

**Ultraschnelle intramolekulare Ladungstransferprozesse:
Echtzeitbeobachtung der Kerne und Elektronen**



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

vorgelegt von:

Kai Uwe Stock

aus München

München, den 3. Juni 2004

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

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 2004

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die ultraschnelle Dynamik intramolekularer Proton- und Elektrontransfer-Prozesse untersucht. Aufgrund der geringen Massen der beteiligten Ladungsträger laufen diese Prozesse extrem schnell ab und erfordern Experimente mit höchster Zeitauflösung. Dafür kam transiente Anregungs-/Abfragespektroskopie mit einer Zeitauflösung von 30 fs zum Einsatz. Der Anregimpuls wurde erstmals durch Frequenzverdopplung der Impulse eines nichtkollinear gepumpten optisch parametrischen Verstärkers (NOPA) mit einer integrierten zweiten Weißlicht-Stufe erzeugt. Die Anregung kann damit im Bereich von 310-380 nm abgestimmt werden. Die Abfrage erfolgte mit NOPA-Impulsen im Bereich von 480-690 nm oder mit Weißlicht.

An Pyrenderivaten, die sich lediglich durch die Position von Estersubstituenten unterscheiden, wurde zunächst der Einfluss des Kopplungsmatrixelementes bei Elektrontransferprozessen studiert. Trotz identischer Absorptionsspektren und der großen strukturellen Ähnlichkeit lassen sich neben einer initialen Relaxation vom angeregten S_2 - in den S_1 -Zustand auf der 100 fs-Zeitskala in zweien der drei untersuchten Derivate Ladungstransfer-Dynamiken von einigen 100 fs sowie Schwingungsumverteilungsprozesse innerhalb von 3 ps beobachten, während diese beim dritten ausbleiben. Kleine Änderungen an den Substituenten führen also zu drastischen Änderungen der relevanten Donor- und Akzeptororbitale sowie deren elektronischer Kopplung. Der Elektrontransfer-Prozess ändert abhängig von der Topologie des Akzeptororbitals seinen Charakter von einem ultraschnellen adiabatischen zu einem langsamen, nicht-adiabatischen Prozess.

Für den intramolekularen Protontransfer im elektronisch angeregten Zustand (ESIPT) in aprotischer Umgebung wurde ein allgemein gültiges Modell aufgestellt. Alle untersuchten Moleküle zeigen einen verzögerten Anstieg der stimulierten Emission der keto-Form sowie ausgeprägte Oszillationen, die einem Schwingen des Molekülgerüsts entsprechen. Die Verzögerung kann der Protontransferzeit zugeordnet werden und variiert je nach Molekül zwischen 30 und 80 fs. Sie entspricht der Zeit, die das Wellenpaket benötigt, um nach Erzeugung im Franck-Condon-Gebiet der enol-Form auf der Potentialfläche in das Detektionsfenster im Bereich der keto-Emission zu gelangen, und ist wesentlich durch die Kopplung an Molekülgerüstschwingungen bestimmt. Es treten planare Molekülschwingungen auf, die zu einer starken Änderung des Proton-Donor-Akzeptorabstandes im Chelatring führen. Diese Eigenschaft ist unabhängig von der Symmetrie des Reaktionszentrums und tritt für Systeme, bei denen ein Transfer vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom erfolgt, gleichermaßen auf wie bei einem Transfer zwischen zwei O-Atomen im Fall von Ortho-Hydroxybenzaldehyd (OHBA) und 1-Hydroxy-2-acetonaphthon. Eine Behinderung der molekularen Biegeschwingung im Fall von 10-Hydroxy-1-Phenanthridin durch Verbrückung mit einem zusätzlichen Aromaten ändert den Reaktionsablauf nicht und bewirkt nur eine Verschiebung der Schwingungen zu höheren Energien. Untersuchungen an deuteriertem 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazol weisen eine passive Rolle des Protons beim ESIPT nach. Es wird adiabatisch vom Proton-Donor zum Akzeptor verschoben.

Bei der Rückkehr von OHBA in den elektronischen Grundzustand durch interne Konversion (IC) handelt sich um einen statistischen Prozess über eine Barriere, die durch eine vermiedene Kreuzung zwischen dem optisch angeregten $\pi\pi^*$ - und einem $\pi\sigma^*$ -Zustandes entsteht. Eine nachfolgende konische Durchschneidung des $\pi\sigma^*$ -Zustandes mit dem Grundzustand gewährleistet einen effektiven Übergang in diesen unabhängig vom energetischen Abstand dieser Zustände. Die Höhe der Barriere ist stark von der genauen energetischen Lage der beiden Zustände abhängig und kann die über drei Größenordnungen variierenden IC-Raten verschiedener ESIPT-Moleküle erklären. ESIPT und IC laufen in zueinander orthogonale Koordinaten ab.

Untersuchungen am Doppelprotontransfersystem $BP(OH)_2$ zeigen, dass sowohl der konzertierte als auch der sequentielle Protontransferpfad sehr gut durch das obige ESIPT-Modell beschrieben werden können. Die Zeiten für den ersten Reaktionsschritt betragen 50 fs für die Bildung der diketo- bzw. etwa 40 fs für die monoketo-Form. Es treten zwei signifikante Schwingungsmoden auf, deren Stärke sich durch Variation des Reaktionsverzweungsverhältnisses variieren lässt. Die Biegeschwingung bei 200 cm^{-1} lässt sich damit eindeutig der Bildung der monoketo-Form zuordnen, während die Streckschwingung bei 300 cm^{-1} für den Reaktionspfad zur diketo-Bildung charakteristisch ist. Die symmetrische Geometrieänderung legt einen gleichzeitigen Transfer beider Protonen nahe. Die Biegeschwingung lässt sich aus Symmetriegründen optisch nicht anregen; ihre Beobachtung weist erstmals die Anregung von molekularen Schwingungen rein durch einen reaktiven Prozess nach.

Um den Weg zu Kontrollexperimenten an diesem Molekül mit der gut getrennten Wellenpaketsdynamik der beiden Reaktionspfade zu ebnet, wurden durch Summenfrequenzmischung strukturierter sichtbare NOPA-Impulse mit NIR-Impulsen erstmals strukturierte UV-Impulse mit definiertem Abstand erzeugt. Die Einzelkomponenten wiesen dabei Längen von 30-40 fs auf. Der zugängliche Spektralbereich liegt zwischen 290 nm und 370 nm.

Meinen Eltern

Inhalt

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | EINLEITUNG | 1 |
| 2 | ULTRASCHNELLE INTRAMOLEKULARE TRANSFERPROZESSE | 5 |
| 2.1 | Elektrontransfer | 5 |
| 2.2 | Protontransfer | 8 |
| 2.2.1 | Allgemeines | 8 |
| 2.2.2 | Kohärent angeregte Schwingungen | 10 |
| 2.2.3 | Protontransfermodell für HBT | 11 |
| 2.2.4 | Theoretische Untersuchungen zum ESIPT | 12 |
| 2.2.5 | Ungeklärte Fragen | 13 |
| 3 | METHODIK | 15 |
| 3.1 | Probenpräparation | 16 |
| 3.1.1 | Probenhandhabung bei der Messung | 16 |
| 3.1.1.1 | Elektrontransfer | 16 |
| 3.1.1.2 | Protontransfer | 16 |
| 3.1.2 | Deuterierung von Protontransferproben | 16 |
| 3.2 | UV/VIS-Pump-Probe-Spektroskopie mit höchster Zeitauflösung | 20 |
| 3.2.1 | Stationäre Charakterisierung | 20 |
| 3.2.2 | UV/VIS-Zweifarbenspektrometer | 20 |
| 3.3 | UV/VIS-Breitbandmessungen | 25 |
| 3.4 | Charakterisierung von UV-Impulsen durch nichtresonante Zweiphotonen-Absorption in Photodioden | 26 |
| 3.5 | Erzeugung strukturierter UV –Impulse | 30 |
| 3.6 | Analyse der Messdaten | 35 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.7 | Berechnung von molekularen Schwingungsmoden | 38 |
| 4 | ULTRASCHNELLER ELEKTRONTRANSFER: ÜBERGANG VOM ADIABATISCHEN ZUM NICHTADIABATISCHEN REGIME DURCH KLEINE STRUKTURÄNDERUNGEN | 39 |
| 4.1 | Absorptions- und Fluoreszenzmessungen | 40 |
| 4.2 | Zeitaufgelöste Messungen | 41 |
| 4.3 | Interpretation | 44 |
| 4.3.1 | Rolle der Molekülorbitale beim Ladungstransfer | 44 |
| 4.3.2 | Modell des ET für $1e24$ und $1e34$ | 45 |
| 4.3.3 | Verhalten von $1e23$ | 47 |
| 5 | AUFKLÄRUNG DES PROTONTRANSFER-REAKTIONSMechanismus DURCH UNTERSUCHUNG DER WELLENPAKETSdynamik | 49 |
| 5.1 | Untersuchte Moleküle | 49 |
| 5.2 | Durchgeführte Messungen | 50 |
| 5.2.1 | Stationäre Charakterisierung | 50 |
| 5.2.2 | Zeitaufgelöste Messungen | 51 |
| 5.3 | Test des ESIPT-Modells an ausgewählten PT-Systemen | 52 |
| 5.4 | Symmetrie des Reaktionszentrums | 59 |
| 5.4.1 | OHBA | 60 |
| 5.4.2 | HAN | 62 |
| 5.5 | Wellenpaketsdynamik in verschiedenen Molekülen | 64 |
| 5.6 | Mikroirreversibilität des Prozesses | 71 |
| 6 | DEUTERIERUNG: PASSIVE ROLLE DES PROTONS | 73 |
| 6.1 | Experimentelle Resultate für DBT | 73 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.2 | Theoretische Modellbildung | 75 |
| 6.3 | Folgerungen für das PT-Modell und Zusammenfassung | 79 |
| 7 | INTERNE KONVERSION ALS DOMINANTER RELAXATIONSMECHANISMUS IN DEN GRUNDZUSTAND | 81 |
| 7.1 | Möglichkeit der Rückrelaxation in den Grundzustand | 81 |
| 7.2 | Mechanismus der internen Konversion | 84 |
| 7.3 | Zusammenfassung des Mechanismus der internen Konversion | 85 |
| 8 | KOHÄRENTE WELLENPAKETS DYNAMIK UND SYMMETRIEBRECHUNG BEIM DOPPELPROTONTRANSFER | 87 |
| 8.1 | Allgemeines | 87 |
| 8.2 | Dynamik und spektrale Eigenschaften der unterschiedlichen Reaktionspfade | 88 |
| 8.2.1 | Langzeitdynamik | 88 |
| 8.2.2 | Spektrale Eigenschaften der Konformere | 92 |
| 8.3 | Untersuchung des primären Reaktionspfades mit hoher Zeitauflösung | 93 |
| 8.4 | Beeinflussung der Wellenpaketsdynamik durch Variation der Anregungsenergie | 97 |
| 8.4.1 | Transiente Absorptionsmessungen | 97 |
| 8.4.2 | Vergleichbarkeit der absoluten Oszillationsamplitude | 99 |
| 8.5 | Identifizierung der Schwingungsmoden | 100 |
| 8.6 | Symmetriebrechung | 102 |
| 8.7 | Modell für den Doppelprotontransfer in BP(OH)₂ | 103 |
| 8.8 | Ausblick | 107 |
| 9 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 109 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 9.1 | Zusammenfassung | 109 |
| 9.2 | Ausblick | 111 |
| 10 | ANHANG | 115 |
| 10.1 | Eigene Veröffentlichungen | 115 |
| 10.2 | Deuterierung von BP(OH)₂ | 163 |
| 10.3 | Charaktertafel für BP(OH)₂ | 164 |
| 11 | LITERATURVERZEICHNIS | 165 |
| 12 | DANKSAGUNG | 179 |
| | LEBENS LAUF | 181 |

1 Einleitung

Wasser besitzt einzigartige Eigenschaften. Das Vorkommen in flüssiger Phase auf der Erde stellt die Grundlage dafür dar, dass sich auf unserem Planeten Leben in der Art entwickeln konnte, wie wir es heute kennen. Für viele dieser besonderen Eigenschaften wie hoher Siedepunkt und die Anomalie der Dichte mit der Temperatur sind Wasserstoffbrücken verantwortlich, die sich nur unter Einsatz von Energien aufbrechen lassen, die deutlich höher als die thermische Energie kT ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$) sind.

Trotz dieser „Stabilität“ aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen handelt es sich bei Wasser in der flüssigen Phase nicht um ein statisches Gebilde. Wie aus der Chemie bekannt ist, liegt ein Teil von H_2O in Form der Ionen H_3O^+ und OH^- vor. Der ionisierte Anteil lässt sich gemäß des Massenwirkungsgesetzes bestimmen und wird durch den pH-Wert angegeben. Bezeichnet man die Konzentration für die Ionen als $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$, so gilt für diesen:

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (1.1)$$

Für reines Wasser bei Raumtemperatur beträgt der pH-Wert 7. Die einzelnen Wassermoleküle und -ionen stehen statistisch gesehen im Gleichgewicht. Mikroskopisch betrachtet handelt es sich jedoch um ein fluktuierendes Netzwerk, in dem ständig Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Komponenten gebrochen und neu gebildet werden. Untersuchungen in Mischungen von H_2O und D_2O haben ergeben, dass diese kontinuierlichen Umformungsprozesse auf einer Zeitskala schneller als 1 ps stattfinden [1]. In Abbildung 1.1 ist die Struktur in flüssigem Wasser grafisch dargestellt.

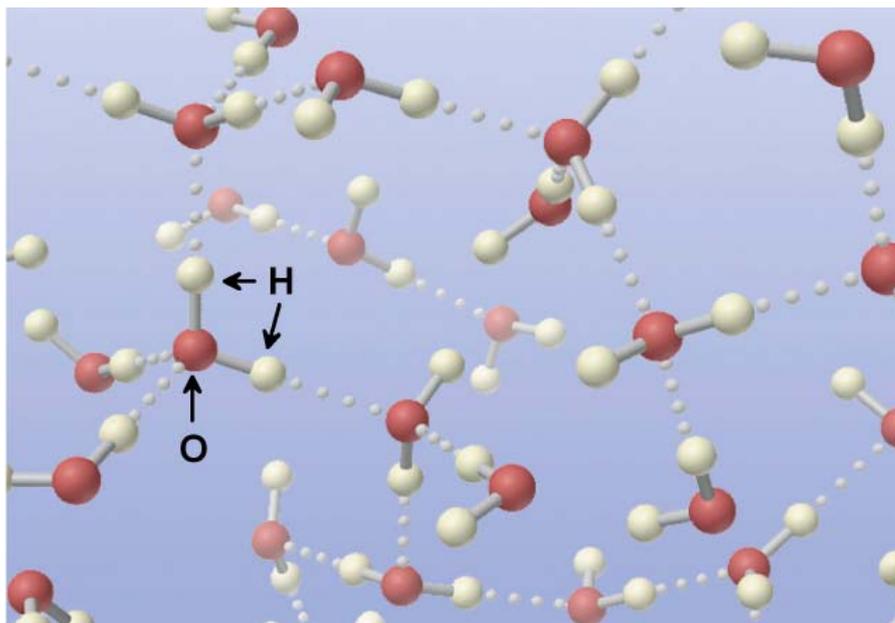


Abbildung 1.1: Modellbild für die Struktur in flüssigem Wasser. Die Wasserstoffbrücken sind gepunktet eingezeichnet (Bild aus [2] entnommen).

Ein detaillierte Studie und direkte Beobachtung dieses Prozesses der Bildung bzw. Umformung an Wasser ist aufgrund der statistischen Verteilung des Auftauchens, des Fehlens eines definierten Startpunktes für die Beobachtung und des Einflusses der Umgebung schwierig. Ein hervorragendes Modellsystem zum Verständnis dieses Vorganges steht jedoch in Form von intramolekularen Protontransfersystemen zur Verfügung, bei denen die Umformung der Wasserstoffbrücke nach Photoanregung erfolgt. Intramolekularer photoinduzierter Protontransfer wurde bereits an einer Vielzahl von Systemen untersucht [3]. Es lassen sich sowohl Systeme mit einfachem Protontransfer finden als auch solche, bei denen dies an mehreren Stellen des Moleküls gleichzeitig und/oder hintereinander auftreten kann. Der Protontransfer hat eine herausragende Bedeutung in vielen chemischen und biologischen Prozessen [4], insbesondere zur Produktion des Energieträgers Adenosintriphosphat (ATP). Die Protontransfersysteme haben auch abseits ihrer Rolle als Modellsystem für andere Reaktionen vielfältige Anwendungen erfahren. Aufgrund der Realisation eines 4-Niveau-Systems innerhalb dieser Moleküle eignen sie sich für den Einsatz als Verstärkungsmedium für Laser [5,6]. Die spektralen Eigenschaften mit einer hohen Absorption im ultravioletten Spektralbereich sowie ihre ausgezeichnete Photostabilität gestatten darüber hinaus Anwendung als UV-Stabilisatoren, –sensoren (z.B. für Tinuvin) sowie als Szintillatormaterial [7]. Sie werden auch als potentielle Kandidaten für das Design bistabiler Einheiten in optischen Speichereinheiten diskutiert [8].

Die Umbildung der Wasserstoffbrücken lässt sich genauso als Verschiebung der elektronischen Bindungen, also als Elektrontransfer auffassen. In der Literatur wird sogar von Fällen berichtet, in denen sowohl Elektron- als auch Protontransfer stattfindet und der eine Prozess durch den anderen gesteuert wird [9]. Ein genaues Wissen über die Abläufe des Elektrontransfers und seine Bestimmungsgrößen ist ein weites Gebiet, auf dem schon seit einiger Zeit große Anstrengungen sowohl zur theoretischen als auch experimentellen Untersuchung unternommen werden (für eine Übersicht [10,11]). Besonders grundlegende Bedeutung hat der Elektrontransfer für viele in der Natur vorkommende Vorgänge. So treten beispielsweise in der Primärreaktion der bakteriellen Photosynthese nach optischer oder elektronischer Anregung eines exzitonisch gebundenen Paares von Bakteriochlorophyll („Special Pair“) ultraschnelle Übertragungen von Elektronen zwischen den verschiedenen Komponenten des Reaktionszentrums auf.

Viele dieser angesprochenen Elektron- und Protontransfer-Prozesse laufen – wie schon angesprochen - auf einer sub-Pikosekundenzeitskala ab und blieben daher lange einer direkten Beobachtung verschlossen. Erst mit der Verfügbarkeit kurzer Laserimpulse setzte Anfang der 80er Jahre eine stürmische Aktivität ein, die das neue Forschungsgebiet der Femtochemie hervorbrachte. Inzwischen lassen sich Untersuchungen mit farblich abstimmbaren Lichtimpulsen durchführen, die kürzer als 10 fs sind [12-14]. Das ermöglicht eine direkte Beobachtung der Transferprozesse und der assoziierten Wellenpaketsdynamik, aus der sich weitere Informationen über den Ablauf und die wesentlichen Bestimmungsgrößen gewinnen lassen.

In der vorliegenden Arbeit ist der Fokus auf solche intramolekulare Elektron- und Protontransfersysteme gerichtet. An einem komplexen Modellsystem wird zunächst studiert, welchen Einfluss die Änderung der Position von Substituenten auf den intramolekularen Elektrontransfer und dessen Dynamik haben kann (Kapitel 4).

Die Untersuchung des intramolekularen photoinduzierten Protontransfers stellt den wesentlichen Teil der vorliegenden Arbeit dar. Ziel ist dabei die Aufstellung und experimentelle Untermauerung eines Modells für den einfachen Protontransfer, das die ultraschnellen Vorgänge vollständig beschreibt und universelle Gültigkeit für alle Moleküle besitzt, die einen solchen Protontransfer zeigen. Ausgangspunkt dafür sind Untersuchungen an 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazol (HBT) und das dafür aufgestellte Modell. Die Involvierung von molekularen Gerüstmoden, die im Experiment in Form von Wellenpaketsdynamik sichtbar sind, erweist sich dabei als wesentlich. In Kapitel 5 werden Untersuchungen an verschiedenen Molekülen durchgeführt und miteinander verglichen. Kapitel 6 und 7 beschäftigen sich eingehend mit der Rolle des Protons sowie dem Vorgang der internen Konversion in den Grundzustand als dominanten Mechanismus für die Rückrelaxation. In Kapitel 8 wird an einem Doppelprotontransfersystem untersucht, inwieweit das Modell auch bei Anwesenheit von alternativen Reaktionspfaden gültig bleibt. Man hofft, wichtige Erkenntnisse über die Anregung der beim Prozess auftretenden molekularen Schwingungen erzielen zu können, die auch Möglichkeiten zur kohärenten Kontrolle der Reaktion mit geeigneten UV-Laserimpulsen eröffnen. Neue Möglichkeiten der Charakterisierung solcher Laserimpulse und die kontrollierte Erzeugung geeignet geformter UV-Impulse, die zur kohärenten Kontrolle von molekularen Reaktionen geeignet sind, werden in Kapitel 3 thematisiert.

2 Ultraschnelle intramolekulare Transferprozesse

Ultraschnelle Reaktionsprozesse lassen sich erst seit der Entwicklung geeigneter Lasersystem zeitaufgelöst untersuchen, da die Zeitskalen, auf denen diese Prozesse ablaufen, auf elektronischem Wege nicht zugänglich sind. Es hat eine rasante Entwicklung auf diesem Gebiet stattgefunden, die nun die Beobachtung schnellst möglicher chemischer Prozesse in Echtzeit ermöglicht und unter anderem in die Verleihung des Nobelpreises in Chemie 1999 an Prof. Ahmed Zewail mündete [15].

Bewegungen, die mit geringer Masse verbunden sind, können aufgrund der geringen Trägheit besonders schnell sein. Daher sind an diesen Prozessen insbesondere leichte Teilchen wie Elektronen oder leichte Atomkerne (insbesondere H) involviert. Viele dieser ultraschnellen Prozesse weisen fundamentale Bedeutung für in der Natur auftretende Vorgänge beispielsweise für die Photosynthese auf.

2.1 Elektrontransfer

Der Elektrontransfer (ET) stellt einen der grundlegendsten Prozesse in der Chemie dar und es kommt ihm in fast allen Bereichen eine hohe Bedeutung zu [16, 17]. Von besonderer Relevanz ist er für die Beschreibung der Primärreaktionen von photosynthetischen Systemen wie beispielsweise dem Reaktionszentrum [18-23]. In der Literatur wird von sehr schnellen Elektrontransferzeiten von z. T. deutlich weniger als 100 fs berichtet [24-28]. Dabei handelt es sich neben dem Elektrontransfer von Lösungsmittel- zu Farbstoffmolekülen auch um Untersuchungen an Farbstoff-Halbleiter-Systemen, die für eine neuartige Photovoltaikzelle, die Grätzel-Zelle, eine Anwendung erfahren [29]. Auch intramolekularer Elektrontransfer wurde intensiv untersucht [30, 31]. Einen Überblick bietet [11]. Für den ET wurde von Marcus schon früh eine konsistente Theorie aufgestellt [10, 32, 33], die etwas später mehrere, insbesondere quantenmechanische Erweiterungen erfuhr [34-40]. Die folgende Darstellung lehnt sich an [16] an.

Unter Elektronentransfer wird die Verschiebung eines Elektrons von einem Donor D zu einem Akzeptor A verstanden. Dieser Prozess kann sowohl intra- als auch intermolekular ablaufen. Im hier untersuchten Fall wird die Reaktion im Donor-Akzeptor-Komplex DA photoinduziert und lässt sich daher durch die Reaktionsgleichung $(DA)^* \rightarrow D^+ A^-$ beschreiben. Dabei wechselt ein Elektron von einem Orbital, das auf dem Donor lokalisiert ist, in ein Orbital des Akzeptors. Der Wechsel ist nur dann effektiv möglich, wenn die Energieniveaus des Donors und des Akzeptors übereinstimmen. Abbildung 2.1 skizziert die energetische Situation im angeregten Zustand beim ET gemäß des von Marcus aufgestellten Modells.

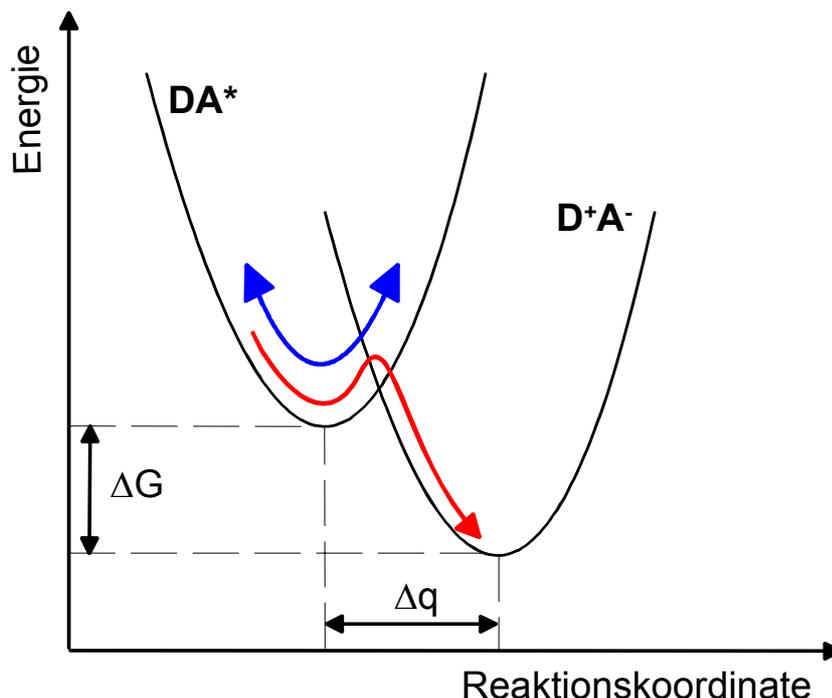


Abbildung 2.1: Darstellung der Potentialkurven gemäß Marcus-Modell. Beide Potentiale werden als harmonisch und mit gleicher Krümmung angenommen. Δq bezeichnet die Verschiebung der Ruhengeometrien vor (DA) und nach der Reaktion (D^+A^-) entlang der Reaktionskoordinate, ΔG den Unterschied in der freien Enthalpie der Ruhelagen der beiden Zustände.

Unter Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich der elektronische Anteil der Energie in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten darstellen. Daher wird eine kollektive Kernkoordinate als Reaktionskoordinate gewählt. Schwingungen werden durch eine Bewegung des Moleküls im parabolischen Potential (harmonische Näherung) beschrieben, wobei nur eine effektive Schwingungsmode zugelassen wird. Im Rahmen der Marcus-Theorie lässt sich die Rate k_{ET} für einen thermisch aktivierten ET beschreiben durch [10, 41]:

$$k_{ET} = v_n \kappa \cdot \exp(-\Delta G / k_B T) \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet v_n die oben angesprochene effektive Schwingungsmode, ΔG die Aktivierungsenthalpie, T die Temperatur und κ den elektronischen Transmissionskoeffizienten. Letzterer lässt sich anhand der Landau-Zener-Theorie bestimmen.

