrafen, aber auch während einer NOPA-Installation.

Nicht zuletzt möchte ich **meinen Eltern** danken, die mich stets unterstützt haben, und **meiner Schwester Isabelle**, die immer für ein gutes Gespräch zu haben ist.

Balint, der in einer wichtigen Phase meiner Doktorarbeit für mich da war.

Lebenslauf

Name: Patrizia Krok
Geburtsdatum: 17. 6. 1976
Geburtsort: Heydebreck, Polen
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig
Eltern: Bertram Krok, Diplom-Ingenieur
Maria Krok, geb. Jędraszek, examinierte Altenpflegerin

Schulbildung:

1983 – 1986 Grundschole in Heydebreck, Polen
1986 – 1988 Johann-Peter-Hebel-Schule, Singen am Hohentwiel
1988 – 1994 Friedrich-Wöhler-Gymnasium, Singen am Hohentwiel
1994 – 1997 Aventinus-Gymnasium, Burghausen
1997 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium:

10/1997 – 07/2003 Technische Physik an der Technischen Universität München, Diplom
07/2002 – 07/2003 Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Quantenoptik bei Prof. Gerhard Rempe, TU München: *Elektromagnetisch induzierte Transparenz in ^{85}Rb*
Seit 10/2003 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik bei Prof. Eberhard Riedle, LMU München

Auszeichnungen:

09/2007 „Student Presentation Award“ der Optical Society of America für den Vortrag *Naphthalene Bisimides on the Way to Opto-electronic Devices* auf der Konferenz *Frontiers in Optics* in San Jose, Kalifornien, USA.

München, den _____