Die Landau-Zener-Theorie beschreibt den Übergang zwischen zwei sich kreuzenden Potentialflächen in einem eindimensionalen klassischen Bild [42, 43]. Danach ist die Wahrscheinlichkeit, dass das System bei einem Durchgang durch die Kreuzungsregion auf der Potentialfläche des Donors bleibt, gegeben durch:

$$P = e^{-\Gamma}, \text{ wobei } \Gamma = \frac{2\pi}{\hbar v} \frac{|V_{DA}|^2}{|F_D - F_A|} \quad (2.2)$$

Γ heißt Massey-Parameter und hängt vom Kopplungsmatrixelement V_{DA} , von der Geschwindigkeit v am Kreuzungspunkt sowie der Differenz der „Kräfte“ (als Ableitung der Potentialkurve nach der Reaktionskoordinate am Kreuzungspunkt; Differenz der Steigungen auf der Potentialfläche) ab, die auf die Schwingungskordinate einwirken, wenn das Elektron sich im Donor- bzw. Akzeptorzustand befindet.

Der elektronische Transmissionskoeffizient κ lässt sich in Abhängigkeit von P berechnen. Passiert das System das erste Mal den Kreuzungspunkt, so beträgt die Wahrscheinlichkeit für einen Wechsel der Potentialfläche $1-P$. Bleibt es jedoch auf der Donor-Potentialfläche, ist ein Wechsel auf dem Rückweg mit der Wahrscheinlichkeit $P(1-P)$ möglich. Dies kann auch nach mehrfachem Wechsel der Potentialfläche erfolgen, bevor das System den Kreuzungspunkt der Akzeptorpotentialfläche passiert. Insgesamt ergibt sich für κ :

$$\kappa = 1 - P + P(1 - P)P + P(1 - P)^3 P + P(1 - P)^5 P + \dots = 1 - P + P^2(1 - P) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} [(1 - P)^2]^{k-1}$$

Die geometrische Reihe konvergiert und liefert als Resultat:

$$\kappa = 1 - P + P^2(1 - P) \cdot \frac{1}{1 - (1 - P)^2} = \frac{2(1 - P)}{2 - P} \quad (2.3)$$

Ist die Kopplung zwischen den Potentialflächen schwach und die Übergangswahrscheinlichkeit gering, gilt näherungsweise $\kappa = 1 - P$. Berücksichtigt man (2.1), lässt sich die Exponentialfunktion entwickeln. Für den Transmissionskoeffizienten gilt dann

$$\kappa = 1 - P \approx 1 - 1 + \Gamma \propto |V_{DA}|^2 \quad (2.4),$$

was Fermis Goldener Regel entspricht. Im adiabatischen Grenzfall nimmt κ den Wert eins an, während im nichtadiabatischen Fall eine quadratische Abhängigkeit vom Kopplungsmatrixelement V_{DA} gemäß Fermis Goldener Regel besteht.

Je nachdem, ob die Kopplung der beiden Systeme miteinander schwach oder stark ist und damit eine kleine bzw. große Wahrscheinlichkeit für den Elektronenübergang besteht, unterscheidet man entsprechend zwischen nichtadiabatischem und adiabatischen ET. Bei letzterem wird die diabatische Kreuzung zu einer vermiedenen Kreuzung und das System lässt sich durch eine einzelne Potentialfläche entlang der Reaktionskoordinate beschreiben.

Oft erfolgt der ET nicht direkt gemäß oben geschilderter Reaktionsgleichung, da der Donor und der Akzeptor durch weitere molekulare Strukturen getrennt sind. In diesen Fällen findet der Transfer über unbesetzte elektronische Zustände dieser Zwischenstrukturen statt. Man spricht in diesem Fall von einem brückenassistierten ET. Ist dabei nach der Anregung in das LUMO (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) des Donors dieses und das LUMO des Akzeptors energetisch nicht resonant mit denen der „Brückeneinheiten“, kann ein sog. Super-austausch (engl. Superexchange) stattfinden: es kommt zur Delokalisierung der Donor-Wellenfunktion über die Brücke und die Kopplung zwischen Donor- und Akzeptorzustand

wird dadurch beeinflusst. Ist Resonanz zwischen den verschiedenen Energieniveaus vorhanden, kann ein sequentieller Elektrontransfer über die Brückenniveaus erfolgen.

Interessant ist bei solchen brückenassistierten ET-Systemen insbesondere, wodurch sich die Kopplung von Donor- und Akzeptororbitalen beeinflussen lässt. Eine Untersuchung davon ließe sich durch gezielte Substitution von ET-Molekülen erreichen. Diese Änderungen dürfen andere Eigenschaften des Moleküls jedoch nicht zu stark beeinflussen, um Vergleiche ziehen zu können. Ein solches Vorgehen würde gemäß obiger Formeln Rückschlüsse auf die Übergangswahrscheinlichkeit auf der Potentialfläche und damit letztendlich auf die Stärke des Kopplungsmatrixelements V_{DA} gewähren.

2.2 Protontransfer

2.2.1 Allgemeines

In der Chemie sind Prozesse bekannt, bei denen Protonen ihren Bindungspartner wechseln. Dies kann sowohl intermolekular zwischen zwei Molekülen als auch innerhalb eines Moleküls geschehen. Desweiteren ist zu unterscheiden, ob der Bindungswechsel erst infolge optischer Anregung erfolgt oder bereits im Grundzustand stattfindet. Für letztere Art von Reaktionen liegen bereits detaillierte theoretische Beschreibungen und experimentelle Untersuchungen vor [44-51].

Dagegen fehlte für ersteren lange ein konsistentes Modell für den Ablauf auf der ultraschnellen Zeitskala. In der vorliegenden Arbeit soll daher der intramolekulare Protontransfer im elektronisch angeregten Zustand (engl. *Excited State Intramolecular Proton Transfer*, ESIPT) untersucht werden. Dieser Bindungswechsel erfolgt erst nach optischer Anregung des Moleküls. Der Reaktion kommt wegen ihrer guten Untersuchbarkeit Modellcharakter zu [52]. An ihr lassen sich die elementaren Schritte eines Bindungsbruches und der anschließenden Ausbildung neuer Bindungen, die für viele andere Reaktionen eine wichtige Rolle spielen, studieren.

ESIPT ist schon seit mehreren Jahrzehnten das Objekt sowohl experimenteller als auch theoretischer Untersuchungen [3, 53] und auch heute noch in der Physik und Chemie von unveränderter Aktualität [54, 55]. Erstmals äußerte Weller 1955 [56, 57] aufgrund der Stokesverschiebung der Fluoreszenz die Vermutung, dass in Salizylsäure dieser Prozess auftritt. Seitdem kamen zahlreiche experimentelle Untersuchungen an verschiedenen Systemen und in unterschiedlichen Spektralbereichen hinzu [58-62]. Der ultraschnelle Charakter des Protonenübertrags wurde in Pikosekunden- und Subpikosekundenmessungen offenbar [58, 63-67]. Die erste direkte zeitliche Auflösung des ESIPT gelang 1992 [58, 68], als die Protontransferzeit an HBO in kondensierter und Methylsalizyl in der Gasphase zu 60 fs bestimmt wurde. Erste Messungen in kondensierter Phase erfolgten 1996 an TINUVIN P [69] und ergaben ver-

gleichbare Zeiten. Später folgten Bestimmungen dieser Zeit für HBT [70-72], OHBA [73] und viele weitere PT-Systeme in unterschiedlichen Lösungsmitteln [74-78].

Abbildung 2.2 stellt ein schematisches Energiediagramm für den Protontransfer sowie einige exemplarische Absorptions- und Emissionsspektren von ESIPT-Substanzen dar. ESIPT wird in den meisten Fällen durch Anregung eines π - π^* -Überganges eingeleitet. Treibende Kraft für die Reaktion im chemischen Sinne ist die Änderung der Azidität verschiedener Gruppen des Moleküls: bei der Anregung erfolgt ein Transfer von Elektronen von der Hydroxygruppe zum Stickstoff bzw. zur Carbonylgruppe durch den Chelatring. Dies bedingt eine Erhöhung der Azidität ersterer, während letzterer stärker basisch wird, also die Fähigkeit, Protonen aufzunehmen, erhöht wird [53]. Das Proton wechselt – sofern keine sterischen Hinderungsgründe vorhanden sind – seinen Bindungspartner, um dieses Aziditätsgefälle wieder auszugleichen und damit die Gesamtenergie des Systems zu minimieren. Das erklärt auch die Beobachtung einer großen Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz von 6000 - 10000 cm^{-1} in den stationären Spektren aller ESIPT-Moleküle, die nicht der klassischen Beziehung zwischen Absorption und Fluoreszenz nach Strickler-Berg [79] gehorcht. Erfolgt der Transfer von einem Sauerstoff- zu einem Stickstoffatom, wird das anfänglich vorhandene Tautomer als enol-Form, die transferierte als keto-Form bezeichnet.

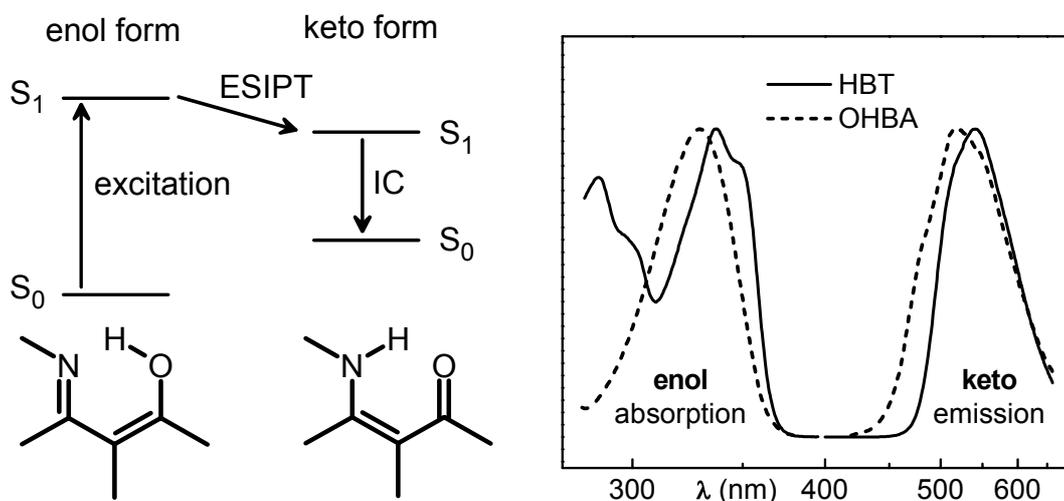


Abbildung 2.2: a) Energieschema für den Ablauf des PT. b) Absorptions- und Fluoreszenzspektren der PT-Moleküle HBT und OHBA.

Für eine genauere Betrachtung des zeitlichen Ablaufs des ESIPT aus physikalischer Sicht ist die Beschaffenheit der S₁-Potentialfläche von hoher Bedeutung. Interessant ist dabei vor allem die Frage, ob das Proton durch einen Tunnelprozess in das Produktminimum gelangt oder keine (oder nur eine sehr niedrige) Barriere zwischen den beiden tautomeren Formen besteht. Ein guter Test dafür besteht in der Substitution des zu transferierenden Protons durch Deuterium, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wird. Frühere Experimente dieser Art erga-

ben aufgrund unzureichender Zeitauflösung keine eindeutige Aussage zur Veränderung der Dynamik [80]. Aufgrund der kurzen Transferzeit wird bei den meisten Molekülen bisher von einem barrierefreien ESIPT ausgegangen. Sobolewski/Domcke berechneten die Potentialflächen für die PT-Systeme OHBA, Salizylsäure (SA) und 7-Hydroxy-1-indanon (HIN) mit CASSCF-(engl. *Complete Active Space Self Consistent Field*) und CASPT2 (engl. *Complete Active Space Perturbation Theory 2nd order*)-Methoden [81-83] und fanden tatsächlich keine Barriere auf der Potentialfläche des PT. Es wurde ein einzelnes Minimum des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes zwischen der enol- und keto-Konfiguration entdeckt. Für einige Moleküle werden aber auch Energiebarrieren bis hin zu symmetrischen Doppelminimum-Potentialen z.B. bei Tropolon diskutiert, die einen deutlichen Isotopeneffekt zeigen [84]. In Abbildung 2.3 sind die verschiedenen Varianten illustriert.

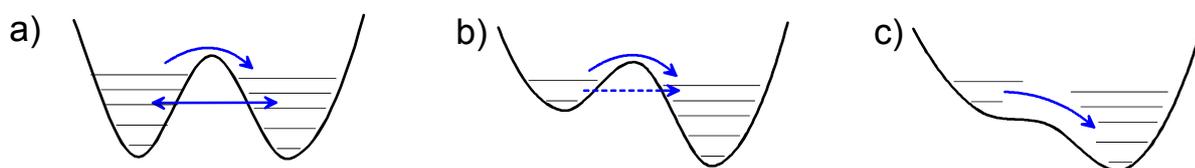


Abbildung 2.3: Mögliche Potentialflächen beim PT: a) Doppelminimumpotential mit hoher Barriere, z.B. Tropolon b) Doppelminimum mit sehr geringer Potentialbarriere c) Potentialfläche mit nur einem stabilen Minimum, keine Potentialbarriere zwischen Edukt- und Produktzustand.

2.2.2 Kohärent angeregte Schwingungen

Bereits früh wurde vermutet, dass molekulare Gerüstschwingungen eine wichtige Rolle für die Reaktion selbst spielen [58, 85-87]. Eine erste direkte Beobachtung davon gelang an TINUVIN P [69]. Dabei wurden Oszillationen im Anrege/Abfrage-Signal beobachtet und als Bewegung eines durch die optische Anregung erzeugten Wellenpakets auf der S_1 Potentialfläche gedeutet. Beim Wellenpaket handelt es sich um eine kohärente Superposition von ebenen Wellen, das nur in einem kleinen Bereich des Raums eine von Null verschiedene Amplitude aufweist [83, 88]. Ein Wellenpaket verhält sich in vielerlei Hinsicht wie ein klassisches Teilchen und erlaubt damit eine quasiklassische Betrachtung der Dynamik. Es wandert auf der Potentialfläche getrieben durch deren Gefälle zum Produktminimum und oszilliert dort hin und her. Dies verschiebt periodisch das Emissionsspektrum, wobei die Verschiebung vom Gradienten des Fluoreszenzspektrums abhängt. Abbildung 2.4 illustriert den Sachverhalt. Erste direkte zeitaufgelöste Beobachtungen von Schwingungswellenpaketen gelangen an kleinen Molekülen wie I_2 [89] und Na_2 [90]. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Methode ist der Nachweis und die Aufdeckung des eindimensionalen Übergangszustandes in der Dissoziation von NaI [91, 92]. Für HBT konnte eine deutliche Korrelation zwischen der Steigung des Spektrums und der beobachteten Modulationsamplitude nachgewiesen werden [71], was die in Abbildung 2.4 illustrierte Modellvorstellung unterstützt.

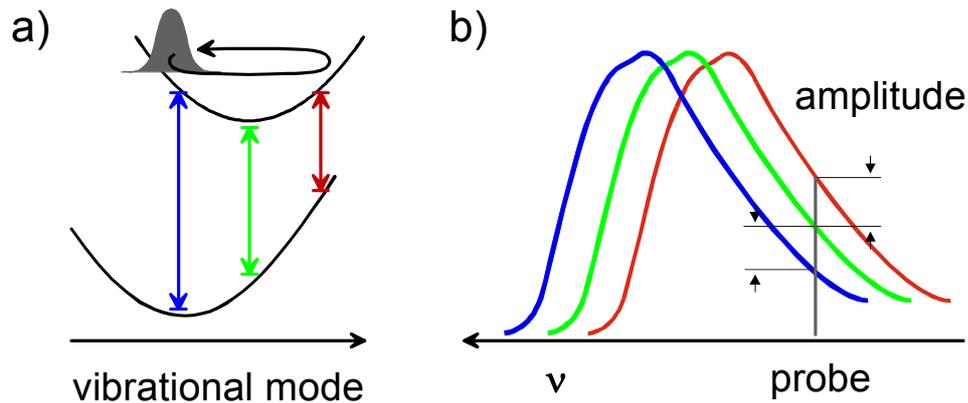


Abbildung 2.4: Beeinflussung des Emissionsspektrums durch Wellenpaketsbewegung. a) zeigt die Bewegung eines Wellenpakets in einem harmonischen Potential. Die Modulation bei unterschiedlichen Abfragewellenlängen fällt je nach Steigung des Fluoreszenzspektrums unterschiedlich aus (b).

Solange die Kohärenz des Wellenpakets erhalten bleibt, und das Potentialminimum des S_1 -Zustand gegenüber denen der S_0 - und S_n -Zustandes verschoben ist [93], lassen sich die Schwingungen gut beobachten. Diese Dephasierungszeiten liegen bei TINUVIN und HBT im Bereich unter einer Pikosekunde [69, 70, 94]. Die Schwingungen lassen sich Gerüstmoden des Molekülskeletts zuordnen, wobei von den zahlreich vorhandenen Eigenmoden nur sehr wenige am Prozess beteiligt sind [95]. Eine Schlüsselrolle wird dabei planaren Moden zugeordnet, die den Proton-Donor-Akzeptor-Abstand stark modulieren. Eine Anregung der enol-O-H-Mode bzw. der keto-N-H-Mode wurde aus energetischen Überlegungen praktisch ausgeschlossen [96] und wird auch in zeitaufgelösten UV-IR-Experimenten nicht beobachtet [72].

2.2.3 Protontransfermodell für HBT

Zahlreiche Untersuchungen des ESIPT wurden an HBT durchgeführt. Aus diesen bisherigen experimentellen Daten wurde in unserer Gruppe ein Modell für den Protontransfer in HBT entwickelt [96, 71], das im folgenden kurz dargestellt werden soll.

Durch die optische Anregung tritt eine Änderung der elektronischen Bindungen bzw. der Bindungsstärken ein. Die ursprüngliche enol-Form stellt keine Gleichgewichtskonfiguration des Moleküls mehr dar. Das Molekül bewegt sich auf der Potentialfläche näherungsweise entlang des stärksten Gradienten zum neuen Minimum. Dieser lässt sich bei HBT nach Verkürzen der ON-Distanz durch eine niederfrequente Biegeschwingung des Chelatrings beschreiben. Ist diese Distanz auf eine gewisse Länge verringert worden, führt dies zu einer elektronischen Umkonfiguration, innerhalb derer sich die Elektronen im Chelatring perizyklisch verschieben. Das Proton verändert zunächst seine Position, ohne seinen Abstand zum Sauerstoff zu ändern. Genauso bewegt es sich nach dem Transfer synchron mit dem Stickstoff, es wird adiabatisch von der enol- zur keto-Form verschoben. Man beobachtet im Fall von HBT mit dem Protontransfer eine Anregung von Schwingungen des Molekülgerüsts, da sich nach dem Wechsel der elektronischen Konfiguration zur keto-Form das Molekülgerüst

noch nicht im Gleichgewicht befindet bzw. dynamisch ins neue Gleichgewicht gelangt und daher noch Überschussenergie besitzt. Die Zeitskala, auf der der elektronische Konfigurationswechsel abläuft, ist wegen der geringen Masse des Elektrons im Vergleich zu den Kernbewegungen extrem kurz. Daher erfolgt eine kohärente Anregung von Molekülschwingungen um den neuen Gleichgewichtszustand. Die Geschwindigkeit ist primär also durch die Trägheit der an der Molekülbewegung beteiligten Massen bestimmt.

Im Wellenpaketbild betrachtet wird bei der Anregung im Franck-Condon-Bereich ein Wellenpaket auf der S_1 -Potentialfläche erzeugt. Dieses gewinnt gemäß des Gradienten der Potentialfläche kinetische Energie - bevorzugt entlang einer Schwingungskordinate, die die Donor-Akzeptor-Distanz verkürzt - und bewegt sich ballistisch etwa entlang des Weges mit minimaler Energie auf das Produktminimum der keto-Form zu. Ein Indiz dafür liefern Messungen an HBT, bei denen sich der Anstieg der stimulierten Emission des Produktzustandes am besten durch eine Heavysidesche Stufenfunktion modellieren ließ. Im Produktminimum sind Eigenmoden mit großer Projektion auf Protontransfer-Koordinate sichtbar [71, 97].

2.2.4 Theoretische Untersuchungen zum ESIPT

Unterstützt wurde das oben dargestellte Modell durch ab-initio Rechnungen an HBT auf HF/DFT (engl. *Hartree Fock* bzw. *Density Functional Theory*)- und CIS/TDDFT (engl. *Configuration Interaction Singles* (nur für Einfachanregungen) bzw. *Time Dependent Density Functional Theory*)-Niveau im angeregten Zustand und im Grundzustand [97]. Dabei wurden die Potentialflächen im Bereich des Weges minimaler Energie (engl. *Minimum Energy Path*, MEP), der von der Edukt- (enol-) zur Produktform (keto-Form) führt, berechnet. Die initiale Kontraktion des Chelatringes resultiert darin, dass die Potentialbarriere zwischen enol-Edukt und keto-Produkt erniedrigt wird. Damit geht eine Verkürzung der ON-Distanz einher, während sich die OH-Distanz kaum ändert, was das Bild eines passiven Protons unterstützt.

Schon davor existierten Rechnungen (vorwiegend auf SCF- und CIS 3-21G*-Level) für HBO und HBT, die im Grundzustand das enol-Tautomer und im angeregten Zustand das keto-Tautomer als stabilste Form identifizieren und den PT als in-plane-Mechanismus unter starker Kopplung an planare Biegeschwingungen betrachten [85, 86]. Dies deckt sich mit Untersuchungen der Dynamik anhand von semiklassischen Simulationen [98] an 2-(2'-Hydroxyphenyl)oxazol [99].

Rechnungen auf CASSCF-Niveau behandeln vorzugsweise kleinere PT-Systemen wie OHBA, SA, HIN und Malonaldehyd [100-102]. Sie liefern neben Aussage über die Form der Potentialfläche entlang des MEP insbesondere Informationen über die Lage des Minimums des ${}^1\pi\pi^*$ -Zustandes. Im Fall von Malonaldehyd wird das Verhalten eines ${}^1\pi\sigma^*$ - und ${}^1n\sigma^*$ -Zustandes in Abhängigkeit von einer Proton-Verschiebungskordinate sowie deren Kopplung zum Grundzustand diskutiert [103].

2.2.5 Ungeklärte Fragen

Das vorliegende Modell wurde vorwiegend auf der Basis von detaillierten ultrakurzzeitspektroskopischen Untersuchungen von HBT erstellt. Es stellt sich die Frage, inwieweit die besprochenen Mechanismen bei anderen ESIPT-Systemen ihre Gültigkeit bewahren. Dies betrifft insbesondere auch die Beteiligung von bestimmten Molekülschwingungen am Protontransfer. Es existieren ESIPT-Systeme, bei denen das Reaktionssystem im Chelatring symmetrisch ist und ein Transfer von einem Sauerstoffatom zu einem anderen erfolgt. Die Auswirkungen dieses unterschiedlichen Aufbaus in einem für den Ablauf des PT-Prozesses wesentlichen Teils wurden bisher ebenfalls noch nicht mit hoher Zeitauflösung untersucht.

Die Bedeutung der Molekülskelettschwingungen für den Ablauf des ESIPT wirft die Frage auf, ob bei einer Versteifung des Molekülgerüsts die Molekülvibrationen und damit der Protontransfer selbst behindert werden können. Dazu werden in Kapitel 5 verbrückte PT-Systeme betrachten.

Zudem fehlt für mehrere im Modell geforderten Eigenschaften der experimentelle Nachweis. Dies betrifft insbesondere die Rolle der Koordinate, die das Proton selbst beschreibt. Ist der PT als Tunnelprozess zu verstehen oder nimmt das Proton selbst im Geschehen eine passive Rolle ein? Zur Beantwortung dieser Frage werden in der vorliegenden Arbeit Versuche mit deuterierten PT-Systemen unternommen.

Die bisherige Betrachtungsweise bleibt weiterhin einige wichtige Fragen zur Rückkehr des ESIPT-Systems in den Grundzustand und die dabei beobachtete von Molekül zu Molekül stark variierende Dynamik schuldig. Dieser Frage soll in Kapitel 7 nachgegangen werden.

Keinerlei Untersuchungen existieren bisher zu der Frage, inwieweit sich der ESIPT durch die Anwesenheit anderer Konkurrenzprozesse beeinflussen lässt. Als geeignetes Modellsystem wird dazu der intramolekulare Doppelprotontransfer in Kapitel 8 untersucht. Die darin erzielten Ergebnisse über die mit dem Prozess verknüpfte Wellenpaketsdynamik liefern neue Einsichten dazu, inwieweit molekulare Schwingungen durch einen reaktiven Prozess angeregt werden können, und eröffnen neue Möglichkeiten der Lenkung der Reaktion in gewünschte Kanäle.

3 Methodik

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung ultraschneller Prozesse wie Elektron- und Protontransfer an unterschiedlichsten Molekülsystemen. Zur Auflösung der Elektron- und Protontransferprozesse ist die Anwendung von Ultrakurzzeitspektroskopie mit hoher Zeitauflösung und spektraler Abstimmbarkeit sowohl im sichtbaren als auch im ultravioletten Spektralbereich unerlässlich. Dabei wurde auch erstmals der schwer zugängliche Bereich zwischen 350 und 400 nm mit guter Zeitauflösung erschlossen und für Messungen verwendet. Bei der eingesetzten Pump/Probe-Spektroskopie wird das Molekül durch einen Pumplichtimpuls im ultravioletten Spektralbereich angeregt und zu späteren Zeiten durch einen geeignet verzögerten Probeimpuls im sichtbaren abgefragt.

Die Molekülproben müssen zunächst geeignet präpariert werden, um auf die interessierenden Eigenschaften gezielt experimentell zugreifen zu können. Insbesondere werden Protontransfersysteme in ursprünglicher und deuterierter Form miteinander verglichen. Das Vorgehen bei der Vorbereitung der Moleküllösungen für die Messungen ist Thema des ersten Teils.

Bevor zeitaufgelöste Messungen in Angriff genommen werden können, ist die Kenntnis der Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften unabdingbar. Diese werden mit den stationären Methoden der cw-Spektroskopie (cw = engl. *continuous wave*) untersucht.

Zur einfacheren Charakterisierung von Laserimpulsen im ultravioletten Spektralbereich, die in den Experimenten standardmäßig eingesetzt werden sollen, werden in Kapitel 3.4 Versuche durchgeführt, die bewährte Autokorrelationsmessung zur Bestimmung der Impulslänge auch für diesen Spektralbereich gangbar zu machen. Desweiteren wurden wichtige Möglichkeiten erschlossen, Laserimpulse im ultravioletten Spektralbereich zu formen und Impulsfolgen mit definiertem Abstand zu erzeugen. Diese lassen sich für spätere Experimente zur kohärenten Kontrolle an Molekülen einsetzen.

Um die wesentlichen Aussagen und Kennzahlen aus den aufgenommenen Daten zu extrahieren, werden Modellfunktionen verwendet, die an die Messdaten angepasst werden. In Abschnitt 3.6 wird das dazu eingesetzte Verfahren beschrieben. Für viele der sich aus der Modellfunktion ergebenden Werte sind für eine physikalische Aussage Vergleiche mit theoretischen Rechnungen nötig. Dies betrifft insbesondere die möglichen Schwingungsformen der Moleküle. Diese wurden mit ab-initio-Methoden berechnet. Abschnitt 3.7 beschreibt das dafür nötige Vorgehen.

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Probenhandhabung bei der Messung

3.1.1.1 Elektrontransfer

Die Elektrontransfer-Systeme wurden freundlicherweise von Dr. Torsten Fiebig (TU München, jetzt Boston College, USA) zur Verfügung gestellt. Die Synthese dieser Pyren-Derivate und die Reinigung mit HPLC wurde von Dr. Kühnle am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie in Göttingen durchgeführt. Um Dimerisation zu verhindern, wurden für die Messung Konzentrationen kleiner als 10^{-4} M verwendet. Als Lösungsmittel kam Acetonitril zum Einsatz. Aufgrund der geringen Konzentration wurde für die Messungen eine Standküvette mit 1 mm Schichtdicke und 1,25 mm dicken Küvettenfenstern verwendet. Es wurde kein Absinken des Messsignals über längere Zeiten beobachtet, das auf eine Degradation der Probe oder die Zerstörung der Moleküle durch Photoanregung hinweisen könnte.

3.1.1.2 Protontransfer

Für die Untersuchung des Protontransfer kamen sechs verschiedene Moleküle (eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Substanzen folgt später) zum Einsatz. Es wurden jeweils Lösungen in Cyclohexan verwendet. Die Konzentration der Messlösung wurde immer so gewählt, dass bei einer Schichtdicke von 120 μm ca. 50 % des ultravioletten Pumplichtes absorbiert wurden. Typische Konzentrationen lagen damit bei einigen mmol/l und waren damit niedrig genug, um die Bildung von Dimeren zu verhindern, die eventuell zu intermolekularem Protontransfer zwischen den Molekülen führen könnte. Die Messung erfolgte in Durchflussküvetten (für Details s. [104]). Die Schichtdicke der Lösung wird durch eine Teflonabstandstück bestimmt und betrug normalerweise 120 μm . Die Küvettenfenster bestanden, um den UV-Anrege-Impuls durchzulassen, aus Quarz-Glas und waren nur 200 μm dünn, um störende nichtlineare Effekte der Küvettenfenster bei der Messung zu unterdrücken. Das gesamte angeregte Volumen der Lösung wird nach jedem Laserimpuls ausgetauscht. Als Pumpe kam zunächst eine Spritzenpumpe zum Einsatz, bei der die Messlösung vor und zurück gepumpt wird. Später wurde eine Micro-Zahnpumpe (Serie 180, Micropump Limited) verwendet. Diese bietet den Vorteil, dass keine Umkehrpunkte beim Pumpvorgang auftreten. Zudem ist keine Veränderung der Positionierung der Küvette bei Austausch der Probe erforderlich. Eine Abhängigkeit der Messungen von der Pumpenart war nicht zu beobachten. Auch bei den Protontransfersubstanzen tritt keine Zerstörung oder Degradation der Moleküle auf.

3.1.2 Deuterierung von Protontransferproben

Im Laufe der Untersuchungen wurde Substitutionen des Protons im reaktiven Chelatring durch Deuterium vorgenommen, um die Rolle des Protons selbst zu erkunden. Die Arbeiten

zur Deuterierung wurden in Kollaboration mit Dr. Armin Ofial (Lehrstuhl für Organische Chemie Prof. Mayr, LMU München) durchgeführt.

Dazu wurde in Tetrachlorethylen aufgelöstes 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazol (HBT) mit schwerem Wasser (Deuteriumoxid von Merck, min. 99,8%) gemischt und die Lösung geschüttelt. Anschließend wurden die beiden Phasen getrennt. Aufgrund des erheblich höheren pK_a -Wertes, der als Maß dafür dient, wie leicht ein Proton abgegeben wird (ein hoher Wert entspricht einer geringen Bereitschaft, ein Proton abzugeben), für Protonen, die am Benzolring gebunden sind, tritt nur eine Substituierung des Protons im Chelating auf. Es bildet sich die deuterierte Form von HBT (DBT). Die Bestimmung des Deuterierungsgrades lässt sich durch die Stärke der breiten OH-Schwingungsbande bei etwa 3000 cm^{-1} im Infrarotspektrum erreichen. Dazu kamen Fouriertransform(FT)-Spektrometer (Typ IFS66 bzw. IFS66v/S, Bruker) zum Einsatz. Gemessen wurde in Küvetten mit CaF_2 -Fenstern und - aufgrund des geringen molaren Absorptionskoeffizienten der IR-Bande von $50\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ [60] – großen Schichtdicken von 2 mm. Um die gewünschte OH-Bande bestimmen zu können und mit derselben Lösung zeitaufgelöste UV/VIS-Messungen machen zu können, wurde als Lösungsmittel Tetrachlorethylen (Fa. Merck, Uvasol) gewählt. Dieses besitzt im Bereich von $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ keine ausgeprägten Banden, da es keine CH-Bindungen aufweist [105], und wurde schon von anderen Gruppen für Kurzzeitspektroskopie erfolgreich eingesetzt [60]. Abbildung 3.1 zeigt das aufgenommene FTIR-Spektrum von HBT/DBT.

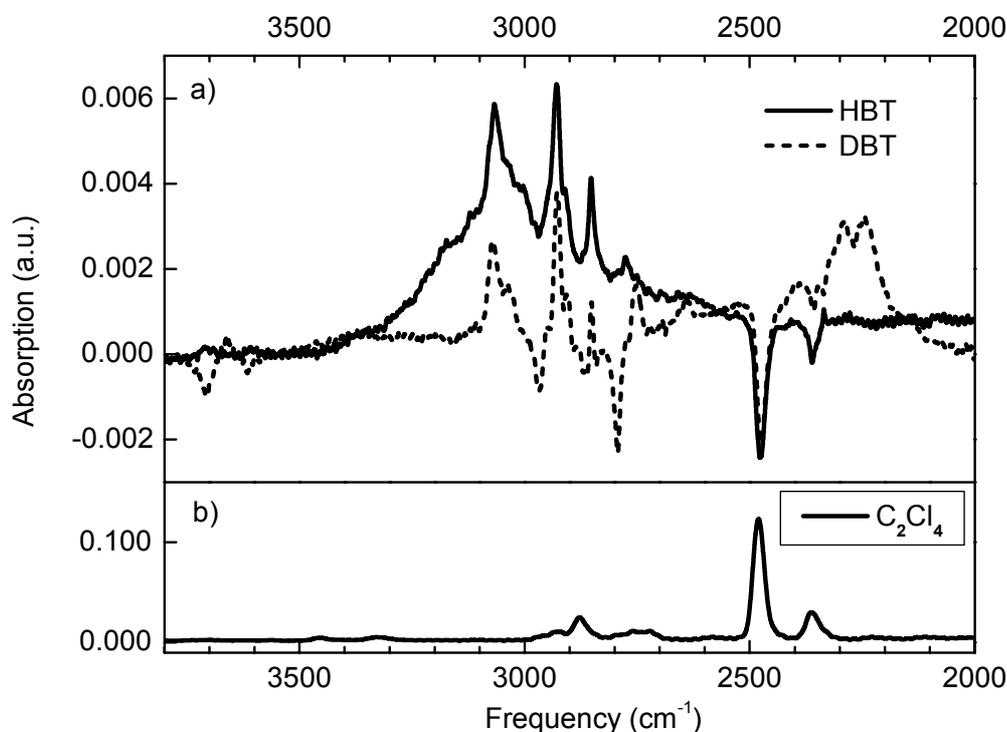


Abbildung 3.1: a) Infrarot-Spektrum von HBT und DBT (1,7 mM) in Tetrachlorethylen (C_2Cl_4). Die breite OH-Bande zwischen 2800 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} in HBT weicht der OD-Bande zwischen 2100 cm^{-1} und 2400 cm^{-1} . b) Infrarot-Spektrum von C_2Cl_4 bei derselben Schichtdicke.

Deutlich zu sehen ist eine breite Bande im Bereich von $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, die bei Deuterierung praktisch verschwindet, während eine Bande bei 2300 cm^{-1} auftaucht. Diese ist der OD-Streckschwingung zuzuordnen [80]. Deutlich überlagert ist diesen Banden jedoch noch immer eine relativ starke Bandenstruktur des Lösungsmittels, die eine akkurate Abschätzung des Deuterierungsgrades nicht zulässt. Zudem erwies sich in Tetrachlorethylen gelöstes HBT bzw. DBT als ungeeignet für Kurzzeitmessungen, da innerhalb kurzer Messzeit eine Degradation der Probe auftrat. Diese ist wohl durch Radikalbildung und damit verbundene Reaktionen bedingt und soll hier nicht weiter betrachtet werden.

Ziel der weiteren Deuterierungsversuche war daher, für die Messung deuteriertes, in Cyclohexan gelöstes HBT zu erhalten. Aufgrund der ausgeprägten Bandenstruktur von Cyclohexan im infraroten Spektralbereich ist eine Charakterisierung durch IR-Spektren ungeeignet.

Für eine quantitativere Messung des Substitutionsgrades erwies sich die Charakterisierung über NMR (Kernspinresonanz, engl. *Nuclear Magnetic Resonance*) als geeignete Methode. Dabei wird die Wechselwirkung des Kernspins mit einem externen Magnetfeld ausgenutzt. Je nach Abschirmung des Kerns durch Elektronen fällt das effektiv auf den Kern wirkende Magnetfeld und damit diese Wechselwirkung unterschiedlich aus [106]. Das Spektrum ergibt sich in Abhängigkeit der sog. chemischen Verschiebung δ , die mit der Änderung der Resonanzfrequenz zusammenhängt:

$$\delta[\text{ppm}] = 10^6 \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Standard}}}{\nu_0} \quad (3.1)$$

Als Standard dient dabei das Signal ν_{Standard} von Tetramethylsilan, ν_0 ist die Resonanzfrequenz des isolierten Kerns, ν_{Probe} das Signal der Probe.

Im vorliegenden Fall wird ein Puls-Fourier-Transform-NMR (Typ 200/54, Oxford Instruments) verwendet. Bei diesem werden die Kernspins durch einen kurzen Hochfrequenzimpuls aus der Feldrichtung herausgedreht. Das aufgezeichnete Signal beschreibt die Wiederausrichtung der Kerne. Durch Fouriertransformation lässt sich daraus ein Spektrum gewinnen [106]. Die Feldstärke betrug $4,7\text{ T}$, was zu einer ^1H -Resonanzfrequenz von 200 MHz führt. Aufgrund des differierenden gyromagnetischen Verhältnisses liefert Deuterium in diesem Frequenzbereich keinen Signalbeitrag. Das Spektrum (s. Abbildung 3.2) enthält neben der Eichlinie von Tetramethylsilan bei sehr geringer chemischer Verschiebung (hier nicht dargestellt) Beiträge der an den Benzolring gebundenen Protonen sowie des Protons in der Hydroxy-Gruppe des Chelattrings. Letzteres wird am wenigsten durch die zugehörigen Elektronen abgeschirmt und erzeugt damit eine von den anderen deutlich separierte Linie mit erheblich größerer Verschiebung.

Um eine ausreichende Lösungskonzentration zu erreichen, den Einfluss von Protonen bei der NMR-Messung zu vermeiden und der guten Verdampfungseigenschaften wegen, wurde HBT bzw. sein deuteriertes Pendant in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) gelöst. Die Deuterierung

erfolgte durch mehrstündiges Rühren mit D_2O . Die organische Phase wurde mit einem Scheidetrichter abgetrennt und das Chloroform in einem Rotationsverdampfer eliminiert (s. Abbildung 3.2 a; für Details s. [107]).

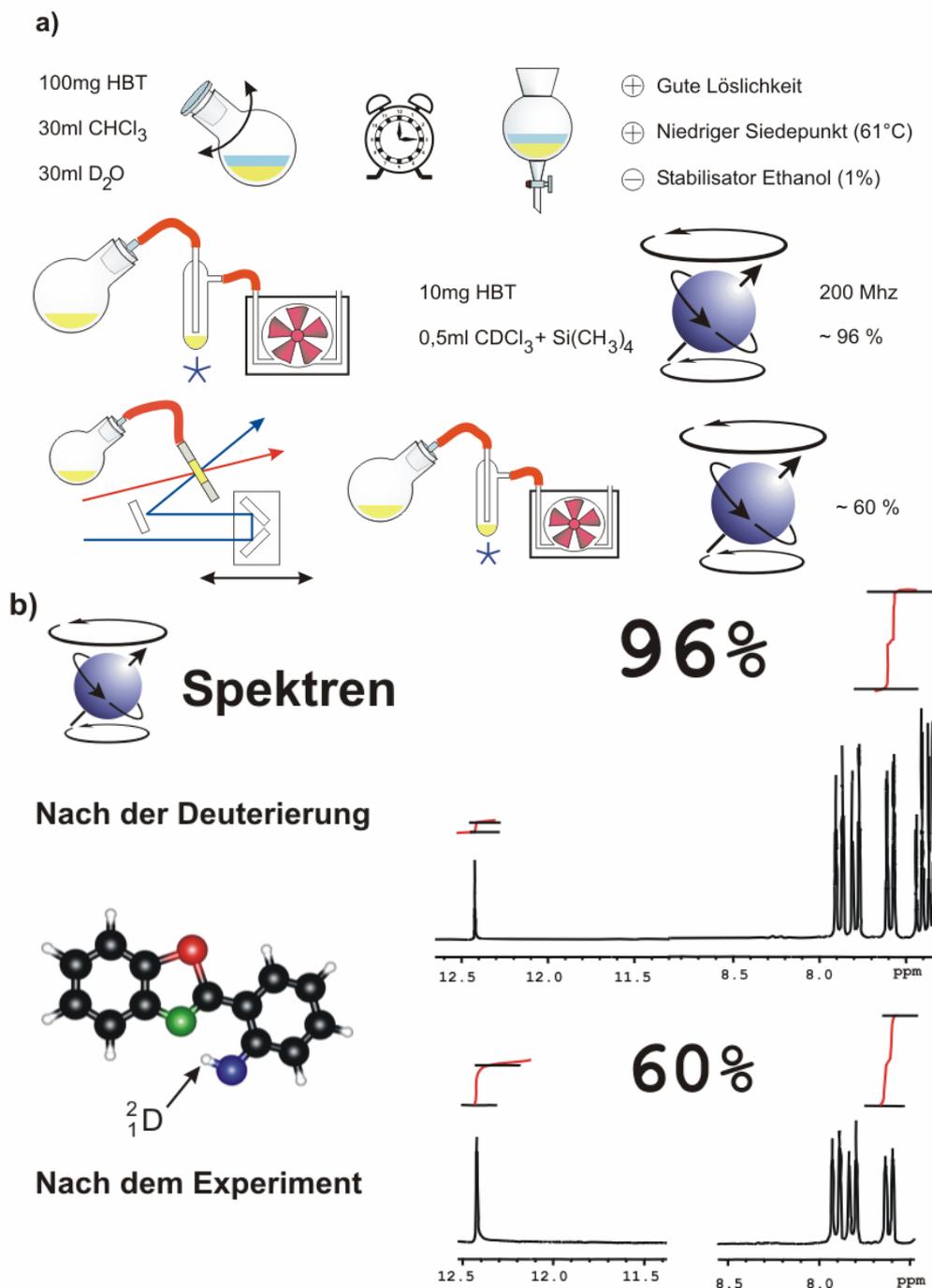


Abbildung 3.2: a) Vorgehen bei der Deuterierung von HBT. Die angegebenen Reagenzien werden einige Stunden miteinander gemischt und danach die HBT-Lösung mit einem Scheidetrichter abgetrennt (oben). Durch Verdampfen des Lösungsmittels erhält man kristallines DBT. Die NMR-Analyse ergibt einen Deuterierungsgrad von bis zu 96 % (Mitte). Eine NMR-Analyse nach der Pump/Probe-Messung ergab einen Deuterierungsgrad von etwa 60 % (unten). b) NMR-Spektren zur Bestimmung des Deuterierungsgrades der Probe für die beiden in Abbildung 3.2 a geschilderten Fälle.

Der Deuterierungsgrad der organischen Phase wurde anhand jeweiliger Integration über die Linien des ES IPT-Protons und eines Benzol-Protons und anschließende Division dieser Werte bis zu 96 % bestimmt (s. Abbildung 3.2 b). Nach Wiederauflösen in CDCl_3 betrug der Anteil nur noch 92 %. Löst man DBT in Cyclohexan (Merck, Uvasol), verdampft dieses wieder und stellt anschließend wiederum eine Lösung in CDCl_3 zur NMR-Messung her, so beträgt der deuterierte Anteil nur noch 21 %. Dieser Wert ist trotz zu berücksichtigender Verluste beim Verdampfen der Lösungsmittel, die bei Cyclohexan aufgrund ungünstigeren Dampfdrucks höher ausfallen, sehr niedrig und weist darauf hin, dass im Lösungsmittel vorhandenes Restwasser sowie Luftfeuchtigkeit und Wasserdampfniederschlag auf den verwendeten Glasgefäßen zu einem Rücktausch des Deuteriums geführt hat. Um dies zu erschweren, wurde das Cyclohexan in D_2O geschüttelt und damit mit diesem gesättigt. Hierauf wurde DBT darin gelöst. Eine Analyse nach Abdampfen von Cyclohexan und erneutem Auflösen in CDCl_3 ergab einen Deuterierungsgrad von 62 %. Berücksichtigt man die Verluste durch Abdampfen des Lösungsmittels und wiederholtes Lösen, erscheint ein Deuterierungsgrad von über 80 % in dieser Lösung realistisch. Diese so behandelte Lösung wurde für die Messungen verwendet.

3.2 UV/VIS-Pump-Probe-Spektroskopie mit höchster Zeitauflösung

3.2.1 Stationäre Charakterisierung

Zur Bestimmung der Absorption standen UV/VIS/NIR-Spektrometer (Perkin Elmer, Modell „Lambda 19“ sowie „Specord S100“, Firma Analytik Jena) zur Verfügung. Für die Messung wurden Quarzglas-Küvetten (Hellma) mit einer Schichtdicke von 1 mm verwendet. Als Referenz diente jeweils eine Messung mit reinem Lösungsmittel.

Die Fluoreszenz der Proben wurde mit einem Doppelmonochromator-Fluorimeter (Fluorolog der Firma Spex) gemessen. Für die Anregung der Probe sorgte das Licht einer Hochdrucklampe mit nachgeschaltetem Monochromator zur Selektion der Anregungswellenlänge. Das Fluoreszenzlicht wurde meist in senkrechter Richtung zur Anregung aufgesammelt. Um gestreutes Licht der Anregung im Fluoreszenzlicht zu unterdrücken, kamen geeignete Langpasskantenfilter zum Einsatz. Das Fluoreszenzlicht durchläuft einen Doppelmonochromator und wird dahinter mit einem Photomultiplier detektiert. Das Signal wird auf die Empfindlichkeit des Detektors bei verschiedenen Wellenlängen korrigiert.

3.2.2 UV/VIS-Zweifarbenspektrometer

Für Messungen mit extrem hoher Zeitauflösung kommt ein speziell designtes UV/VIS-Zweifarbenspektrometer zum Einsatz, mit dem transiente Absorptionsänderungen bis zu etwa 0,2 Promille nachgewiesen werden können [95]. Der Aufbau ist in Abbildung 3.3 skizziert.

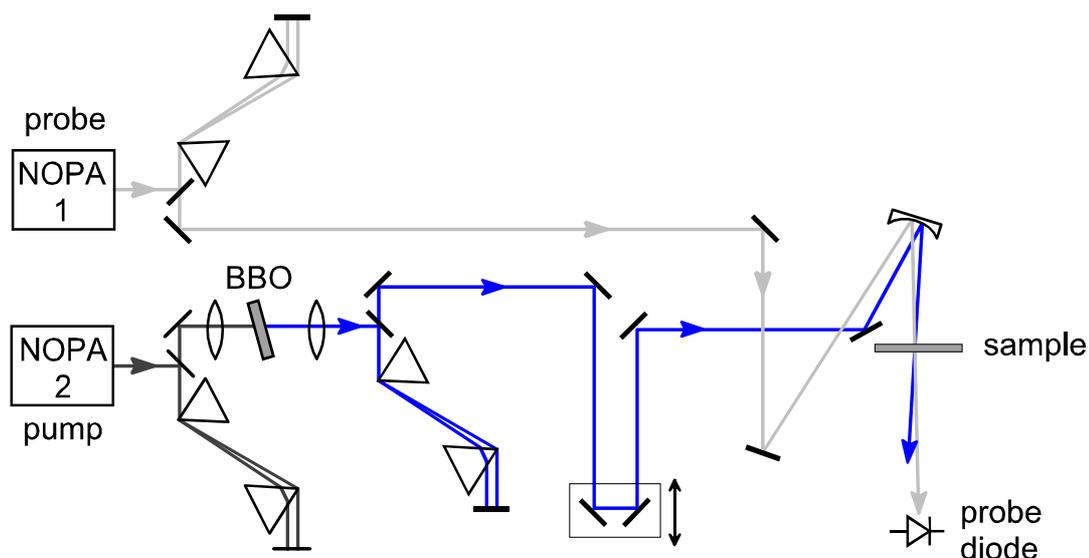


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau zur Messung der transienten Absorption.

Als Pumpsystem dient ein selbstgebautes Ti:Sa-Laser-System, bestehend aus einem Ti:Sa-Oszillator mit regenerativem Verstärker [108]. Dieses liefert 60 fs-Impulse mit einer Zentralwellenlänge von 810 nm bei einer Energie von 400 μJ und 1 kHz Repetitionsrate. Die Schwankungen sind kleiner als 1% (rms). Damit werden zwei nichtkollinear phasenangepasste optisch parametrische Verstärker (NOPA, engl. *Noncollinearly phase-matched Optical Parametric Amplifier*) betrieben, die in unserer Arbeitsgruppe erstmals entworfen worden sind [109-112]. In Abbildung 3.4 ist deren Aufbau schematisch dargestellt.

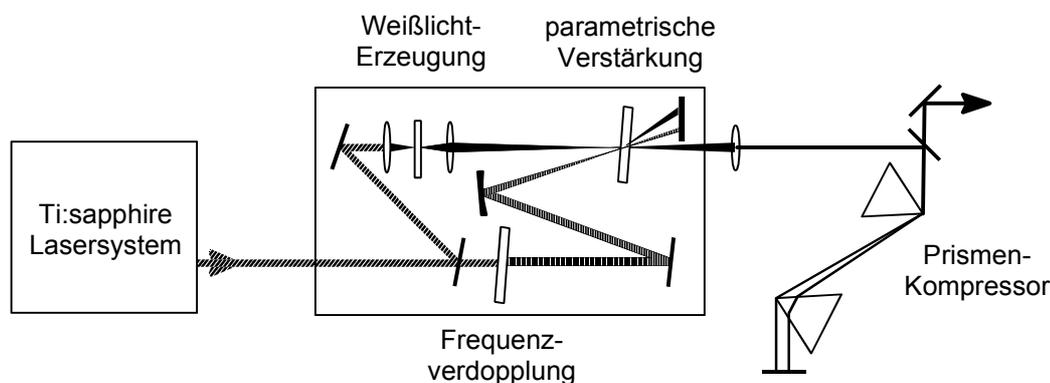


Abbildung 3.4: Skizze des Aufbau eines NOPA mit Kompression durch einen Prismenkompressor.

Ein einfilamentiges Weißlicht wird durch Fokussierung eines kleinen Anteils des Pumplichts (etwa 1 μJ) bei 800 nm in einen 3mm dicken Saphirkristall erzeugt [113, 114]. Der Hauptteil wird in einem 500 μm dicken BBO-Kristall frequenzverdoppelt und dient zum Pumpen des parametrischen Verstärkungsprozesses. Der Weißlichtstrahl und der frequenzverdoppelte Pumpstrahl werden in einem 2 mm dicken BBO-Kristall überlagert. Der Winkel von etwa 4° zwischen Pump- und Signalstrahl ist so gewählt, dass die Phasenanpassungsbedingung in erster Näherung nicht von der Wellenlänge abhängt, was sich in einer sehr großen Verstärkungsbandbreite äußert [109-112]. Durch Änderung der Verzögerung zwischen Pump- und

Weißlichtimpulse lassen sich unterschiedliche Spektralbereiche des gechirpten Weißlichtimpulses von 460 nm und 730 nm oder wahlweise im infraroten Spektralbereich von 900-1600 nm verstärken. Durch Einsatz eines Prismenkompressors [115] mit Quarzglasprismen lassen sich die Impulse bis zu 10 fs komprimieren [116]. Durch Einsatz von adaptiver Optik und Anwendung rein reflektiver Komponenten im Aufbau sind Impulslängen z.T. deutlich unter 10 fs erreichbar [12-14].

Für die Anregung der Probe kommt ein NOPA mit zwei Verstärkerstufen [117] zum Einsatz, der typischerweise im roten Spektralbereich zwischen 620 nm und 700 nm Impulse mit einer Energie von ca. 6 μ J liefert. Diese werden mit mehreren Reflexen an „gechirpten“ Spiegeln vorkomprimiert und danach zur Frequenzverdopplung in einen 100 μ m β -Bariumborat-Kristall (BBO, Typ I, Schnittwinkel 35°) fokussiert. Die Kompression erfolgt anschließend mit einem Prismenkompressor mit Quarzglasprismen. Details dazu finden sich in [118, 96].

Für die Erzeugung von Impulsen im Bereich von 375 nm Zentralwellenlänge wurde erstmals das frequenzverdoppelte Licht eines NOPAs mit einer zweiten Weißlichtstufe eingesetzt. Diese ist nötig, um im Bereich der Fundamentalen des Verstärkers ein unstrukturiertes Weißlicht zu erhalten, das dann verstärkt werden kann. Im Gegensatz zum bisherigen Vorgehen, bei dem das zweite Superkontinuum mit nahinfraroten Lichtimpulsen bei Wellenlängen größer als 1000 nm generiert wurde [110], erfolgte im vorliegenden Fall die Erzeugung mit dem Ausgangsimpuls der ersten Stufe bei ca. 700 nm Zentralwellenlänge, also sichtbaren Lichtimpulsen, mit 660 nJ Energie. Das so erhaltene und mit einem 1 mm dicken RG715 gefilterte Spektrum ist in Abbildung 3.5 zu sehen.

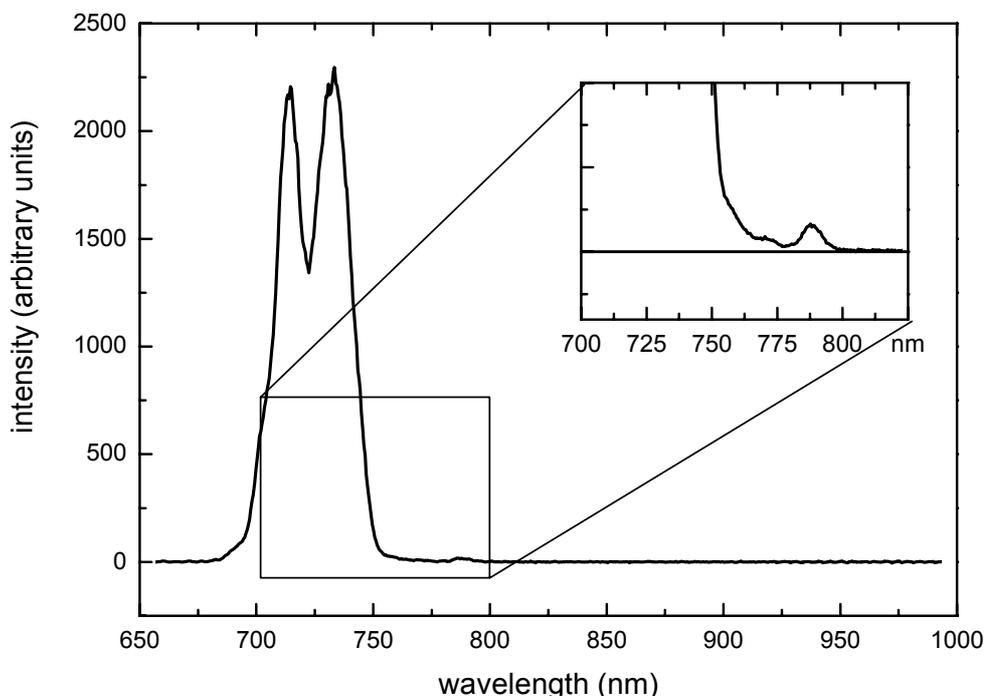


Abbildung 3.5: Weißlicht erzeugt mit einem NOPA-Impuls bei 700 nm (660 nJ Energie).

Parametrische Verstärkung führt zu einem nahezu gaußförmigen Spektrum bei 752 nm mit einer FWHM-Breite von etwa 21 nm bei Impulsenergien bis 4,5 μJ . Dieses wird ohne Vor-kompression unter Fokussierung mit einer 100 mm Quarzglaslinse direkt in einem 100 μm dicken BBO-Kristall frequenzverdoppelt und das Verdoppelte wie oben beschrieben komprimiert. Man erreicht dabei UV-Impulse bei 375 nm mit einer Energie von 600 nJ und vergleichbarer Impulslänge wie für Impulse im Bereich von 300 nm bis 350 nm (s. später).

Der zweite NOPA wurde einstufig betrieben und zur Abfrage der Probe auf Wellenlängen im Bereich des Fluoreszenzspektrums eingestellt. Auch hier erfolgte die Kompression mit einem Quarzglasprismenkompressor.

Der Pumpstrahl zur Anregung des Moleküls läuft über eine Verzögerungsstrecke mit einem maximalen Verschieberegion von 130 ps. Vom Abfragestrahlenbündel wird zur Messung ein Referenzbündel mit einer Keilplatte abgespaltet. Anrege- und Abfragebündel werden mit einem Parabolspiegel in die Probe fokussiert. Die Fokusbereiche betragen dabei 200 μm bzw. 80 μm , um auch bei leichter Verschiebung der Fokus des Pumpbündels bei Bewegung der Verzögerungsstrecke stets einen guten Überlapp der beiden Foci in der Probe zu gewährleisten. Der Anregeimpuls weist Energien zwischen 60 nJ und 150 nJ auf, der Abfrageimpuls hat weniger als ein Zehntel dieses Wertes. Zu hohe Energien können durch nichtlineare Effekte in den Küvettenfenstern und im Lösungsmittel unerwünschte Signalbeiträge verursachen. Der Referenzstrahl sowie Pump- und Probestrahl nach dem Probandurchgang werden mit Silizium-Photodioden aufgenommen. Die Datenerfassung erfolgt über integrierende Analog-Digital-Konverter (LeCroy 2249W), die mit einem PC ausgelesen werden. Mit einem Chopper im Anregestrahlengang wird jeder zweite Impuls geblockt, bei dem die Probe dann nicht angeregt wird. Das normierte Messsignal der Transmission T_{norm} ergibt sich gemäß:

$$T_{\text{norm}} = \frac{\frac{S_{\text{probe}}^{\text{angeregt}}}{S_{\text{probe}}^{\text{unangeregt}}}}{\frac{S_{\text{referenz}}^{\text{angeregt}}}{S_{\text{referenz}}^{\text{unangeregt}}}} \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnen S_{probe} bzw. S_{referenz} das Signal der Abfrageimpulses nach Durchgang durch die Probe bzw. das Referenzsignal ohne Probandurchgang. Um das Rauschen zu verringern, wird für jeden Messpunkt über 500 Messwerte gemittelt. Typischerweise werden vier Messkurven aufgenommen und davon das arithmetische Mittel gebildet. Damit ist eine Auflösung von Transmissionsänderungen bis zu $2 \cdot 10^{-5}$ erreichbar.

Zur Findung des Zeitnullpunktes wurden Farbstoffe verwendet, die dort Ausbleichen der Absorption bzw. stimulierte Emission zeigen. Um den Zeitnullpunkt in Hinblick auf Molekülmessungen möglichst genau bestimmen zu können und Informationen über die Zeitauflösung zu gewinnen, wurde vor jeder Messung direkt am Probenort eine Kreuzkorrelation durch Differenzfrequenzmischung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls in einem 25 μm dicken BBO-

Kristall aufgenommen. Dabei wurde in den Strahlengang dieselbe Menge an dispersiven Elementen wie bei der späteren Messung eingebracht. Auf diese Weise ließ sich der Zeitnullpunkt auf ± 5 fs genau festlegen.

Bei Verwendung zweier unabhängig voneinander einstellbarer NOPAs hängt die Zeitauflösung zudem vom Auftreten zeitlicher Fluktuationen zwischen diesen ab. Bestimmungen des zeitlichen Jitters durch Interferenzmessungen ergaben weit weniger als eine Schwingungsperiode des Feldes entsprechend einem Wert von 1-2 fs [119]. Der Jitter stellt somit keine Limitierung der Zeitauflösung dar.

Abbildung 3.6 zeigt typische Kreuzkorrelationsmessungen. Routinemäßig wurde eine Halbwertsbreite von 40 fs erreicht.

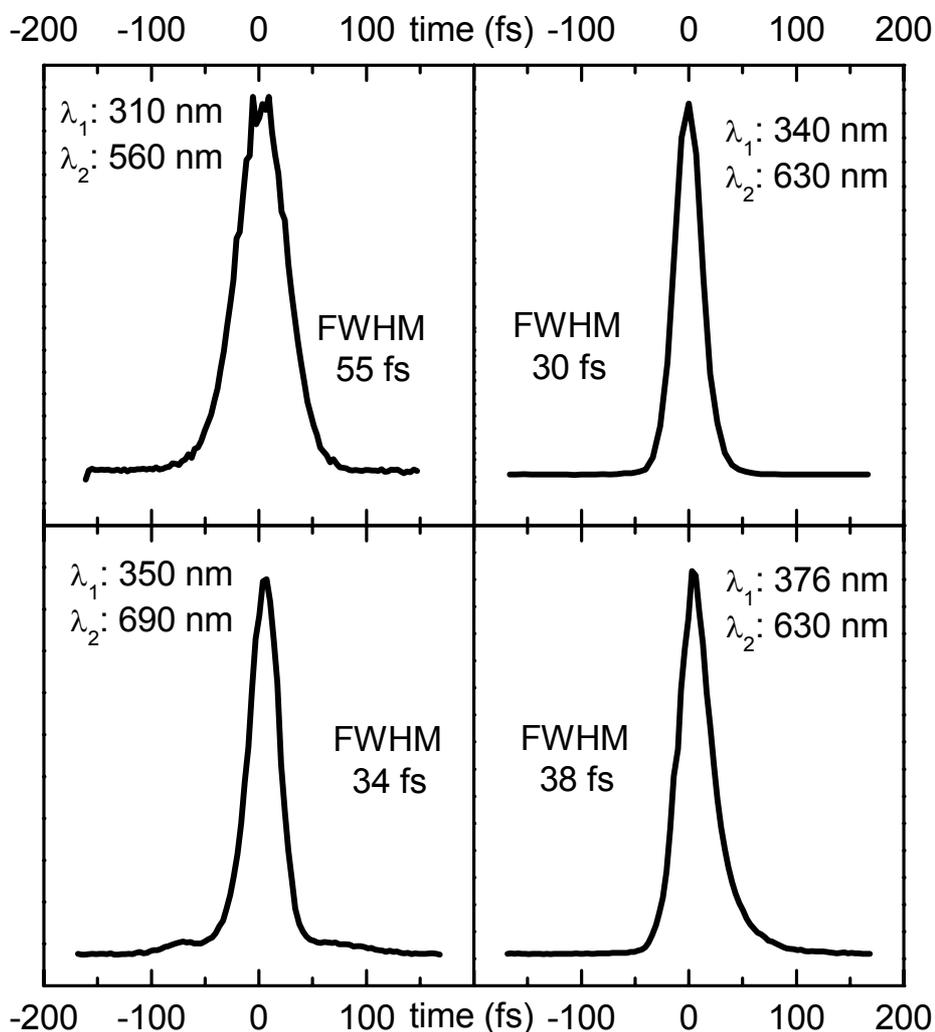


Abbildung 3.6: Kreuzkorrelationsmessungen für verschiedene Anrege/Abfrage-Wellenlängen.

Die Länge des Abfrageimpulses wurde vorher durch eine Autokorrelation bestimmt. Sie lag je nach Wellenlänge zwischen 19 fs und 30 fs. Das Kreuzkorrelationssignal bestimmt sich gemäß der Formel [120]:

$$S_{CC}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{Anregung}(t) \cdot I_{Abfrage}(t - \tau) dt \quad (3.3)$$

Daraus lässt sich eine UV-Impulslänge von 25 fs bis 30 fs folgern.

3.3 UV/VIS-Breitbandmessungen

Um einen Überblick über die bei einem Molekül vorhandenen Relaxationsprozesse zu gewinnen, bietet sich ein Pump-Probe-Experiment mit breitbandiger Abfrage an. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden zwei nur geringfügig unterschiedliche Aufbauten verwendet. Beim ersten wird die Probe mit der verdoppelten Fundamentalen eines regenerativen Ti:Saphir-Verstärkersystems (CPA 2001, Clark) bei 387 nm und einer Impulslänge von etwa 150 fs angeregt. Dieser Impuls läuft über eine variable Verzögerungsstrecke. Zur Erzeugung eines breitbandigen Abfragekontinuums wurden ca. 1 μ J der Fundamentalen bei 775 nm verwendet. Dieser Impuls wurde mit einer Linse (Brennweite $f=50$ mm) in ein planparalleles Saphir-Substrat mit einer Dicke von 2 mm fokussiert. Das Weißlicht wird kollimiert und in ein Referenz- und ein Abfragebündel aufgeteilt. Letzteres wird mit einem Parabolspiegel in die Probe fokussiert. Beide Strahlen werden in einem Monochromator spektral aufgespalten und mit integrierenden Photodioden (Becker&Hickl, Typ PDI-400-1-P-UV) detektiert. Zur Aufnahme eines Spektrums wird mit dem Monochromator der gewünschte Wellenlängenbereich bei konstanter Zeitverzögerung des Anregeimpulses durchfahren. Durch die Qualität des Weißlichtes bedingt sind Messungen zwischen 420 nm und 750 nm möglich. Das Messsignal bestimmt sich wie in Formel 3.2 beschrieben. Die Nullpunktsbestimmung erfolgt durch die Messung des kohärenten Artefakts im Lösungsmittel. Sie liefert auch Informationen über den Chirps des Weißlichtes. Dieser wurde nicht korrigiert und betrug 660 fs zwischen 440 nm und 700 nm in einer 1 mm dicken Standküvette. Typische Anregeenergien betragen etwa 300 nJ bei einer Zeitauflösung von etwa 200 fs. Die Messungen wurden in kommerziell erhältlichen Quarz-Standküvetten (Hellma) mit 1 mm Schichtdicke und selbstgebauten Durchflußküvetten mit 120 μ m Dicke (s. Abschnitt 3.1) durchgeführt.

Der zweite verwendete Breitbandaufbau wurde freundlicherweise von Helmut Satzger und Christopher Root von der Arbeitsgruppe Prof. Zinth zur Verfügung gestellt. Hier erfolgt die Abfrage mit einem in einem 2 mm dicken CaF_2 -Fenster erzeugten Superkontinuum. Dies erlaubt die Ausweitung des Spektralbereichs weit ins Ultraviolette. Aufgrund von Degradation und auftretender Beschädigung wurde das Substrat dergestalt bewegt, dass bei jedem Laserschuss eine andere Stelle getroffen wird. Die Anregung der Probe erfolgte mit der frequenzverdreifachten Fundamentalen eines selbstgebauten regenerativen Ti:Sa-Verstärkers bei 267 nm oder einem frequenzverdoppeltem NOPA ohne nachfolgende Kompression. Die Detektion erfolgt über ein Spektrometer mit eingebautem 42-Dioden-Array, wobei jede Diode bei dem verwendeten Gitter eine spektrale Breite von etwa 8 nm erfasst. Der gleichzeitig aufnehmbare spektrale Bereich beträgt also 336 nm. Dieses Fenster lässt sich im Bereich des

erzeugten Weißlichtes von 330 nm bis 1000 nm frei wählen. Die maximale Zeitverzögerung lag bei 1 ns, die Zeitauflösung zwischen 200 und 300 fs. Details zum Aufbau sind der Literatur entnehmbar [121-123].

Gemessen wurde in einer Schichtdicke von 500 μm , die Anregeenergie pro Impuls betrug 240 nJ (340 nm) bzw. 300 nJ (267 nm). Pro Messpunkt werden 2000 Messwerte gemittelt, eine Referenzmessung, die nach drei aufgenommenen Messpunkten erfolgt, eliminiert Laserschwankungen. Typischerweise wird für das Endergebnis ein arithmetisches Mittel über vier bis sechs Einzelmessungen gebildet. Die Spektren durchlaufen eine Chirp- und Nullpunktkorrektur.

3.4 Charakterisierung von UV-Impulsen durch nichtresonante Zweiphotonen-Absorption in Photodioden

Die Autokorrelationsmessung stellt in der Femtosekundenspektroskopie die Standardmethode zur Charakterisierung kurzer Lichtimpulse im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich dar. Als nichtlinearen Effekt zur Messung verwendet man Summenfrequenzmischung in nichtlinearen Kristallen (z.B. BBO) oder Mehrphotonenabsorption in geeigneten Materialien. Die direkte Charakterisierung von UV-Impulsen durch Summenfrequenzgenerierung scheitert jedoch an der Verfügbarkeit geeigneter Kristalle, bei denen noch eine Phasenanpassung stattfinden kann und die bei der Verdoppelten nicht absorbieren. In einem BBO-Kristall ist eine Phasenanpassung bei Summenfrequenzmischung lediglich für Wellenlängen bis 410 nm [124] möglich. Desweiteren erfordert die benötigte Bandbreite für ultrakurze Impulse möglichst dünne und damit schwer verfügbare Kristalle, um das Messergebnis nicht zu verfälschen [125]. Das Problem, im Ultravioletten keine Autokorrelation messen zu können, wird normalerweise durch die indirekte Messung anhand einer Kreuzkorrelationsmessung mit einem sichtbaren Impuls bekannter Länge umgangen.

Dass sich die Zwei-Photonenabsorption in Festkörpern für die Autokorrelationsmessung gut eignen kann, wurde bereits im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich eindrucksvoll gezeigt [126-130]. Insbesondere auf Halbleitern oder verwandten Festkörpermateriale basierende Photodioden lassen sich problemlos im klassischen Michelson-Aufbau für Autokorrelatoren anstelle der nichtlinearen Kristalle verwenden. Da keine Phasenanpassungsbedingung erfüllt werden muss und die Dicke des Materials nicht die Akzeptanzbandbreite beeinflusst, ist ihre Handhabung sogar leichter als die von nichtlinearen Kristallen. Geeignete Dioden, zu denen auch normale Leuchtdioden zählen, sind kommerziell verfügbar. Im ultravioletten Bereich wurde bisher lediglich die Eignung eines Photonenvervielfachers mit CsI-Kathode zu Autokorrelationsmessung für UV-Impulse im Pikosekundenbereich nachgewiesen [131]. Im Femtosekundenbereich wurde für einen Flammensensor (UV-TRON R2868, Hamamatsu) die prinzipielle Eignung demonstriert [118]. Allerdings erwies er sich für „Online“-

Messungen ungeeignet und schlecht handhabbar. Im folgenden sollen weitere Photodetektoren auf ihre Eignung hin untersucht werden.

Damit Zweiphotonenabsorption überhaupt stattfinden kann, muss für die Bandlücke E_g des verwendeten Materials folgende Bedingung erfüllt sein:

$$h\nu < E_g < 2h\nu \quad (3.4)$$

Bei einer Photokathode ist E_g durch die Austrittsarbeit W zu ersetzen. Ist die Bedingung erfüllt, sollte sich die Anzahl der erzeugten Ladungsträger proportional zum Quadrat der Intensität des einfallenden Lichtes verhalten. Für die Autokorrelation von UV-Impulsen geeignete Detektoren müssen also im Energiebereich einzelner Photonen im sichtbaren und UV-Bereich möglichst insensitive sein (man spricht von „solar blind“), während bei doppelter Energie eine sehr gute Empfindlichkeit vorhanden sein sollte. Für die Realisierung von UV-Autokorrelationen erscheinen damit vor allem Detektoren interessant, deren aktives Material Bandlücken bzw. Austrittsarbeiten von mehr als 5 eV ($\cong 248$ nm) aufweist.

Gemäß dieser Daten erschien die Photoröhre R6800U-26 (Hamamatsu) sehr vielversprechend für die Messung von UV-Autokorrelationen. Das Funktionsprinzip beruht darauf, dass aus dem aktiven Medium Elektronen herausgeschlagen werden, die durch eine Anode angezogen werden. Die aktive Schicht besteht aus Diamant. Dieses Material wurde schon früher zur UV-Autokorrelationsmessung durch Transmissionsänderung bei Zweiquantenabsorption eingesetzt [132, 133]. Die indirekte Bandlücke beträgt etwa 5,5 eV [134]. Wichtiger für die hier betrachteten Prozesse ist jedoch die direkte Bandlücke, für die in der Literatur Werte zwischen 6,5 eV und 7,3 eV [135, 136] angegeben werden. Damit lässt sich bei einem Zweiphotonenprozess für Wellenlängen kürzer als etwa 380 nm ein Elektron ohne die Mithilfe von Phononen in das Leitungsband transferieren. Wie viel zusätzliche Energie zur Ionisation des Elektrons aus der Kathode benötigt wird, ist nicht bekannt. Der Detektor ist laut Datenblatt von 115 nm bis 220 nm sensitiv und sollte damit Autokorrelationsmessungen im Wellenlängenbereich von 330 nm bis 420 nm erlauben. Der Empfindlichkeitsbereich schließt nicht aus, dass auch der phononassistierte Prozess eine Rolle spielt. Oberhalb davon fällt die Empfindlichkeit rasch um drei Größenordnungen ab.

Zur Bestimmung der Detektorantwort wurde zunächst der zu autokorrelierende Laserimpuls mit einem sphärischen Al-Spiegel der Brennweite 100 mm auf die aktive Detektorfläche fokussiert und die Impulsenergie variiert. Bei einem Zweiphotonenprozess sollte das Signal quadratisch mit der Impulsenergie zusammenhängen. In Abbildung 3.7 sind die Ergebnisse für die Photoröhre dargestellt. Man erhält eine nahezu quadratische Energieabhängigkeit (Exponent $m=2,04$), die den Versuch einer Zweiphotonen-Autokorrelationsmessung rechtfertigt. Zunächst wurde die frequenzverdoppelte Fundamentale des Ti:Saphir-Verstärkersystems bei 400 nm vermessen (Abbildung 3.7 a). Dabei ergeben sich Impulslängen von etwa 90 fs bei Annahme von sech^2 -förmigen Impulsen in guter Übereinstimmung mit anderen Messungen.

Hierauf wurden frequenzverdoppelte NOPA-Impulse mit einer Energie von 20 nJ bei einer Wellenlänge von 350 nm autokorreliert (Abbildung 3.7 b).

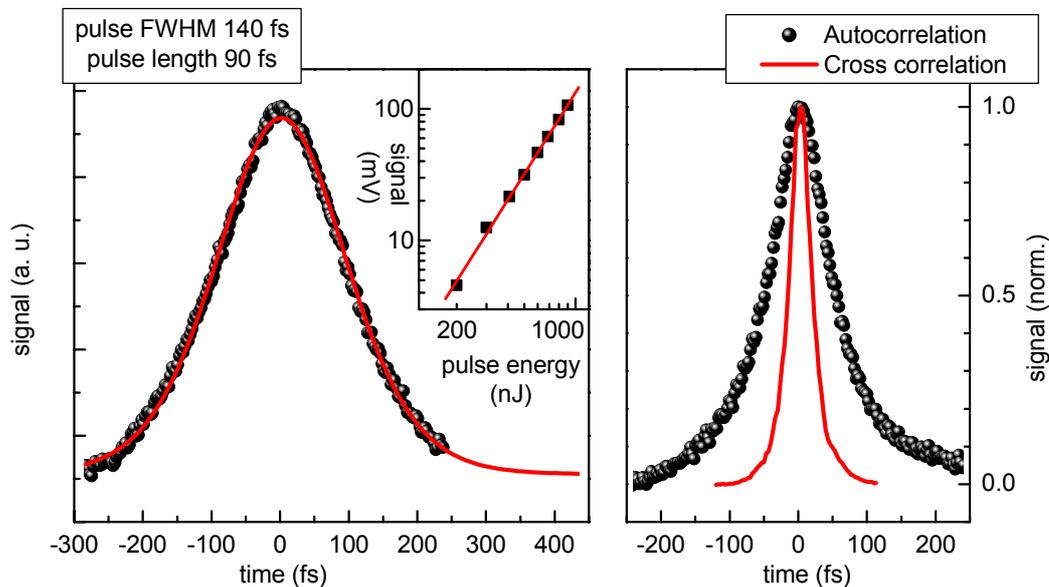


Abbildung 3.7: a) Autokorrelation der frequenzverdoppelten Fundamentalen bei 400 nm. Im kleinen Rahmen ist die Abhängigkeit des Signals von der Impulsenergie dargestellt. b) Charakterisierung eines 29 fs langen Impulses bei 350 nm durch Kreuzkorrelation mit einem kurzen sichtbaren Impuls (schwarz) und durch Autokorrelation mithilfe der Photoröhre (rot). Letztere Messung ergibt zu große Impulsdauern.

Für diese erhält man nach Optimierung des Kompressors, um Effekte der Diodenfenster auszugleichen, Impulslängen von 74 fs. Messungen waren bis zu Impulsenergien von etwa 2 nJ möglich. Eine Kreuzkorrelationsmessung desselben UV-Impulses (Differenzfrequenzmischung mit einem 23 fs langen Impuls bei 610 nm in einem 100 μm dicken BBO-Kristall) ergab Werte von 29 fs. Die Autokorrelationsmessung kurzer UV-Impulse mit der Photoröhre liefert also deutlich zu große Impulslängen.

Als zweiter Kandidat lag eine CsI-Photodiode (R5764, Hamamatsu) vor. Das Funktionsprinzip ist mit dem der vorher beschriebenen Röhre identisch. Als aktives Medium dient hier CsI, das eine Bandlücke von 6,2 eV [137] aufweist und schon zur Charakterisierung längerer UV-Impulse erfolgreich eingesetzt wurde [131]. Der Sensitivitätsbereich wird von 160 nm bis 200 nm angegeben und ist wohl durch die Transmission des Detektorfensters limitiert. Für Zweiphotoneneffekte ist diese Beschränkung irrelevant, es lässt sich also ein größerer spektraler Anwendungsbereich erwarten. Wie stark für längere Wellenlängen die Empfindlichkeit abfällt, war leider nicht bekannt. Abbildung 3.8 a zeigt die Energieabhängigkeit des Diodensignals. Die Steigung der Ausgleichsgerade in doppelt logarithmischer Auftragung beträgt 1,93 und bestätigt damit ein quadratisches Antwortverhalten im Impulsenergiebereich von 50 bis 270 nJ. Die Ergebnisse einer Autokorrelation bei 350 nm und einer testweise im sichtbaren Spektralbereich durchgeführten Autokorrelation sind in Abbildung 3.8 zu sehen. In erste-

rem Fall ergab sich aus einer zuvor durchgeführten Kreuzkorrelationsmessung eine UV-Impulslänge von 45 fs, der Impuls im Sichtbaren war durch eine Autokorrelationsmessung anhand von Bildung der zweiten Harmonischen in einem 100 μm dünnen BBO-Kristall zu 25 fs bestimmt worden. Der Vergleich dieser Messungen zeigt, dass auch mit der CsI-Diode im ultravioletten Spektralbereich zu große Impulslängen gemessen werden (Abbildung 3.8 a). Dafür scheint sie im sichtbaren Spektralbereich für Autokorrelationsmessungen geeignet zu sein (Abbildung 3.8 b).

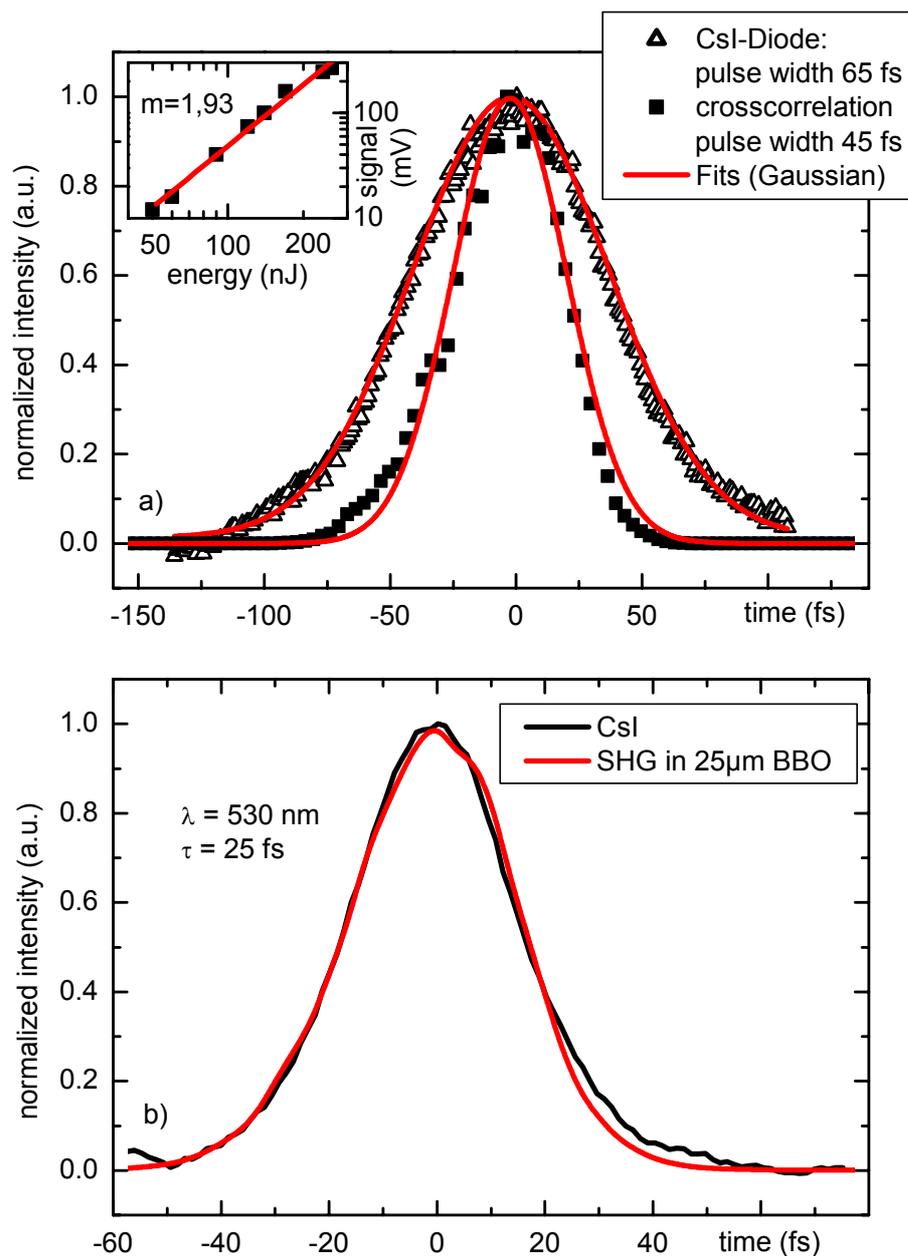


Abbildung 3.8: a) Vergleich zwischen der Autokorrelationsmessung bei 350 nm mit der CsI-Diode und der Kreuzkorrelationsmessung in einem 100 μm dicken BBO-Kristall. Im kleinen Rahmen ist die Detektorantwort in Abhängigkeit von der Impulsenergie dargestellt. b) Die Impulslängenmessung liefert im sichtbaren Spektralbereich mit beiden Methoden übereinstimmende Ergebnisse.

Bei beiden getesteten Dioden weichen die gemessenen Impulslängen im Ultravioletten deutlich von dem per Kreuzkorrelation bestimmten Messwert ab. Durch Messungen mit unterschiedlichen Impulsenergien konnte ausgeschlossen werden, dass es sich bei der Verbreiterung um Sättigungseffekte des Detektors handelt. Der Grund für die Verbreiterung ist vermutlich in langlebigeren Defektzuständen im aktiven Medium zu suchen. Leider sind im Datenblatt der beiden verwendeten Bauteile keine Details über das aktive Material preisgegeben. Beim einkristallinen Diamanten kommen als Defekte Stickstoff-Leerstellen-Fehlstellen in Frage [138], die als Einzelphotonenquellen wegen ihres starken „Photon Antibunching“ auch bereits eine Anwendung gefunden haben [139]. In polykristallinen Diamantfilmen tritt eine hohe Dichte an Fehlstellen, Stapelfehlern, Korngrenzen und anderen Verunreinigungen auf [140-142]. Intermediäre Zustände bei Photoemission hervorgerufen durch Zweiphotonenabsorption sind bereits bei Autokorrelationsmessungen in Photonenvervielfachern beobachtet worden [143] und können auch hier eine Rolle spielen. Dabei kann der Zwischenzustand bevölkert werden und von dort erst eine Photoionisierung mit dem zweiten Photon erfolgen. Die geringe absolute Verlängerung der Autokorrelation weist darauf hin, dass die Lebensdauer dieses Zustandes relativ kurz ist. Damit sollte dieser Effekt bei der Korrelation von UV-Impulsen länger als 150 fs keine kritische Rolle mehr spielen. Im Endeffekt eignen sich also beide Photoröhren zur Bestimmung der Pulslänge langer UV-Impulse sowie zur relativen Einstellung der Impulslänge, wie es beispielsweise bei der Einstellung eines Prismenkompressors nötig ist. Die absolut gemessenen Impulslängen weichen jedoch vom realen Wert ab. Desweiteren gestalten sich die Messungen aufgrund eines großen Signaluntergrunds, der von der immer noch schwach vorhandenen Empfindlichkeit für Ein-Photonen-Prozesse herrührt, nicht ganz einfach, was auch schon in anderen Fällen bei Autokorrelationsmessungen durch Zweiphotonenabsorption berichtet wurde [118].

3.5 Erzeugung strukturierter UV –Impulse

Die für die Anregung im Experiment benutzten UV-Impulse wurden für alle berichteten Molekülmessungen durch Frequenzverdopplung erzeugt. Für viele Experimente wäre jedoch auch eine Anregung mit strukturierten Impulsen oder Mehrfachimpulsen wünschenswert. Ziel ist die Kontrolle von chemischen Reaktionen. Oft lassen sich gewissen Reaktionspfaden eines Moleküls dominante Gerüstschwingungen zuordnen. Durch konstruktive Überlagerung von Wellenpaketen müsste es möglich sein, gezielt diese Molekülschwingungen resonant anzuregen, um den damit assoziierten Reaktionskanal zu bevorzugen [144-146]. Abbildung 3.9 demonstriert, wie ein solches Kontrollexperiment ablaufen könnte. An I_2 und Farbstoffen sind bereits Versuche mit phasengekoppelten Lichtimpulsen zur Präparation und Quanteninterferenz zweier Wellenpakete im angeregten Zustand durchgeführt worden [147-149].

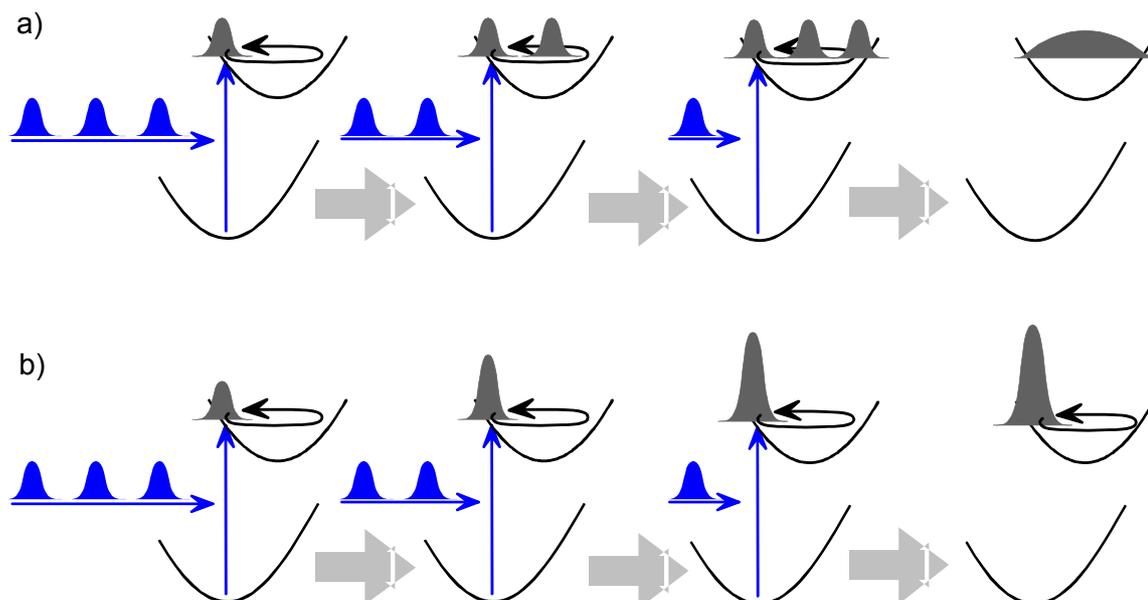


Abbildung 3.9: Mögliches Szenario für ein Kontrollexperiment. Es wird die Potentialfläche des angeregten Zustandes betrachtet. a) Bei zufälligem zeitlichen Abstand der Impulse mündet die Überlagerung in einer Verbreiterung des resultierenden Wellenpaketes. b) Treffen die Wellenpakete zu einem Vielfachen der Zeit einer Schwingungsperiode des Wellenpakets ein, so tritt konstruktive Interferenz auf. Dieses Wellenpaket ist besonderes ausgeprägt.

Strukturierte Femtosekundenimpulse wurden in der Vergangenheit bereits im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich demonstriert. Dabei kommen neben akustooptischen Modulatoren [150, 151] und akustooptischen dispersiven Filtern [152, 153] insbesondere Flüssigkristall-Modulatoren [154-157] – z.T. mit Rückkopplungskontrolle [158] zur Optimierung chemischer Reaktionsprozesse - zum Einsatz. Aufgrund von Absorption im ultravioletten Spektralbereich ist es bisher nicht gelungen, UV-Impulszüge definiert zu erzeugen. Bisherige Versuche verwendeten komplizierte Aufbauten und ergaben geformte UV-Impulse bei nur einer Wellenlänge [159]. Eine direkte Frequenzverdopplung von strukturierten sichtbaren Lichtimpulsen verändert die Art der Strukturierung durch Mischprozesse und macht die Vorhersage der genauen Form des frequenzverdoppelten Impulses schwierig.

Im folgenden wird ein gangbarer Weg zur Erzeugung definiert strukturierter UV-Impulse über einen großen Wellenlängenbereich aufgezeigt und erste experimentelle Ergebnisse demonstriert. Abbildung 3.10 zeigt den dazu verwendeten Versuchsaufbau.

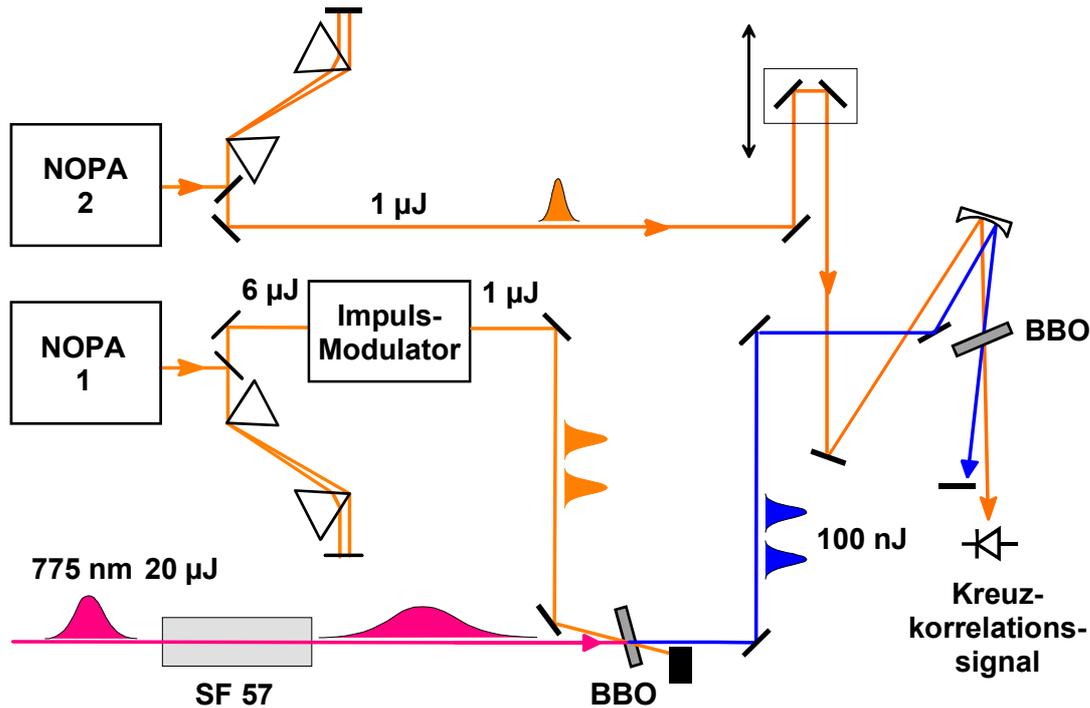


Abbildung 3.10: Versuchsaufbau zur Erzeugung und Charakterisierung geformter UV-Impulse.

Kurze NOPA-Impulse im sichtbaren Spektralbereich werden unter Einsatz eines Flüssigkristall-Modulators (Cambridge Research & Instrumentation, SLM256) geformt und hierauf mit einem stark gestreckten fundamentalen Impuls bei 775 nm gemischt. Die Streckung der Fundamentalen wurde durch dreimaliges Durchlaufen eines 45 mm langen SF57-Stab bewerkstelligt und verlängert den 150 fs-Impuls auf 600 fs. Die Mischung der Impulse erfolgte mit einem 100 μm dicken BBO-Kristall. Der durch Summenfrequenzmischung entstehende Impuls befindet sich im ultravioletten Spektralbereich. Durch die Mischung mit dem strukturlosen und langen fundamentalen Impuls sollte die im sichtbaren aufgeprägte Impulsform weitgehend erhalten bleiben. Durch Summenfrequenzmischung mit NOPA-Impulsen sind bereits kurze UV-Impulse mit hohen Energien im Bereich von 295 nm bis 450 nm erzeugt worden [160]. Die Charakterisierung erfolgt durch eine Kreuzkorrelationsmessung mit einem komprimierten 20 fs-NOPA-Impuls bei 630 nm.

Für die Impulsformung der sichtbaren Impulse kam eine gefaltete 4f-Anordnung mit einem Flüssigkristallmodulator zum Einsatz (s. Abbildung 3.11).

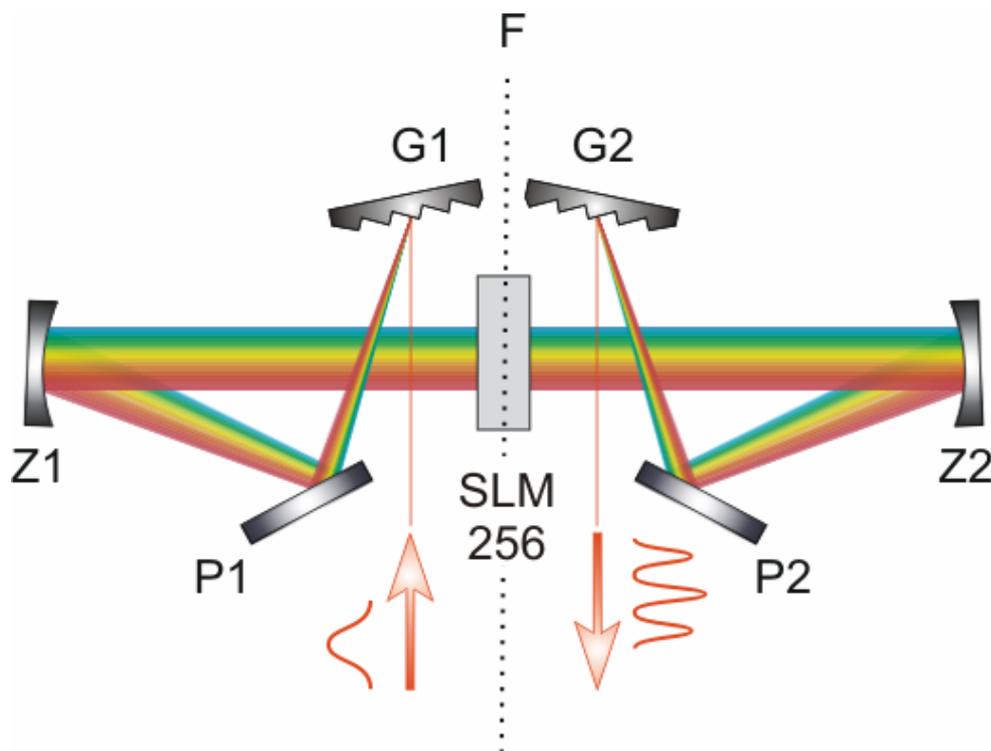


Abbildung 3.11: Aufbau des Flüssigkristallmodulators zum Formen von sichtbaren Lichtimpulsen.

Der Aufbau ist spiegelsymmetrisch zur Fourierebene F , in der auch der Modulator selbst eingebaut ist. Das einfallende Strahlenbündel trifft auf das Gitter $G1$ und wird in seine Spektralanteile aufgefächert. Diese werden durch einen Planspiegel $P1$ umgelenkt, wodurch eine Nahe-Littrow-Anordnung beim Gitter und näherungsweise ein axialer Einfall auf den nachfolgenden Zylinderspiegel $Z1$ erreicht wird. Der Zylinderspiegel fokussiert die Spektralanteile zu vertikalen Strichen auf die Fourierebene F , in der der Modulator steht. Das zweite Gitter $G2$ setzt die spektralen Anteile wieder zu einem Bündel zusammen. Details zur Justage lassen sich in [107, 155] finden.

Durch den Modulator in der Fourierebene des Aufbaus lässt sich eine frequenzabhängige Filterung des Eingangslichtimpulses erreichen. Dabei gilt für den gefilterten Ausgang E_{out} :

$$E_{out}(\omega) = H(\omega) \cdot E_{in}(\omega) \quad (3.5)$$

E_{in} bezeichnet das Eingangssignal, $H(\omega)$ die Maskenfunktion des Filters. Aus der Fouriertransformation des gewünschten Zeitbildes des geformten Impulses lässt sich die dafür benötigte Maskenfunktion bestimmen. Für die komplexe Maskenfunktion zur Erzeugung von n -fachen Impulsen gilt [107]:

$$H_n(\omega) = \kappa \sum_{p=-(n-1)/2}^{(n-1)/2} \exp(-i p \Delta t \omega) \quad (3.6)$$

Bei der folgenden Erläuterung werden Normierungsfaktoren außer Acht gelassen. Bei bekanntem Abstand der Pixel des Flüssigkristall-Modulators lässt sich daraus die Maske für die gewünschte Impulsform wählen. Diese wird durch Aufspaltung in Radius und Phase für die Polardarstellung der komplexen Maskenfunktion in Transmissionsänderung bzw. Phasenverschiebung für den zu formenden Impuls umgesetzt. Zur Erzeugung von Doppelimpulsen ist sowohl eine Amplituden- als auch eine Phasentransformation erforderlich. Für die Maskenfunktion ergibt sich:

$$H_n(\omega) = 2\kappa \cos\left(\frac{\Delta t \omega}{2}\right) \quad (3.7)$$

In Abbildung 3.12 sind die experimentellen Ergebnisse für die Erzeugung von Doppelimpulsen dargestellt. Ausgangspunkt war ein komprimierter NOPA-Impuls mit einer Zentralwellenlänge von 600 nm. Diesem wird beim Durchlaufen durch den Pulsformer eine Strukturierung aufgeprägt, wie sie gemäß Gleichung 3.4 für die Erzeugung von Doppel- bzw. Mehrfachimpulsen benötigt wird. Der maximale Impulsabstand ist im vorliegenden Fall durch die Länge der Fundamentalen für die Summenfrequenzmischung bestimmt, die etwa 600 fs beträgt.

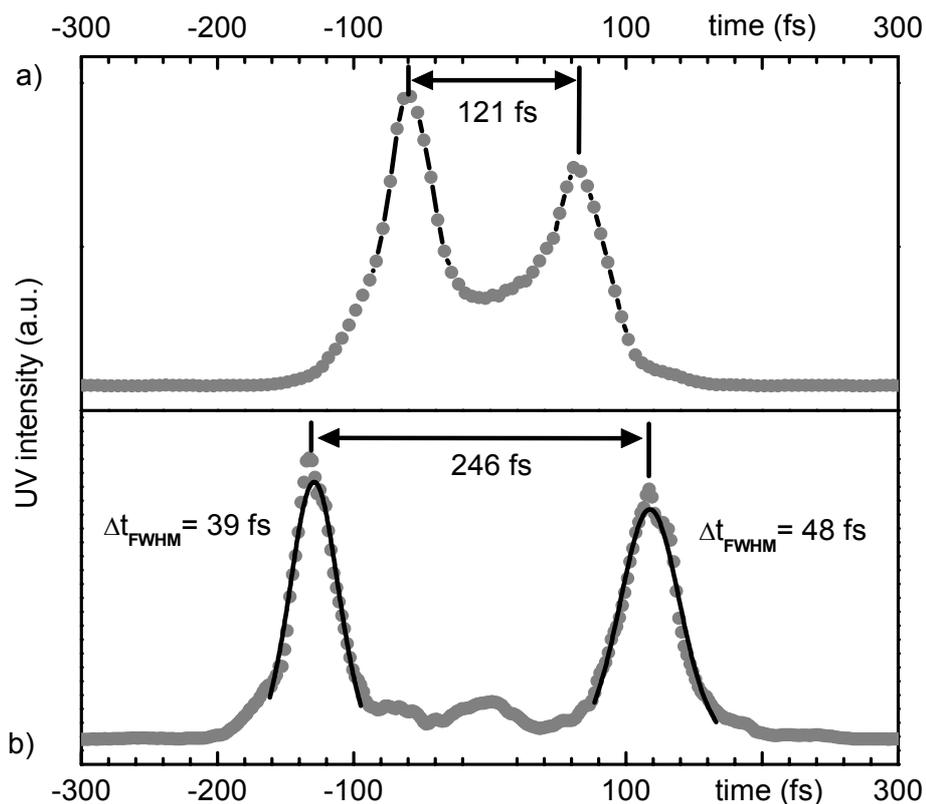


Abbildung 3.12: Kreuzkorrelationsmessungen von UV-Doppelimpulsen bei 340 nm. Der Impulsabstand von 121 fs (a) bei einer Maskenperiodizität von 0,94 mm lässt sich durch Verkleinerung derselben auf 0,47 mm gemäß Gleichung 3.5 auf 246 fs (b) vergrößern. Die zeitlichen Breiten der zeitlichen Bestandteile der Kreuzkorrelationsmessung weisen auf UV-Einzelimpulsanteile mit einer Länge zwischen 30 und 40 fs hin.

Dass mit der Methode auch komplexere Impulszüge generiert werden können, ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Auch hier stellt die Länge der Fundamentalen den limitierenden Faktor für die Gesamtlänge des Impulszuges dar, wie man an den nur noch schwachen ersten und letzten Einzelimpulskomponenten in Abbildung 3.13 erkennen kann.

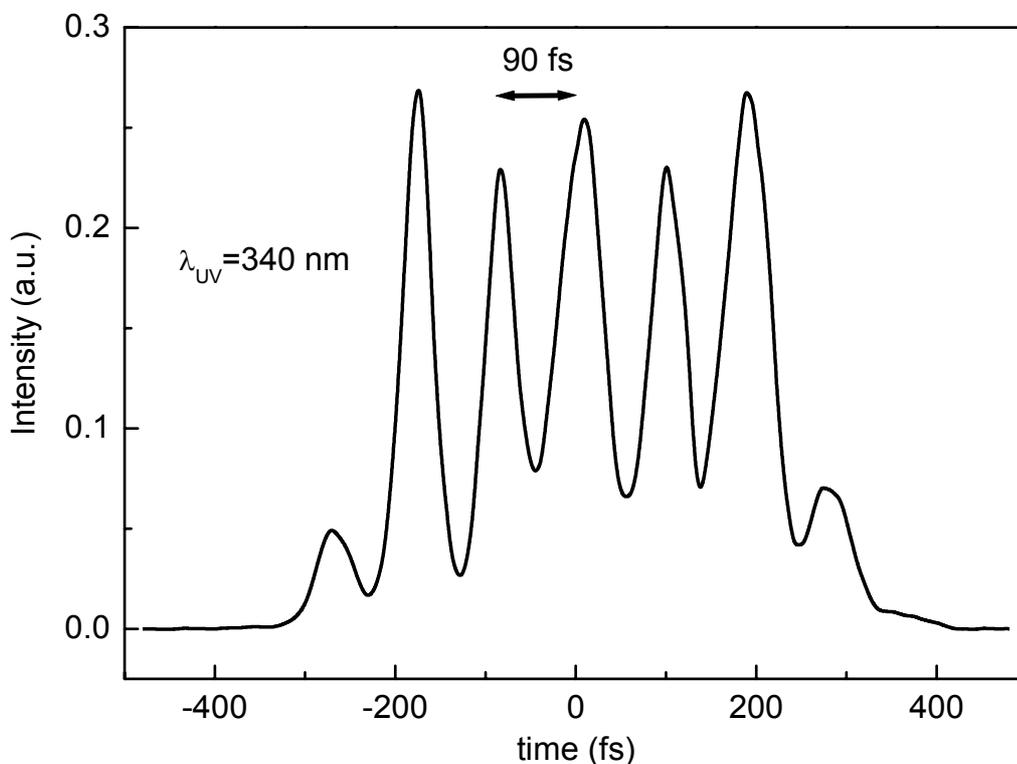


Abbildung 3.13: Kreuzkorrelation eines 7-fach Impulszuges mit einem Einzelimpulsabstand von 90 fs.

Damit ist es in dieser Arbeit erstmals gelungen, komplex strukturierte Lichtimpulse im Ultraviolett mit definierten Eigenschaften zu erzeugen. Solche Impulszüge sind insbesondere für die resonante Anregung von Molekülschwingungen von hohem Interesse, die ein Kandidat zur Kontrolle von molekularen Reaktionen darstellen (siehe oben).

3.6 Analyse der Messdaten

Um aus den gemessenen Transienten definierte Informationen zu gewinnen, ist eine Separierung der verschiedenen Anteile notwendig. Dies lässt sich am besten durch Anpassung mit einer Modellfunktion erreichen. Zunächst wurde bei allen Transienten die Lage des Zeitnullpunkts mit dazugehörigen Kreuzkorrelationsmessungen auf $\pm 5 \text{ fs}$ kalibriert sowie - wenn nötig - Signalanteile des Lösungsmittels in der Nähe des Nullpunktes durch Subtraktion vom Messsignal entfernt. Diese Beiträge konnten in Ausnahmefällen dieselbe Höhe wie das Messsignal erreichen, waren aber meist deutlich kleiner. In den Transienten finden sich stufenartig einsetzende Anteile von ESA (engl. *Excited State Absorption*) und SE (engl. *Stimulated Emission*), wobei letztere nach dem in Kapitel 2 für HBT vorgestellten Modell erst mit einer

gewissen Zeitverzögerung eintreten kann. Die SE beinhaltet oft noch eine schnelle, exponentiell abklingende Komponente, auf deren Bedeutung später noch eingegangen wird. Zudem sind bis zu vier oszillatorische Anteile sichtbar, die jeweils mit der Frequenz ν_i , der Amplitude A_{osc}^i , der Abklingzeit τ_i und einer Phase φ_i eingehen. Alle Funktionen sind mit der Kreuzkorrelation gefaltet. Als Fitfunktion wurde somit die folgende Funktion gewählt:

$$\begin{aligned}
 S(t) &= CC(t) \otimes \left\{ S_{ESA}(t) + S_{SE}(t) + \sum_{i=1}^n S_{osc}^i(t) \right\} \approx \\
 &\approx CC(t) \otimes \left\{ A_{ESA} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{slow}}\right) \cdot \Theta(t) \right\} + \\
 &CC(t) \otimes \left\{ \left[A_{SE}^{fast} \exp\left(-\frac{t-t_{SE}}{\tau_{fast}}\right) + A_{SE}^{slow} \exp\left(-\frac{t-t_{SE}}{\tau_{slow}}\right) \right] \cdot \Theta(t-t_{SE}) \right\} + \\
 &\sum_{i=1}^n CC(t) \otimes \left[\exp\left(-\frac{t-t_{SE}}{\tau_i}\right) \cdot \Theta(t-t_{SE}) \right] \cdot A_{osc}^i \cos(2\pi\nu_i t + \varphi_i)
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Sie setzt sich aus der Summe der zeitabhängigen Signalanteile für ESA $S_{ESA}(t)$, SE $S_{SE}(t)$ und die Oszillationen $S_{osc}^i(t)$, jeweils gefaltet mit der Gaußförmigen Kreuzkorrelation $CC(t)$ zusammen. A_{ESA} , A_{SE}^{fast} und A_{SE}^{slow} bezeichnen jeweils die Amplituden der exponentiellen Anteile. Das Einsetzen zum Zeitnullpunkt wird mit einer Heavyside-Funktion $\theta(t)$ modelliert. Nach diesem stufenartigen Anstieg der SE zeigt sie einen schnellen Anteil mit der Zeit τ_{fast} von einigen 100 fs und eine langsame exponentielle Dynamik beschrieben durch τ_{slow} . Letztere beschreibt die Orientierungsrelaxation, die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand und den Populationstransfer in ein langlebiges Zwischenprodukt. Daher tritt diese Zeit sowohl bei der SE als auch bei der ESA auf. Die Faltung mit der Kreuzkorrelationsfunktion $CC(t)$ führt auf eine mit der Fehlerfunktion modifizierte Exponentialfunktion [118]. Auf eine Faltung der oszillatorischen Anteile wurde verzichtet, da eine Berechnung nur numerisch erfolgen kann und damit den Anpassungsprozess stark verlangsamt. Simulationen haben zudem gezeigt, dass lediglich die Amplituden davon leicht beeinflusst werden.

Bei der Fülle der Parameter empfiehlt sich für deren Anpassung ein systematisches Vorgehen. Zuerst wurden die exponentiellen Anteile angepasst. In Tabelle 3.1 sind die verwendeten Anfangswerte aufgelistet.

| Parameter | Verwendete Anfangswerte |
|-----------------|---|
| CC | experimentell bestimmte Kreuzkorrelation |
| A_{ESA} | für Kurven mit ansteigendem Signalverlauf: maximales negatives Signal, ansonsten 0. |
| A_{SE}^{slow} | Amplitude der Kurve nach ca. 3 ps summiert mit Wert für A_{ESA} |
| A_{SE}^{fast} | für Kurven mit ansteigendem/abfallendem kurzem Sig- nalverlauf: die Differenz zwischen maxima- lem/minimalem Signal und A_{SE}^{slow} . |
| τ_{fast} | 250 fs |
| τ_{slow} | bei den Kurzzeitkurven meist 1000 ps, da Langzeitdy- namik nicht auflösbar |
| t_{SE} | 50 fs |
| A_{osc}^i | 0 |
| τ_i | 1 ps |
| φ_i | 0° |
| v_i | Werte, die sich ergeben aus der Fouriertransformation des Residuums (s. Text) |

Tabelle 3.1: Parameter der Modellanpassung mit ihren Anfangswerten.

Nach Anpassung der langsamen Komponente inklusive der dazugehörigen Zeitverzögerung erfolgt die Anpassung von Amplitude A_{SE}^{fast} und Abklingzeit τ_{fast} der schnellen Komponente. Zur Anpassung der oszillatorischen Anteile werden die exponentiellen Anteile von den Messdaten subtrahiert und vom Ergebnis eine Fourieranalyse durchgeführt. Diese liefert die Schwingungsfrequenzen, die als Anfangswerte für den Fit dienen. Zur Anpassung der Modellwerte an die Messung werden die schon angepassten exponentiellen Anteile festgehalten und für jede Schwingung schrittweise die Parameter A_{osc}^i , φ_i , τ_i und v_i in dieser Reihenfolge angepasst. Sobald diese Parameter optimiert sind, können schrittweise auch die anderen Variablen wieder zur Anpassung freigegeben werden. Für die Kreuzkorrelation ergibt sich bei der Anpassung meist ein etwas größerer Wert als bei der direkten Messung. Dies lässt sich durch eine zusätzliche Verschmierung der Zeitauflösung durch unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten von Anrege- und Abfrageimpuls (unterschiedliche Wellenlängen erfahren unterschiedliche Brechungsindizes) in der Probenschicht erklären. Zur Minimierung dieser Effekte wurde daher die zu messende Schicht immer möglichst dünn gewählt. Desweiteren wird der

angepasste Kreuzkorrelationswert für den ganzen zeitlichen Verlauf der Kurve verwendet. Die Verlängerung weist also auch auf eine Verbreiterung des Wellenpakets zu späteren Zeiten hin.

Zur Auswertung der transienten Spektren kam eine globale Fitprozedur zum Einsatz. Davor wurde der Nullpunkt in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf die Position des kohärenten Artefakts korrigiert und dieses sowie Signalanteile des Lösungsmittels subtrahiert. Als Fitfunktion kam eine triexponentielle Zerfallsfunktion zum Einsatz, die mit der Kreuzkorrelation gefaltet wurde. Anpassungsparameter waren die Amplituden $A(\lambda)$ und die drei Zeitkonstanten τ_i der Exponentialanteile. Details zur globalen Fitprozedur sind [27, 161] zu entnehmen.

3.7 Berechnung von molekularen Schwingungsmoden

Um die beobachtete Wellenpaketsdynamik auch Bewegungen des Molekülgerüsts zuordnen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit Berechnungen der Normalmoden der Moleküle im elektronischen Grundzustand durchgeführt. Die dabei erhaltenen Frequenzen und Bewegungsformen unterscheiden sich gemäß eines Vergleich mit Rechnungen im angeregten Zustand für HBT nur marginal [97], weshalb aufgrund des hohen Aufwandes für andere Moleküle darauf verzichtet wurde.

Zur Berechnung diente das kommerzielle Software-Paket GAUSSIAN98 [162]. Es wurden zunächst Hartree-Fock (HF)- und später Dichte-Funktional-Theorie (DFT)-Rechnungen mit voller Geometrieoptimierung durchgeführt. Da DFT im Gegensatz zu HF Elektron-Korrelationen berücksichtigt und dennoch nicht wesentlich aufwendiger durchzuführen ist, wurden die Ergebnisse der DFT schließlich zum Vergleich mit den Messdaten herangezogen. Bei der DFT wird die Gesamtenergie als Funktional der Elektronendichte betrachtet. Die Energie kann in Abhängigkeit der Elektronendichte geschrieben werden als:

$$E[\rho(r)] = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.9),$$

wobei E_T die kinetische Energie der Elektronen, E_V die Elektron-Kern-Wechselwirkung, E_J die Coulomb-Wechselwirkungen der gesamten Ladungsverteilung und E_{XC} die Austausch-Korrelationsenergie bezeichnet [83, 163, 164]. Die analytische Form der Austausch-Korrelationsenergie ist nicht bekannt und muss daher angenähert werden. Im vorliegenden Fall kam die B3LYP (Lee, Yang, Par)-Methode mit dem „Becke-3-Parameter-Funktional“ [165] zum Einsatz. Es wurde der Basissatz 6-31G** verwendet. Dieser setzt sich aus einer aus 6 primitiven Gaußfunktionen kontrahierten Gaußfunktion für die inneren Schalen zusammen sowie aus zwei Funktionen für die Valenzschalen, bei denen es sich um eine aus 3 primitiven kontrahierte Gaußfunktion und eine unkontrahierte Gaußfunktion handelt. Zudem wird die Polarisation bei Wasserstoffatomen durch Hinzufügen eines Satzes von 3 p-Polarisationsfunktionen je Atom, bei anderen Atomen durch 6 d-Polarisationsfunktionen berücksichtigt.

4 Ultraschneller Elektrontransfer: Übergang vom adiabatischen zum nichtadiabatischen Regime durch kleine Strukturänderungen

Elektrontransfer(ET)-Reaktionen sind als schnelle Prozesse mit Reaktionszeiten bis in den Bereich von 100 fs geradezu angewiesen auf die Untersuchung mit ultrakurzzeittechnischen Methoden. Detaillierte Untersuchungen davon liegen insbesondere für den intermolekularen Transfer von Lösungsmitteln zu Farbstoffen vor [24]. Im vorliegenden Fall soll intramolekularer Elektrontransfer untersucht werden. Die folgende Darstellung lehnt sich an die Veröffentlichungen [166, 167] zu diesem Thema an.

Während bei bisherigen Untersuchungen in erster Linie die energetische Lage des Ladungstransferzustandes im Mittelpunkt des Interesses stand [168-170], soll im folgenden speziell die Bedeutung des Kopplungsmatrixelementes V_{el} am Beispiel eines intramolekularen ET untersucht werden. Der Einfluss der elektronischen Kopplungsstärke spielt insbesondere auf den Gebieten der Photosynthese [171, 18] und der molekularen Elektronik [172] eine wichtige Rolle. Die hier eingesetzten 4'-Pyren-1-yl-biphenyl-*i,j*-dicarbonsäuredimethylester mit $i=2,3$ und $j=3,4$, die im folgenden mit 1e23, 1e24 und 1e34 abgekürzt werden sollen, weisen nur geringe Änderungen in der molekularen Struktur auf und sind daher zur Erzielung einer Aussage über die Kopplungsstärke besonders geeignet. Sie wurden freundlicherweise von Dr. W. Kühnle (MPI Göttingen) synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Die Synthese der hier verwendeten Moleküle wurde bisher nicht publiziert. Für ähnliche Systeme, insbesondere von 1-Biphenyl-4-yl-Pyren, sind jedoch Informationen zur Herstellung erhältlich [173, 174]. Die Strukturformeln von 1e23, 1e24 und 1e34 sind in Abbildung 4.1 zu sehen.

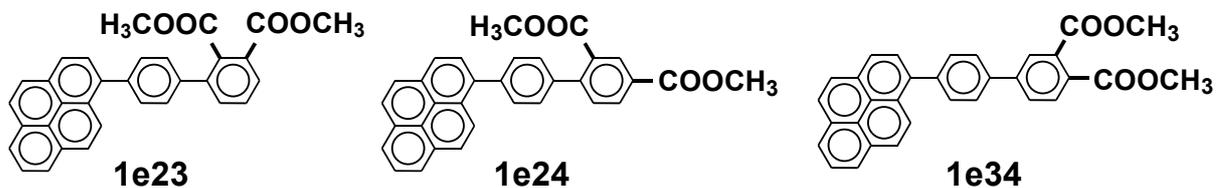


Abbildung 4.1: Strukturformeln der untersuchten 4'-Pyren-1-yl-biphenyl-*i,j*-dicarbonsäuredimethylester mit $i=2,3$ und $j=3,4$ und den zugehörigen Abkürzungen.

Die Moleküle setzen sich aus Pyren, das als Elektronendonator fungiert, und einem aromatischen Oligoester als Akzeptor zusammen, die über eine Phenylbrücke miteinander verbunden sind. Sie unterscheiden sich lediglich in der Position der Estersubstituenten. Die Phenylbrücke besitzt aufgrund ihres konjugierten π -Elektronensystems eine gute Elektronen“leitfähigkeit“ und stellt somit keine allzu große Barriere für den ET dar.

4.1 Absorptions- und Fluoreszenzmessungen

Zur Charakterisierung wurden cw-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der drei verschiedenen Pyren-Derivate in Acetonitril aufgenommen (s. Abbildung 4.2).

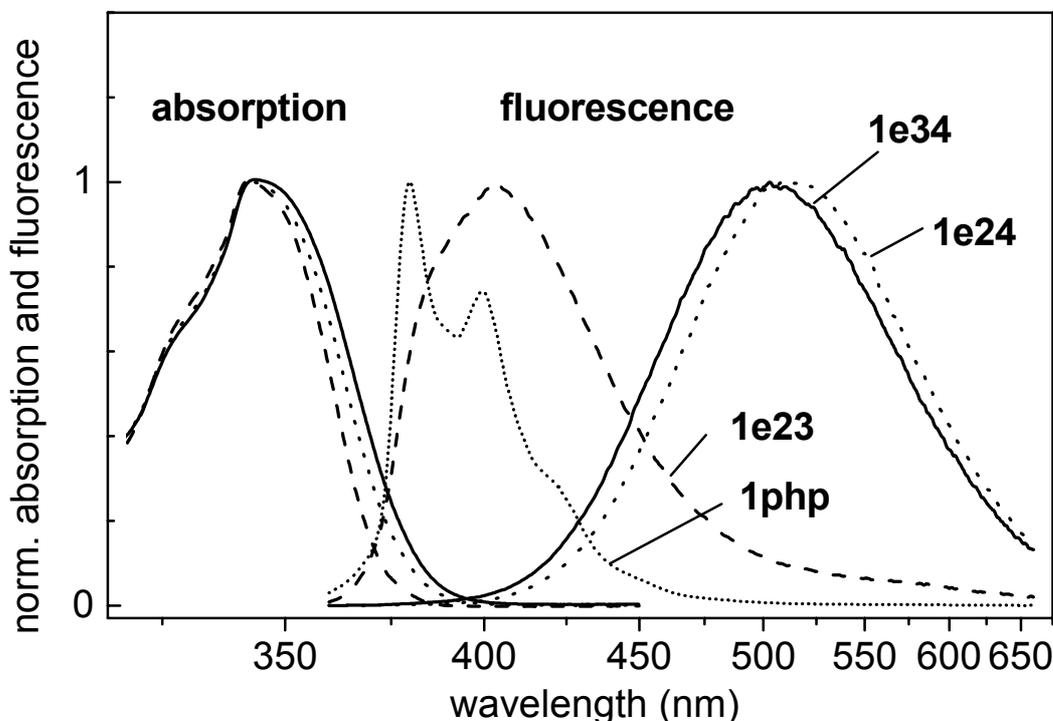


Abbildung 4.2: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von 1e23, 1e24, 1e34 und 1-Phenylpyren in Acetonitril.

Die Absorptionsspektren ähneln sich sehr stark und zeigen im wesentlichen die breite charakteristische Bandenform von Pyren. Die Anregung ist also im Pyren-Teil lokalisiert und erfolgt dort aufgrund des elektronischen Übergangsmoments von Pyren bevorzugt in den S_2 -Zustand. Es liegt also ein $S_2 \leftarrow S_0$ Übergang vor [166]. Der Pyren-Teil stellt den Elektronendonator beim Transferprozess dar. Einen weiteren Hinweis darauf liefert auch die Tatsache, dass die Absorptionsspektren für die unverbrückten Derivate P(0)E23/34, bei denen lediglich die Phenylbrücke fehlt, gleiche Strukturen wie die hier untersuchten Moleküle zeigen [175]. Die Absorption für 1e24 und 1e34 erstreckt sich etwas weiter in den langwelligeren Bereich als die von 1e23 und ist damit spektral breiter für die erste Bande.

Wesentliche Unterschiede zeigen sich in den Fluoreszenzeigenschaften der verschiedenen Derivate. 1e24 und 1e34 zeigen eine um 9500 cm^{-1} bzw. 9200 cm^{-1} Stokes-verschobene Fluoreszenzbande bei 520 nm bzw. 500 nm. Diese ist dem ladungstransferierten Zustand CT (engl. *Charge Transfer*) zuzuordnen. Bei 1e23 beträgt die Stokes-Verschiebung dagegen nur 4200 cm^{-1} . Die Fluoreszenz liegt spektral in demselben Bereich wie Pyren und 1-Phenylpyren (1php, s. Abbildung 4.2) und ähnelt sehr stark der von 1-Biphenyl-4-yl-Pyren [176]. Desweiteren ist eine leichte Schulter in der roten Flanke bei etwa 520 nm im Bereich der Fluoreszenz

des CT-Zustandes bei $1e24/34$ beobachtbar. $1e23$ zeigt also duale Fluoreszenz, nämlich aus dem S_1 -Zustand als auch aus dem CT-Zustand. Die große Ähnlichkeit der Absorptionsbanden sowie der energetischen Lage des CT-Zustands bei allen Derivaten liefert einen starken Hinweis darauf, dass sich im vorliegenden Fall die energetische Lage der Zustände im Molekül durch die unterschiedliche Position der Substituenten nicht wesentlich ändert und somit für alle drei Pyren-Derivate als gleich angenommen werden kann. Dies wird später bei der Interpretation der Kurzzeitmessungen von großer Bedeutung sein.

4.2 Zeitaufgelöste Messungen

Zur genaueren Untersuchung des ET wurden Kurzzeitmessungen mit dem in Kapitel 3.1.2 vorgestellten Zweifarbenspektrometer durchgeführt. Die Anregung der Proben erfolgte dabei im Maximum der Absorptionsbande bei 340 nm, abgefragt wurde bei mehreren Wellenlängen im Bereich der CT-Fluoreszenz. Für die Messung wurde eine sehr niedrig konzentrierte Lösung ($<10^{-4}$ M) verwendet, um Effekte von Dimerbildung zu vermeiden. Um ausreichende Signale zu erhalten, kam eine Quarzstandküvette mit 1 mm Schichtdicke für die Probe zum Einsatz. Aufgrund der großen Schichtdicke und der damit auftretenden Gruppengeschwindigkeitsfehlpassung, die den Anrege- und Abfrageimpuls unterschiedlich beeinflusst, beträgt die Zeitauflösung etwa 100 fs, was eine eventuell mögliche direkte Beobachtung von Wellenpaketsdynamik verhindert. Eine Degradation der Probe während der Messung konnte nicht beobachtet werden. Um Effekte der Orientierungsrelaxation zu vermeiden, waren Anrege- und Abfrageimpuls im magischen Winkel zueinander polarisiert [177].

In Abbildung 4.3 sind die Transienten für zwei Abfragewellenlängen und alle drei untersuchten Pyren-Derivate dargestellt.

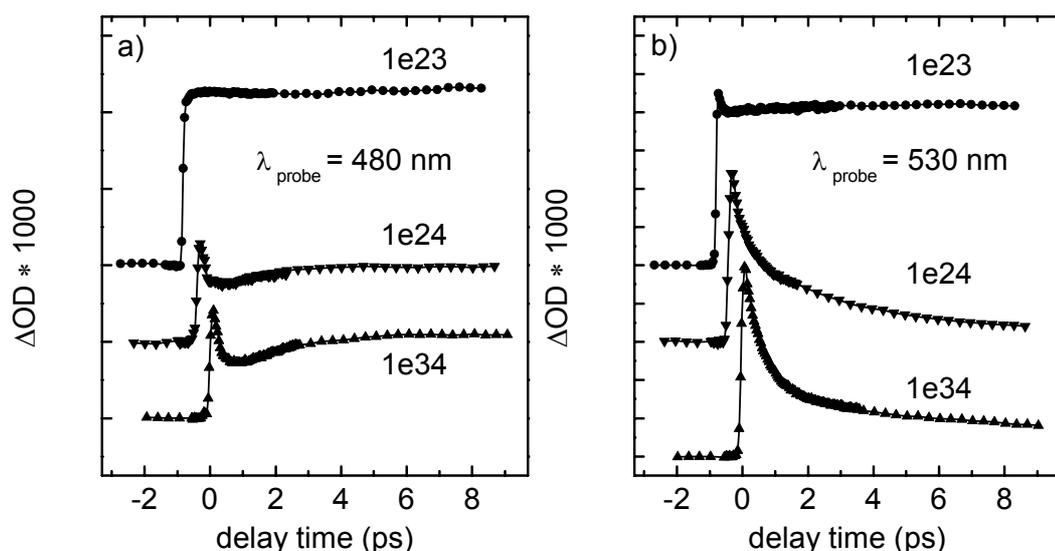


Abbildung 4.3: Transiente Absorption im Bereich von -2 ps bis 9 ps für eine Abfragewellenlänge von a) 480 nm und b) 530 nm. $1e24$ und $1e34$ weisen ein weitgehend identisches Verhalten auf.

Alle Transienten wurden mit gleichen Lösungskonzentrationen aufgenommen. Auf der Ordinate ist eine Erhöhung der optischen Dichte, also eine Absorptionszunahme, nach oben aufgetragen. Die Signale setzen sich aus Beiträgen der Absorption des angeregten in höhere Zustände (ESA) und stimulierte Emission (SE) sowie einem möglichen Ausbleichen des Grundzustands zusammen. Letzteres kann jedoch aufgrund der großen Stokes-Verschiebung und damit einhergehender spektraler Separation der Edukt- und Produkt-Zustände weitgehend ausgeschlossen werden. Alle Transienten der Derivate 1e24 und 1e34 zeigen im wesentlichen gleiches Verhalten, während 1e23 deutliche Unterschiede aufweist. Für eine weitere Untersuchung konzentriert sich die Darstellung daher auf einen Vergleich von 1e34 und 1e23 bei verschiedenen Abfragewellenlängen, wie er in Abbildung 4.4 zu sehen ist.

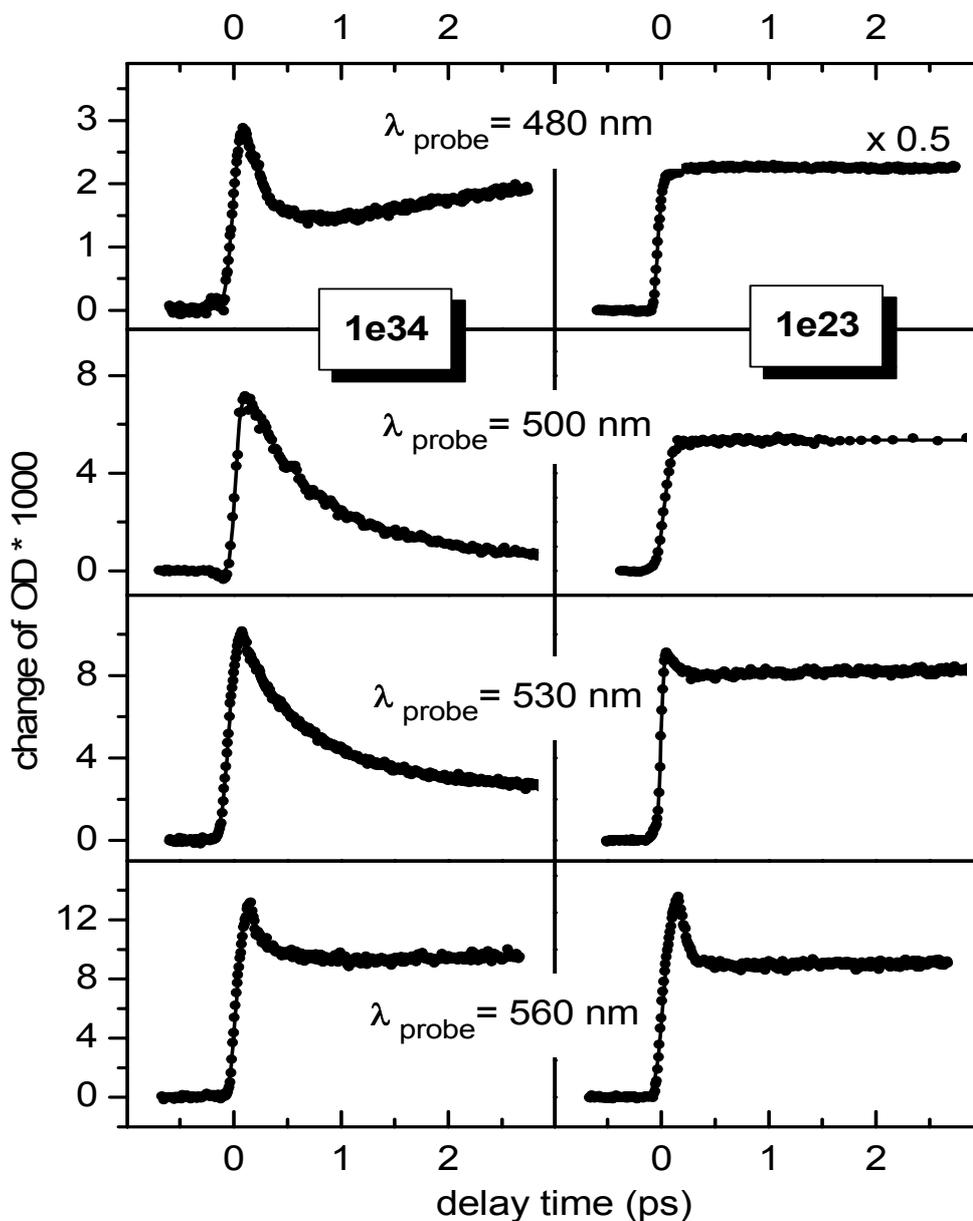


Abbildung 4.4: Vergleich der transienten Absorption von 1e34 und 1e23 bei verschiedenen Abfragewellenlängen.

Bei allen Molekülen setzt die transiente Absorption innerhalb unserer Zeitauflösung ein. Gleich nach der Anregung ist für $1e23$ eine 100 fs-Dynamik erkennbar. Dabei zeigt sich ein Anstieg der Absorption bei einer Abfragewellenlänge von 480 nm, während bei längeren Wellenlängen eine Abnahme auftritt. Dieses Verhalten wurde ebenfalls für Pyren ohne Substituenten beobachtet und als interne Konversion (IC von engl. *Internal Conversion*) des optisch angeregten S_2 - in den S_1 -Zustand interpretiert [178]. Die ESA vom S_1 -Zustand bei Pyren hat ein Maximum bei 500 nm, die vom S_2 -Zustand, die als S_{14} - S_2 -Übergang identifiziert wurde, bei 585 nm [178, 179]. Zeitaufgelöste Untersuchungen der internen $S_2 \rightarrow S_1$ -Konversion an Pyren, 1-Phenylpyren und 1-Biphenyl-4-yl-Pyren ergaben Zeiten von 75 fs, kürzer 50 fs und 105 fs [176]. Ähnlich schnelle IC-Zeiten wurden auch schon an anderen molekularen Systemen nachgewiesen [180, 181]. Die beobachtete Abhängigkeit von der Abfragewellenlänge als auch die anfängliche Dynamik für alle Derivate ist also mit der Vermutung, dass derselbe IC-Prozess wie in unsubstituiertem Pyren vorliegt, kompatibel und unterstützt nochmals die Aussage, dass die optische Anregung im Pyren-Teil des Moleküls lokalisiert ist. Danach ist bei $1e23$ im vorliegenden Messbereich von ca. 100 ps keine Veränderung mehr feststellbar.

Bei $1e34$ lässt sich die schnelle 100 fs-Komponente ebenfalls beobachten. Dieser folgt eine Dynamik, die je nach Abfragewellenlänge zwischen 300 fs bei 480 nm und 600 fs bei 560 nm liegt. Sie wird dem intramolekularen CT-Prozess zugeordnet. Die unterschiedliche Werte in Abhängigkeit von der Abfragewellenlänge erklären sich dadurch, dass auf derselben Zeitskala auch IVR-Prozesse stattfinden, die sich nicht trennen lassen. Schließlich ist noch eine 3 ps-Komponente sichtbar, die später diskutiert wird.

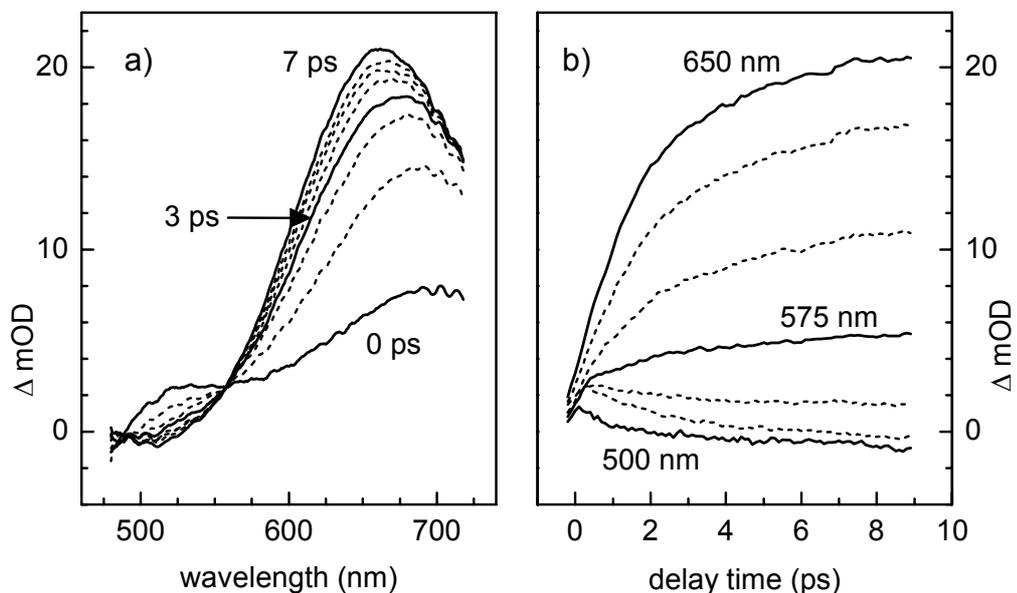


Abbildung 4.5: Zeitaufgelöste Absorption von $1e34$ mit einer Anregung bei 260 nm. a) Spektren von 0 bis 7 ps in 1 ps-Schritten. b) Zeitaufgelöste Absorptionsänderung bei verschiedenen Abfragewellenlängen von 500 nm bis 650 nm.

Um eine spektrale Information zu gewinnen, wurden in der Gruppe von T. Fiebig transiente Absorptionsspektren aufgenommen und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Anregung erfolgte bei 260 nm. Die höhere Anregungsenergie hat aufgrund der schnellen Relaxation in den S_1 -Zustand keinen Einfluss auf die ablaufenden Prozesse sowie deren spektrale Eigenschaften und Dynamik. Sie sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

Es lässt sich ein doppelt exponentieller Abfall der optischen Dichte zwischen 500 nm und 550 nm beobachten. Dieser setzt sich aus dem Abfall der transienten Absorption des LE-Zustandes und dem Einsetzen stimulierter Emission des CT-Zustandes zusammen. Umgekehrt beobachtet man eine doppelt exponentiell ansteigende Bande bei 660 nm. Beide Beobachtungen werden bei der unten folgenden Diskussion für Relaxations- und Umverteilungsprozesse im Molekül eine Rolle spielen.

4.3 Interpretation

4.3.1 Rolle der Molekülorbitale beim Ladungstransfer

Aus den experimentellen Daten ist ersichtlich, dass ein Abfall von einigen hundert Femtosekunden für den Ladungstransfer nur für die Moleküle 1e24 und 1e34 beobachtbar ist, während man bei 1e23 keine solche Dynamik sehen kann. Dies weist auf einen ultraschnellen CT in den ersteren beiden und einen langsamen in letzterem hin. Die Beobachtung von stark Stokes-verschobener Fluoreszenz und dem Fehlen dieser Verschiebung im Fall von 1e23 stützt diese Interpretation. Für ein genaueres Verständnis wurden die Molekülorbitale, die beim CT-Prozess beteiligt sind, betrachtet. Gemäß der Vorbetrachtungen für ET in Kapitel 2.1 muss das LUMO (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) des Elektronakzeptors, also im vorliegenden Fall des Biphenylesters, ein Elektron eines besetzten π -Orbitals von Pyren aufnehmen. Die Topologie der LUMO der Biphenylester von 1e24, 1e34 und 1e23 wurden von T. Fiebig anhand der semiempirischen AM1-Methode [182] unter voller Geometrieoptimierung berechnet [183]. Laut Rechnung ergibt sich eine Verdrillung der Phenylringe gegenüber dem Pyrenteil, die durch die Winkel φ_1 und φ_2 bezeichnet wird. Abbildung 4.6 zeigt die Ergebnisse für die LUMOs bei einer Geometrie mit $\varphi_1=90^\circ$ und $\varphi_2=40^\circ$.

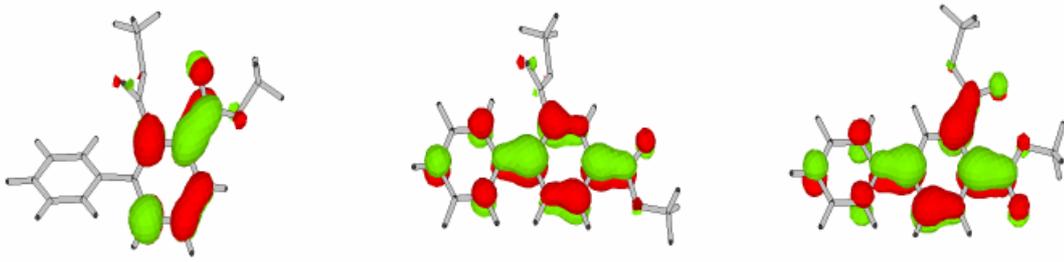


Abbildung 4.6: Berechnete LUMOs des Biphenylester-Teils von 1e23, 1e24 und 1e34. Die LUMOs von 1e24 und 1e34 sind über beide aromatische Ringe stark delokalisiert, während das bei 1e23 nicht der Fall ist.

Sowohl 1e24 als auch 1e34 zeigen große Amplituden am Kohlenstoff-Atom, das die Phenyl-Brücke mit dem Akzeptor verbindet, was zu einem stark delokalisierten Orbital führt. Der schnelle ET zeigt, dass hier ein adiabatischer ET vorliegt, bei dem der Prozess auf nur einer Potentialfläche abläuft. Im Gegensatz dazu ist das LUMO bei 1e23 stark am äußeren Phenylring lokalisiert. Der Überlapp mit dem Donor-Orbital von Pyren ist somit gering und eine elektronische Kopplung durch den Überlapp von π -Orbitalen, die den ET vermitteln könnte, ist anders als bei 1e24 und 1e34 nicht gegeben. Die schwach sichtbare spektrale Signatur des CT-Zustandes im stationären Spektrum von 1e23 lässt auf eine vorhandene geringe Restwahrscheinlichkeit für den Ablauf des ET schließen. Dies kann auf einen extrem schwach vorhandenen Überlapp der Orbitale oder auf einen Superaustauschmechanismus hindeuten.

Wie schon früher diskutiert [183], erwartet man aufgrund der Änderung der Orbital-Topologie durch Variation der Substituentenposition stark unterschiedliche Werte für das Kopplungsmatrixelement V_{if} . Dies kann zu einem Übergang des ET-Prozesses vom adiabatischen zum nichtadiabatischen Regime führen. In letzterem ist die Elektrontransferrate gemäß der Formel 2.4 quadratisch von $|V_{if}|$ abhängig (weil κ dann gemäß Landau-Zener-Theorie quadratisch von V_{if} abhängt).

4.3.2 Modell des ET für 1e24 und 1e34

Anhand der bisher gesammelten Daten wurde ein konsistentes Bild für den Ablauf des ET in den Molekülen 1e24 und 1e34 aufgestellt. Durch den Anregimpuls bei 340 nm wird ein Wellenpaket im lokal angeregten Zustand erzeugt, der dem elektronischen S_2 -Zustand von Pyren [166, 176] entspricht. Der Anregung folgt ein schneller IC-Prozess vom S_2 - in den S_1 -Zustand mit etwa 100 fs. Die Schwingungsmoden, die diesen Prozess begleiten, unterscheiden sich von denen des CT-Prozesses. Die interne Konversion lässt sich in orthogonalen Reaktionskoordinaten beschreiben.

Der S_1 - und der CT-Zustand sind aufgrund eines großen Überlappes der Molekülorbitale stark miteinander gekoppelt. Daher lässt sich der ET im adiabatischen Bild beschreiben. Das Wellenpaket propagiert auf einer durchgehenden Potentialfläche vom lokal angeregten zum CT-

Zustand. Auf der gleichen Zeitskala von etwa 300-600 fs finden IVR-Prozesse statt, die sich bei der Bestimmung der ET-Zeit überlagern und deren effektive Zeitkonstanten abhängig von der Abfragewellenlänge sind.

Desweiteren wurde eine 3 ps-Dynamik beobachtet. Diese weist bei 480 nm Abfrage einen Abfall der Emission aus, während entsprechend im langwelligeren Bereich (530 nm) ein Anstieg zu sehen ist. Diese dynamische Stokes-Verschiebung findet jedoch langsamer statt, als man typischerweise für die Solvatisierung von Acetonitril erwarten würde [184]. Daher wird diese Dynamik einer strukturellen Relaxation des Moleküls unter Einbeziehung intramolekularer Drehbewegungen zugeordnet. Diese könnten für die Stabilisierung des CT-Zustandes in Form eines verdrehten intramolekularen CT-Zustandes (TICT = *engl.* Twisted Intramolecular Charge Transfer) verantwortlich sein [185, 186]. Ein weiteres Indiz, dass intra- und intermolekulare Prozesse für die Dynamik auf der Pikosekundenzeitskala verantwortlich sind, liefert das Verhalten der Bande bei 660 nm, die auf besagter Zeitskala eine Einengung und leichte Blauverschiebung (s. Abbildung 4.5 a) aufweist. Abbildung 4.7 verdeutlicht noch einmal die eben besprochenen Zusammenhänge.

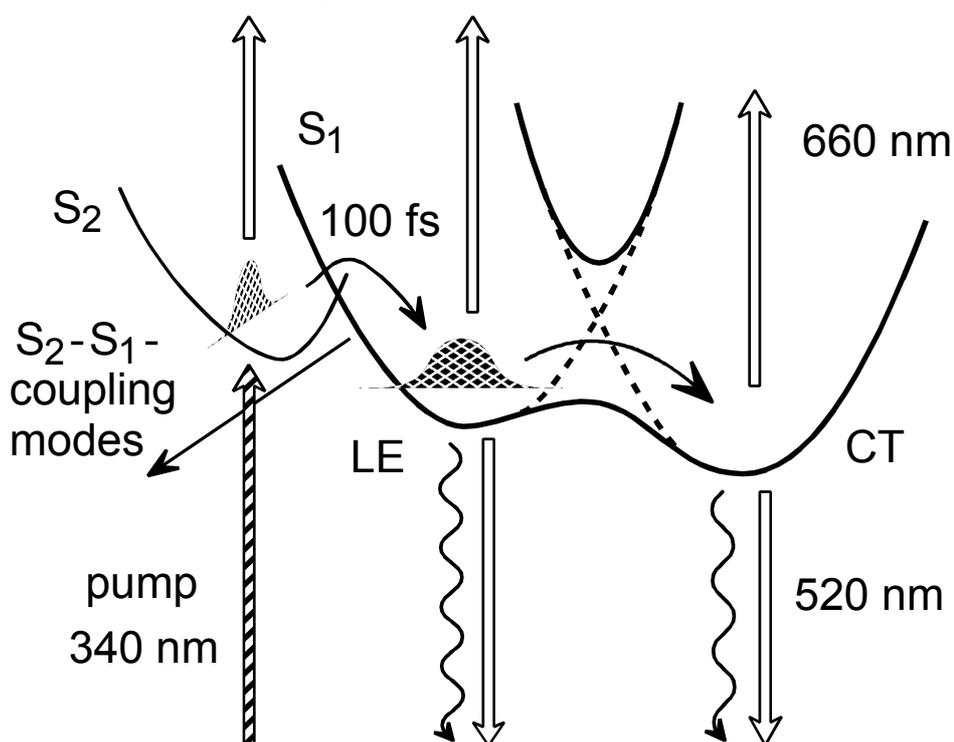


Abbildung 4.7: Übersicht aller stattfindenden Prozesse. Nach optischer Anregung induzieren koppelnde Moden eine Bewegung des erzeugten Wellenpaketes vom S_2 - zum S_1 -Zustand. Der dort mögliche Übergang vom LE- zum CT-Zustand hängt beherrschend von der Stärke des Kopplungsmatrixelementes ab. ESA (weiße Pfeile) tritt bei allen Zuständen auf und dominiert die SE. Im stationären Fall ist spontane Emission (wellenförmige Pfeile) beobachtbar.

4.3.3 Verhalten von 1e23

Genau wie bei den anderen beiden Derivaten wird in 1e23 bei optischer Anregung ein Wellenpaket im pyren-ähnlichen S_2 -Zustand erzeugt, das innerhalb von 100 fs durch IC in den S_1 -Zustand gelangt. Die nachfolgende Dynamik ist sehr langsam und konnte anhand unserer Messungen nicht präzise bestimmt werden. Die Anwesenheit von dualer Fluoreszenz weist jedoch auf einen langsamen ET im Nanosekundenbereich hin. Als physikalischer Mechanismus dafür könnte ein geringfügiger Orbital-Überlapp oder ein Superaustausch in Frage kommen.

Durch die Änderung der Substituentenposition ist es gelungen, die CT-Dynamik um 4 Größenordnungen zu verlangsamen. Gemäß Formel 2.1 spielt beim ET neben dem Kopplungsmatrixelement auch die freie Energie ΔG eine Rolle für die Reaktionsgeschwindigkeit. Zieht man jedoch in Betracht, dass die Emission des CT-Zustandes auch bei 1e23 sich in der spektralen Position nicht stark von der der anderen beiden Derivate unterscheidet, kann aufgrund dessen, dass ΔG mit der Lage der Emissionsmaxima korreliert ist [187], diese Größe nicht solche Unterschiede in der ET-Dynamik erklären. Auch die Argumentation, 1e23 wird durch sterische Hinderung durch den Estersubstituenten in der ortho-Position zu einer out-of-plane-Drehung um die σ -Bindung zwischen den Aromaten gezwungen und damit der Überlapp der π -Systeme verhindert, führt in die Irre. Die Ähnlichkeit des Verhaltens von 1e24 und 1e34 beweist nämlich, dass diese sterische Hinderung für den ET-Prozess nicht entscheidend sein kann.

5 Aufklärung des Protontransfer-Reaktionsmechanismus durch Untersuchung der Wellenpaketsdynamik

Ziel der im folgenden vorgestellten Projekte war es, offene Fragen zum an HBT entwickelten PT-Modell, das in Kapitel 2.2 vorgestellt und in unserer Arbeitsgruppe entwickelt wurde, durch Untersuchungen an ausgewählten PT-Systemen zu beantworten. Dazu zählen insbesondere die Anwendbarkeit dieses Modells auf andere ESIPT-Moleküle, der Einfluss von Modifikationen im Chelatring und dem Molekülskelett sowie die Zuordnung der Wellenpaketsdynamik zu Molekülschwingungen und deren Rolle beim PT-Prozess. Zur Untersuchung von Protontransfersystemen kamen vorzugsweise Mittel der Ultrakurzzeitspektroskopie zum Einsatz, um Wellenpakete sowie deren Dynamik direkt zu beobachten.

5.1 Untersuchte Moleküle

Die behandelten Moleküle zeigen alle bei Photoanregung einen intramolekularen Transfer eines einzelnen Protons. In Abbildung 5.1 sind sie im Überblick mit ihrer chemischen Struktur dargestellt.

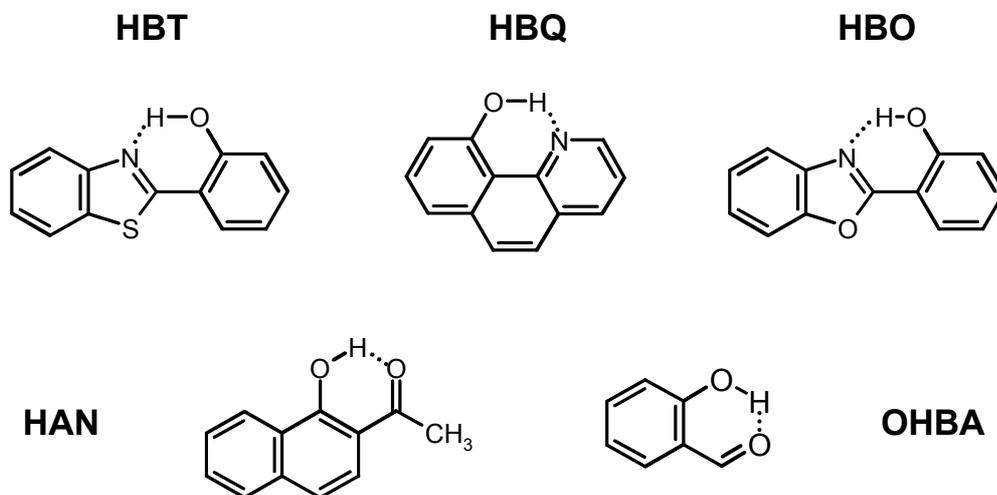


Abbildung 5.1: Strukturformeln der untersuchten Protontransfersysteme.

Als Reaktionszentrum weisen die Moleküle einen H-Chelatring auf. Dort findet der Transfer des H-Atoms von einem O-Atom zu einem N-Atom oder von einem O-Atom zu einem O-Atom statt [56, 188]. Das Modell zum Ablauf des PT und den dabei relevanten Mechanismen wurde von unserer Arbeitsgruppe im wesentlichen anhand von Messdaten an 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazol (HBT) aufgestellt [71, 97]. Erste Tests zur Allgemeinheit des Modells wurden an 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazol (HBO) im Rahmen dieser Arbeit

durchgeführt, das sich nur durch die Substitution des Schwefelatoms durch Sauerstoff von HBT unterscheidet. 10-Hydroxy-1-Phenanthridin (auch Benzo[h]quinolin-10-ol genannt) (HBQ) wurde herangezogen, um den Einfluss eines starren Molekülskeletts auf den PT-Prozess und die damit verknüpften Molekülbewegungen zu untersuchen. Ortho-Hydroxybenzaldehyd (OHBA) und 1-Hydroxy-2-acetonaphthon (HAN) weisen ein symmetrisches Reaktionszentrum auf und erlauben, den Einfluss dieser Symmetrie auf den PT zu studieren.

5.2 Durchgeführte Messungen

5.2.1 Stationäre Charakterisierung

Zur Charakterisierung der Proben wurden für alle Moleküle Absorptions- und Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Für letztere erfolgte die Anregung bei einer Wellenlänge von 340 nm. Alle Moleküle waren in Cyclohexan (Uvasol, Merck) gelöst. Sowohl das Absorptionsspektrum in der ersten Bande als auch das Emissionsspektrum sind spektral breit und nur schwach strukturiert. Besonders auffallendes Merkmal ist die große Stokes-Verschiebung zwischen den Maxima der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren. Diese variiert von etwa 5500 cm^{-1} für HAN über etwa 10000 cm^{-1} für HBT, HBO und HBQ bis hin zu 11000 cm^{-1} für OHBA. Die Spektren für die verschiedenen Moleküle sind in Abbildung 5.2 zusammengefasst und stimmen sehr gut mit den Messungen anderer Gruppen überein.

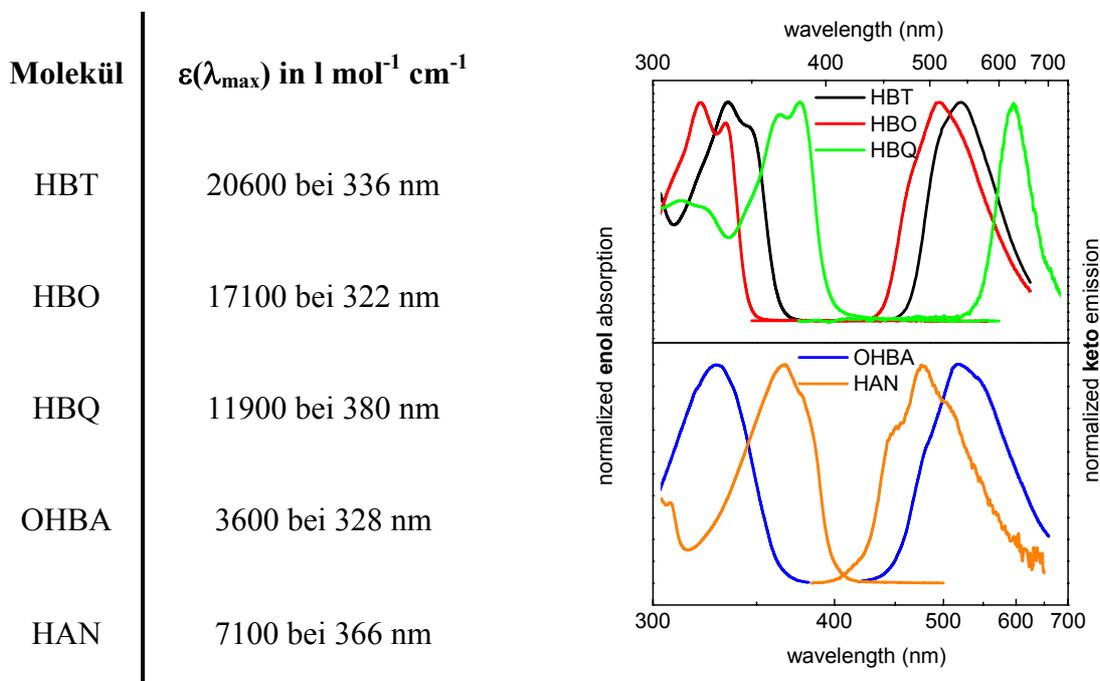


Abbildung 5.2: Absorptions- und Emissionsspektren der PT-Moleküle. In der nebenstehenden Tabelle sind die maximalen Extinktionskoeffizienten in der ersten elektronischen Bande und deren spektrale Lage aufgeführt.

5.2.2 Zeitaufgelöste Messungen

Die zeitaufgelösten Messungen wurden mit dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Zweifarbenspektrometer und den dort angegebenen Parametern z.B. für die Zeitauflösung durchgeführt. Anrege- und Abfrageimpuls waren bei hochauflösenden, kurzen Messintervallen zum Erreichen eines guten Signals parallel zueinander polarisiert, bei Abfrage über ein langes Zeitintervall wurde zur Vermeidung von Orientierungsrelaxationseffekten die Polarisierungen im magischen Winkel zueinander orientiert. Die Anregung erfolgte – wenn nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt wird - bei einer Wellenlänge von 340 nm. Das Signal bei Anrege/Abfrage-Absorptionsmessungen setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen [189, 190]:

- ESA: Absorption des Abfrageimpulses im angeregten Zustand, die das Molekül in höher angeregte Zustände bringt
- SE: stimulierte Emission, die im spektralen Bereich des Fluoreszenzspektrums auftritt
- Impulsive stimulierte Raman-Streuung (ISRS): Innerhalb der Zeit eines Laserlichtimpulses kann im angeregten Zustand ein Wellenpaket erzeugt und durch denselben Impuls in den Grundzustand transferiert werden.

Geht man davon aus, dass das Potential im angeregten gegenüber dem im Grundzustand verschoben ist, erhält man einen nicht-stationären Schwingungszustand im elektronischen Grundzustand. Es entsteht also ein Grundzustandswellenpaket. Solche Effekte treten zu einem gewissen Grad immer bei der Anregung mit einem ausreichend kurzen Lichtimpuls auf [191]. Durch die Präparation eines höheren Schwingungszustandes auf der S_0 -Potentialfläche reduziert sich die Ausgangspopulation im Schwingungsgrundzustand. Dies äußert sich im transienten Signal als Ausbleichen des Grundzustandes, also verminderte Absorption relativ zum nicht-angeregten System. Aufgrund der großen Stokes-Verschiebung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum und der damit vorhandenen deutlichen spektralen Trennung von angeregtem und Grundzustand sowie von Anrege- und Abfrageimpuls sind solche Effekte bei den vorliegenden Transienten nicht zu beobachten.

Bei allen im Folgenden dargestellten Transienten ist die Transmissionsänderung aufgetragen und damit effektive Absorption durch negative Ordinatenwerte gekennzeichnet, während stimulierte Emission positive Werte ergibt.

Die Zerlegung in die Anteile erfolgt im Rahmen der Anpassung an die in Kapitel 3.6 beschriebene Modellfunktion und wird in Abbildung 5.3 beispielhaft an Messkurven von HBQ und HBO durchgeführt.

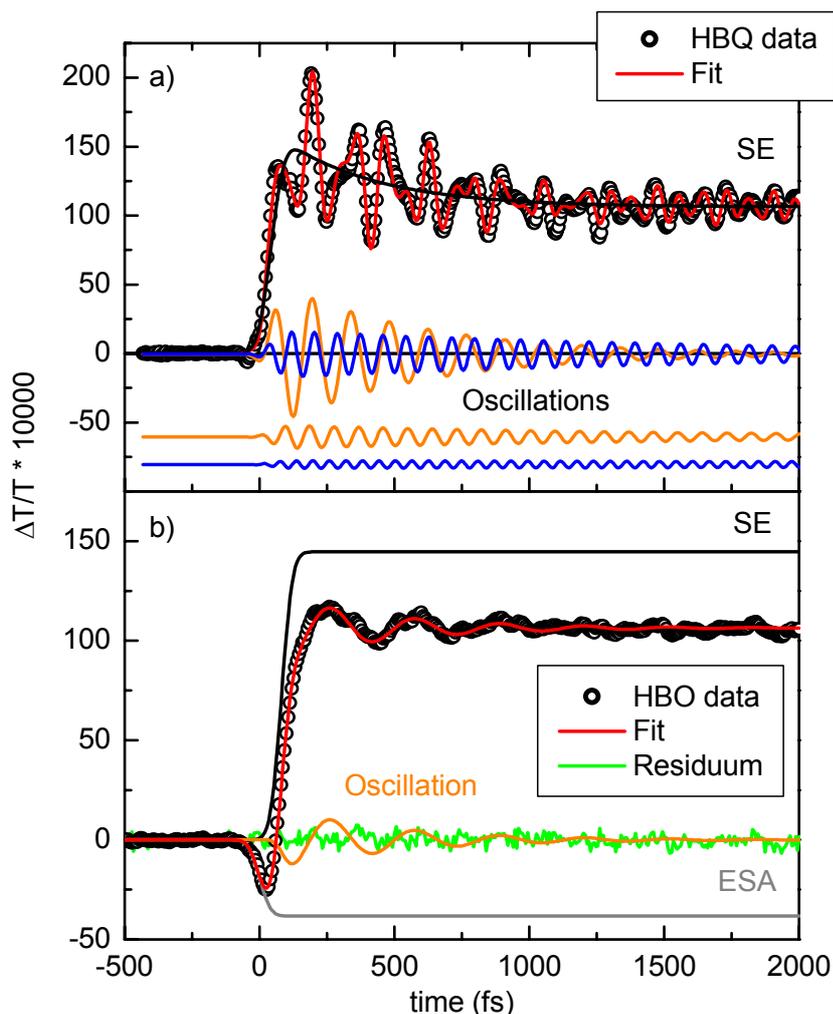


Abbildung 5.3: a) Transiente von HBQ ($\lambda_{\text{pump}} 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{probe}} 630 \text{ nm}$) und die gefitteten Komponenten: Gesamtfitt (rot), SE (schwarz) sowie vier oszillatorische Anteile (orange und blau). b) Zerlegung einer Messkurve von HBO ($\lambda_{\text{pump}} 340 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{probe}} 530 \text{ nm}$): zusätzlich ist in diesem Fall ESA (grau) beobachtbar. Das Residuum (grün) zeigt keine zusätzlichen Komponenten mehr.

Man beobachtet bei beiden Kurven einen extrem schnellen, aber verzögert einsetzenden Anstieg der SE. Die Verzögerung lässt sich der PT-Zeit zuordnen. Zudem ist die Beobachtung von Wellenpaketsdynamik in Form von deutlichen Oszillationen des Messsignals möglich. In manchen Fällen ist direkt am Zeitnullpunkt einsetzende ESA zu sehen (s. Abbildung 5.3 b).

5.3 Test des ESIPT-Modells an ausgewählten PT-Systemen

Anhand einiger Messkurven sollen zunächst die typischen Eigenschaften von ESIPT-Molekülen identifiziert werden. Dazu wird zunächst HBO wegen der großen strukturellen Ähnlichkeit zum bereits untersuchten HBT verwendet. Sowohl HBO als auch HBT können je nach Lösungsmittel im Grundzustand in verschiedenen Konformationen (syn-enol, anti-enol, solvatisierte syn-enol-Form) vorliegen [192], wobei in Cyclohexan für den ESIPT nur die

syn-enol-Form von Bedeutung ist. HBO unterscheidet sich durch die Substitution des S-Atoms im Fünfring durch ein O-Atom (siehe Abbildung 5.1). Schwefel und Sauerstoff gehören derselben chemischen Gruppe an, was vermuten lässt, dass sich die Anordnung der Orbitale nicht zu stark unterscheidet. Zum Einbau in einen Fünfring ist ein Innenwinkel von 108° erforderlich. Dies legt eine sp^3 -Hybridisierung nahe.

Trotz der Parallelen ergeben sich Unterschiede im spektroskopischen Verhalten. Vergleicht man die Absorptions- und Fluoreszenzspektren dieser beiden Moleküle miteinander, fällt eine Blauverschiebung um etwa 1130 cm^{-1} sowohl von Absorption als auch Emission für HBO auf, während die Stokes-Verschiebung gleich bleibt. Auch die Form der Absorptions- und Emissionsbanden sowie die Absorptionsstärke gleichen sich, was auf eine ähnliche, relative energetische Lage der elektronischen und Schwingungsniveaus schließen lässt. Allerdings ist bei HBO die Schwingungsstruktur stärker ausgeprägt und die Fluoreszenzbande spektral etwas breiter als bei HBT (vgl. Abbildung 5.2). Bei einer Anregung mit 340 nm wird überschussenergiefrei die 0-0-Bande von HBO getroffen. In Abbildung 5.4 sind Messungen sowohl über kurze wie auch über lange Zeitintervalle dargestellt, wobei letztere für unterschiedliche Polarisierungen des Abfragestrahls relativ zum Anregestrahls aufgenommen wurde.

In den Transienten von HBO ist eine mit der Anregung einsetzende ESA zu beobachten. Aus der Modellanpassung ergibt sich, dass die SE stufenartig mit einer Verzögerung von etwa 90 fs einsetzt und die ESA an Amplitude übertrifft. Dies ist guter Übereinstimmung mit der Bestimmung der PT-Zeit von HBO durch eine andere Gruppe [58]. Des Weiteren sind starke periodische Modulationen des Signals sichtbar, die sich im wesentlichen durch zwei Schwingungsfrequenzen bei 107 cm^{-1} und 273 cm^{-1} , die sich aus der Fourieranalyse ergeben, beschreiben lassen. Diese werden in Abschnitt 5.5 genauer diskutiert.

Aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit bietet sich für HBO der Vergleich mit dem schon in Kapitel 2.2 behandelten HBT an. Für dieses wurde ein um 60 fs verzögertes, stufenartiges Einsetzen der SE, IVR-Dynamik auf der Zeitskala von einigen 100 fs sowie kohärente Schwingungen in vier planaren Moden bei 118 cm^{-1} , 254 cm^{-1} , 289 cm^{-1} und 529 cm^{-1} gefunden [70, 71, 95].

Das Verhalten von HBO ähnelt dem bei HBT beobachteten sehr stark: nach Anregung des Moleküls erfolgt der Transfer des Protons, das Molekül geht von der enol- in die keto-Form über [193-195]. Die SE der keto-Fluoreszenz setzt daher erst mit einer Zeitverzögerung von 80 fs ein. Diese ist im Fall von HBO etwas länger als die von HBT. Auch hier modelliert ein stufenartiger Anstieg die SE weit besser als ein exponentieller. Dies weist auf eine ballistische Wellenpaketsdynamik hin. Die bei HBT beobachtete IVR-Dynamik auf einer Zeitskala von etwa 300 fs ist bei HBO nur sehr schwach ausgeprägt. Bei den Schwingungsmoden handelt es sich um Normalmoden von HBO. Aufgrund der geringen Veränderung der beteiligten Massen im Vergleich zu HBT sind auch die Eigenmoden sehr ähnlich und unterscheiden sich energetisch kaum.

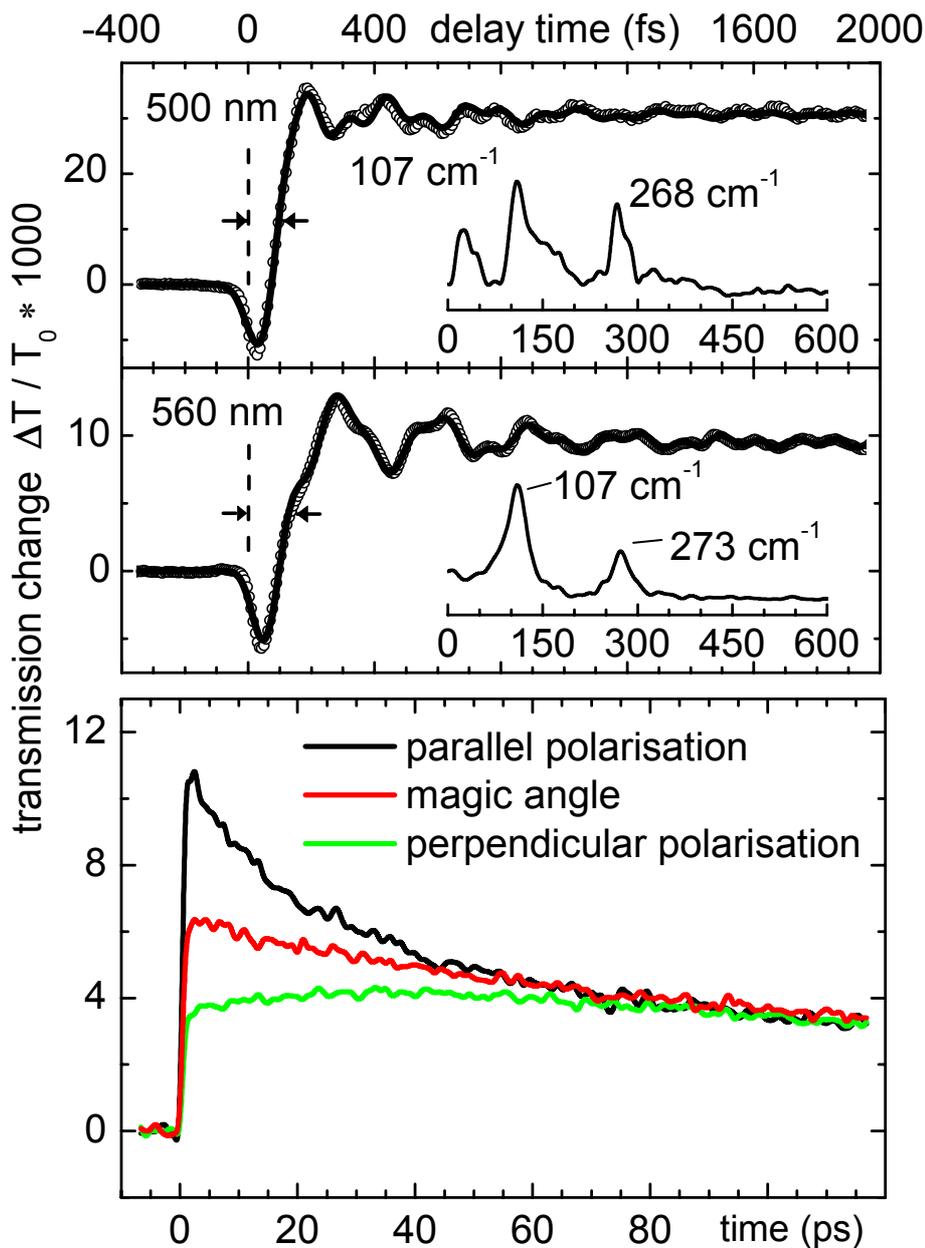


Abbildung 5.4: a) Transienten von HBO bei einer Anregung von 340 nm und Abfrage bei 500 nm respektive 560 nm für kurze Verzögerungszeiten und parallele Polarisation der Impulse (offene Kreise) mit angepasster Modellfunktion (durchgezogene Linie). Die Pfeile zeigen die Verzögerungszeit für das Einsetzen der stimulierten Emission an. Für jede Kurve ist die zugehörige Fouriertransformation dargestellt. b) Langzeitverhalten von HBO aufgenommen für verschiedene Polarisationen: die Orientierungsrelaxation findet auf einer 15-ps-Zeitskala statt.

Anschließend findet für HBO in Cyclohexan in einer Zeit von 280 ps ein Übergang in den Grundzustand durch IC oder Fluoreszenz statt [196]. Messungen bei verschiedenen Polarisationen zeigen außerdem gemäß Abbildung 5.4 b, dass Orientierungsrelaxationsprozesse für HBO in Cyclohexan auf einer Zeitskala von 17 ps ablaufen. In der folgenden Tabelle sind die Fitdaten für HBO zusammengefasst.

| HBO | | | |
|--------------|--|------------|-----------------------|
| Wellenlänge | Frequenz (cm ⁻¹) / Dämpfung (ps) | | Verzögerungszeit (fs) |
| 340 / 500 nm | 114 / 0,63 | 273 / 0,61 | 93 |
| 340 / 530 nm | 109 / 0,47 | 297 / 0,52 | 90 |
| 340 / 560 nm | 111 / 0,47 | 272 / 2,20 | 86 |
| 340 / 630 nm | 111 / 0,56 | 268 / 1,19 | 86 |

Tabelle 5.1: Schwingungsfrequenzen und Verzögerungszeiten für HBO.

Als weiteres Molekül, das ESIPT von einem Sauerstoff- zu einem Stickstoffatom zeigt, soll HBQ für einen Vergleich herangezogen werden. Für dieses Molekül wurde bereits gezeigt, dass der PT auf einer Zeitskala unter 100 fs abläuft [197]. Desweiteren wurde über eine Beteiligung planarer niederfrequenter Biegeschwingungen spekuliert [197]. Bei HBQ ist der Chelatring durch eine zusätzliche Verbrückung mit einem aromatischen Sechsring steifer mit dem restlichen Molekülskelett verbunden (s. Abbildung 5.1). Es stellt sich damit die Frage, ob diese Versteifung des reaktiven Molekülteils Auswirkungen auf die beobachtete PT-Zeit und die mit dem PT verbundene kohärente Wellenpaketsdynamik hat. Dies könnte wiederum entscheidende Hinweise geben, ob tatsächlich, wie in dem für HBT postulierten Modell, die Bewegungsmöglichkeiten des Molekülgerüsts für die Dynamik des PTs verantwortlich sind.

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sind für HBQ deutlich spektral rot verschoben. Um bei der Anregung eine ähnliche Situation zu erreichen wie bei HBO, bei dem mit nur sehr wenig Überschussenergie in den 0-0-Übergang eingestrahlt wurde, wurden neben der Anregung mit 350 nm auch Messungen mit 375 nm Anregewellenlänge durchgeführt. Abbildung 5.5 a zeigt gemessene Transienten bei zwei Abfragewellenlängen.

Auch bei HBQ ist ein stufenartiger, um 40 fs verzögert einsetzender Anstieg der SE zu sehen. Die Verzögerungszeit von 40 fs liegt im kurzen Bereich der bisher bestimmten Zeiten. Diese ist auch hier der Zeit für den Protonenübertrag zuzuordnen. Wie bei HBO machen sich auch für HBQ bei gewissen Abfragewellenlängen IVR-Prozesse bemerkbar, die sich in einer kurzen exponentiellen Dynamik von einigen 100 fs äußern. Desweiteren ist wiederum Wellenpaketsdynamik sichtbar, die sich in Modulationen des Signals zeigt. Sie wird durch die oszillierende Bewegung des Wellenpaketes im Produktminimum hervorgerufen. Es tragen im vorliegenden Fall vier Moden bei etwa 150 cm⁻¹, 240 cm⁻¹, 393 cm⁻¹ und 545 cm⁻¹ dominant zur Modulation bei (vgl. Tabelle 5.2). Die Ergebnisse stehen in hervorragender Übereinstimmung mit Messungen an HBQ, über die erst kürzlich von einer anderen Gruppe berichtet wurde [256].

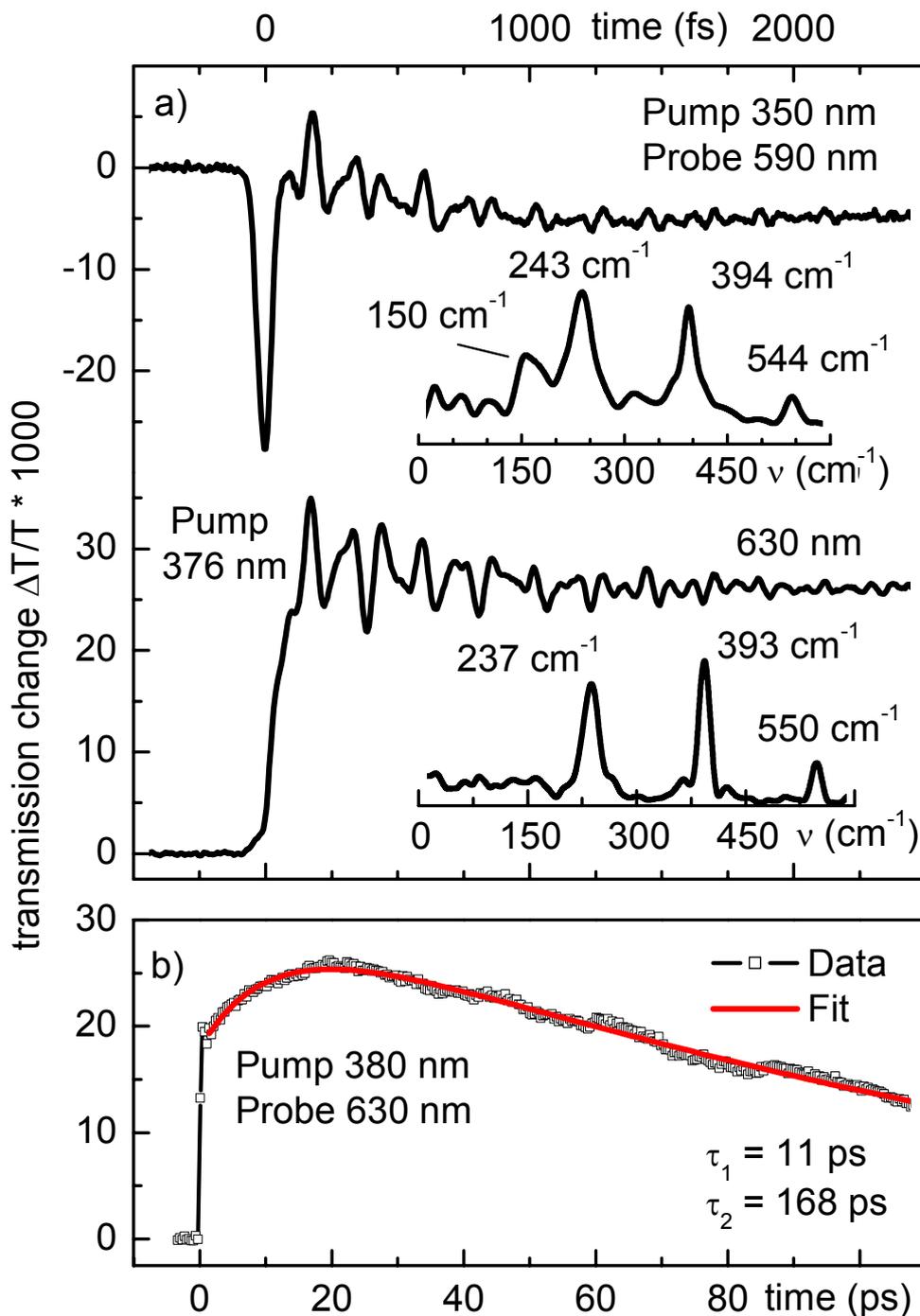


Abbildung 5.5: a) Kurzzeitverhalten von HBQ unter Anregung mit 350 nm bzw. 375 nm Wellenlänge ($E_{\text{Impuls}}=80$ nJ) und Abfrage bei 590 nm bzw. 630 nm. Zur Analyse der Schwingungsstruktur sind jeweils die dazugehörigen Fouriertransformationen dargestellt. b) Transmissionsänderung bei HBQ auf längerer Zeitskala ($\lambda_{\text{Abfrage}} = 630$ nm).

Anders als bei anderen ES IPT-Molekülen lässt sich für HBQ eine weitere Dynamik von 7-12 ps beobachten (s. Abbildung 5.5b), bevor das Molekül auf einer langen Zeitskala von etwa 170 ps in den Grundzustand zurückkehrt. Die Dynamik auf der 10 ps-Zeitskala wird in der Literatur der Kühlung des Moleküls durch Stöße mit dem Lösungsmittelumfeld zugeschrieben

[197]. Die beobachteten Zeiten stimmen sehr gut mit der überein, die bei ähnlichen Prozessen an anderen Molekülen gemessen wurde [198, 199]. ESA ist bei einer in Abbildung 5.5 gezeigten Kurve nicht beobachtbar. Offensichtlich existiert im vorliegenden Fall keine Resonanz zu geeigneten höheren Zuständen. Bei anderen Abfragewellenlängen ist aber eine mit der Anregung einsetzende ESA beobachtbar. In Tabelle 5.2 sind die wichtigsten Ergebnisse der Modellanpassung für verschiedene Abfragewellenlängen zusammengefasst.

| HBQ | | | | | | |
|--------------|--|------------|------------|------------|-----------------------|--|
| Wellenlänge | Frequenz (cm ⁻¹) / Dämpfung (ps) | | | | Verzögerungszeit (fs) | |
| 350 / 590 nm | 155 / 0,73 | 239 / 0,48 | 395 / 0,94 | 547 / 3,98 | 24 | |
| 350 / 670 nm | 145 / 0,97 | 230 / 0,53 | 391 / 1,50 | 541 / 1,54 | 41 | |
| 380 / 630 nm | 148 / 0,85 | 238 / 0,61 | 394 / 1,32 | 547 / 1,80 | 45 | |

Tabelle 5.2: Schwingungsfrequenzen und Verzögerungszeiten für HBQ.

Für den PT von HBQ findet sich in der Literatur bereits ein Modell, das die S_2 bzw. die S_1 -Potentialfläche durch sich im Dipolmoment unterscheidende L_a bzw. L_b -Zustände beschreibt. Nach diesem Modell soll nach dem PT eine Vertauschung der energetischen Lage dieser beiden Zustände erfolgen. Als Beleg dafür wird unter anderem die Beobachtung einer 300 fs-Dynamik angeführt, die als IC vom L_b -Zustand der keto-Form des Moleküls in den nach dem PT energetisch tiefer liegenden L_a -Zustand erklärt wird.

Aus der hier untersuchten Vielzahl von PT-Systemen geht jedoch hervor, dass eine Komponente von einigen 100 fs bei allen Molekülen vorhanden ist. Damit einher geht zudem eine spektrale Verschiebung in den langwelligen Bereich. Neben der Tatsache, dass bei HBQ nur eine sehr schwache Verschiebung der stationären Spektren bei Änderung der Polarität des Lösungsmittels auftritt und des weiteren zu erwarten ist, dass die Lage der Potentialflächen für höhere angeregte Zustände stark von Molekül zu Molekül variiert, sprechen die oben angesprochenen Beobachtungen gegen das vorgeschlagene L_a/L_b -Modell. Die 300 fs-Dynamik ist besser als Schwingungsumverteilung zu deuten.

Passender erscheint dagegen ein Potentialmodell für die Änderung der energetischen Lage der Zustände nach dem PT, das Nagaoka für OHBA diskutiert und dessen Gültigkeit auch für andere ESIPT-Moleküle bestätigt hat [227]. Nach diesem kann der PT nur bei Anregung in den S_1 -Zustand stattfinden. Die S_2 -Potentialfläche ähnelt dagegen der des Grundzustandes. Bei Anregung in den S_2 -Zustand erfolgt also kein PT.

Dieses Modell soll im folgenden an HBQ getestet werden. Abbildung 5.6 zeigt transiente Messungen von HBQ bei unterschiedlichen Anregewellenlängen und identischer Abfrage bei 630 nm.

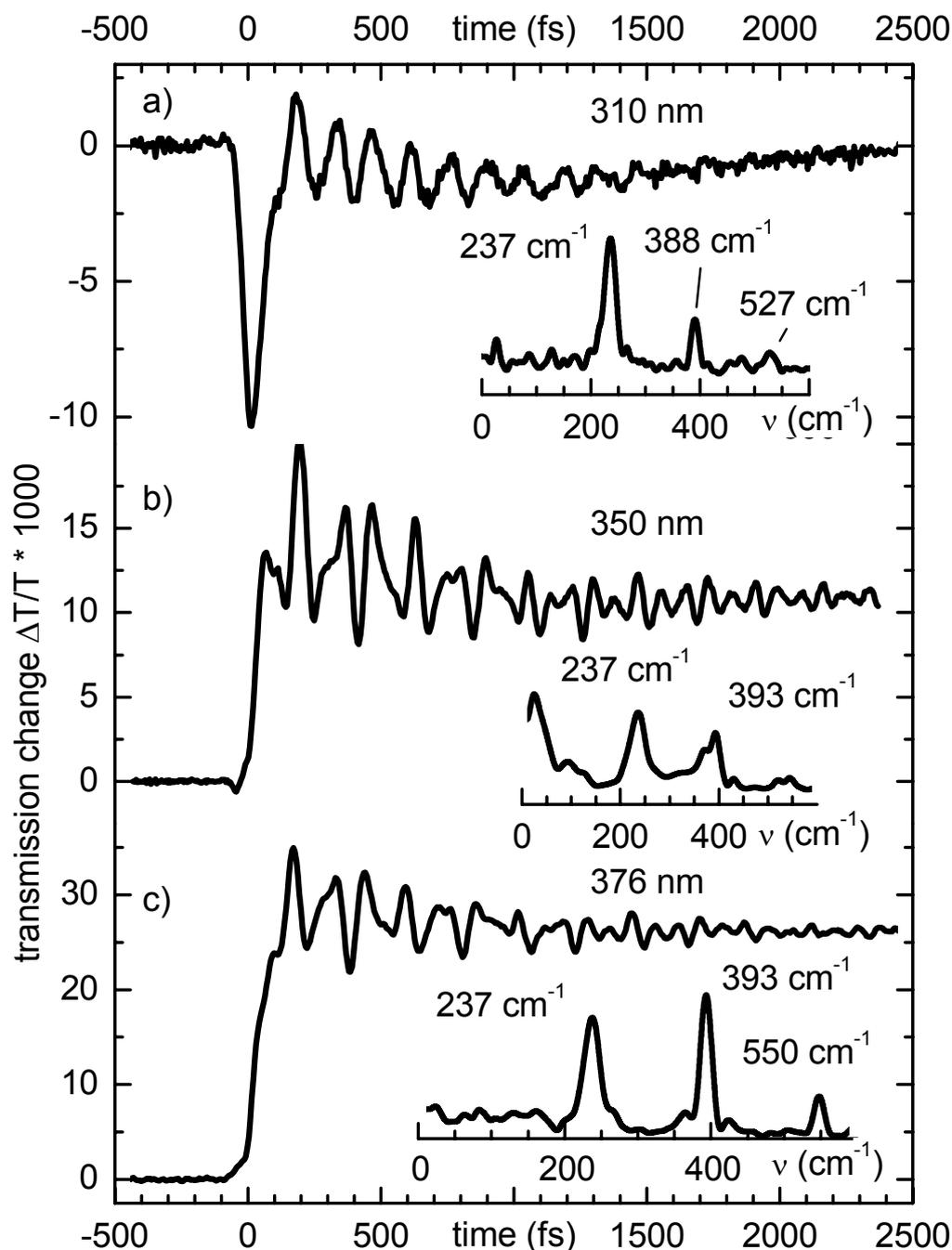


Abbildung 5.6: Kurzzeitverhalten von HBQ bei einer Abfrage von 630 nm und Anregung bei (a) 310 nm, (b) 350 nm und (c) 376 nm. Zu jedem Graph ist das zugehörige Fourierspektrum dargestellt.

Bei einer Anregung mit 350 nm und 376 nm erfolgt die Absorption in der ersten Bande, die dem S_1 -Zustand zugeordnet wird, während bei 310 nm sowohl der S_1 - als auch der S_2 -Zustand absorbieren und ein Gemisch angeregt wird (s. Abbildung 5.2). Vergleicht man die Signalstärken der transienten Absorptionskurven von HBQ (Abbildung 5.6), so fällt auf, dass sich diese bei 350 nm und 376 nm Anregung entsprechend der Stärke der Absorption bei der jeweiligen Wellenlänge verhalten. Bei einer Anregung mit 310 nm erhält man trotz vergleichbarem Extinktionskoeffizienten wie bei 350 nm erheblich schwächere Signale. Nimmt man

gemäß des Modells von Nagaoka an, dass der PT nur im S_1 -Zustand erfolgen kann, lässt sich die Signalstärke erklären: durch die gewählte Abfragewellenlänge wird neben der vorhandenen ESA nur die stimulierte Emission des Anteils von Molekülen beobachtet, bei dem PT erfolgt ist. Bei Anregung mit 310 nm wird also nur der Anteil beobachtet, der durch Absorption in dem kurzwelligen Ausläufer der S_1 -Bande noch angeregt wird. Dieser ist bei 310 nm nur noch sehr schwach ausgeprägt.

Die Untersuchungen der beiden ESIPT-Moleküle HBO und HBQ zeigen, dass die für HBT aufgestellten Modellvorstellungen sich auch auf andere PT-Systeme anwenden lassen. Während mit HBO ein strukturell sehr ähnliches Molekül gewählt wurde und daher die Übereinstimmungen im dynamischen Verhalten nicht allzu sehr verwundern, gleicht im Fall von HBQ nur der Chelatring als Reaktionszentrum mit gleichem Proton-Donor und -akzeptor der Situation in HBT, während das Molekülskelett vollkommen verschieden ist. In keinem Fall wurde ein langsamerer, ratenbestimmter PT gefunden, wie er im Fall von 1-Chloroacetylaminanthraquinon in der Literatur diskutiert wurde [62]. Auch eine Beschreibung durch einen L_a/L_b -Übergang erscheint unwahrscheinlich. Deutliche Differenzen lassen sich lediglich in den Schwingungsfrequenzen feststellen. Sie werden im Detail in Kapitel 5.5 beleuchtet.

5.4 Symmetrie des Reaktionszentrums

In allen bisher behandelten Fällen fand der PT in einem Chelatring statt, bei dem ein O-Atom als Protondonor und ein N-Atom als Protonakzeptor fungierte und das Reaktionszentrum inhärente Asymmetrie aufweist. Beim Transfer verschieben sich die Elektronen sigmatrop perizyklisch, d.h. die Bindungselektronen werden entlang einer geschlossenen Kurve verschoben und dabei σ -Bindungen geschlossen und gebrochen [200-202], und das Proton wechselt den Bindungspartner entlang der Wasserstoffbrücke [96]. Interessant wäre ein Fall, in dem die gleiche Atomsorte sowohl Protondonor als auch Protonakzeptor darstellt. Ursprünglich wird der PT durch die stark unterschiedliche Azidität der Bindungsstellen begründet [53]. Fraglich ist, ob diese auch in einem solchen „symmetrischen“ Reaktionszentrum vorliegt.

Um diese Frage zu klären, wurden die Moleküle OHBA und HAN (vgl. Abbildung 5.1) zur Untersuchung gewählt. Bei beiden findet ein ESIPT von einem O- zu einem zweiten O-Atom statt. Obwohl aufgrund der Symmetrie keine klare Trennung mehr möglich ist und vom Gesichtspunkt der Chemie eine solche Nomenklatur nicht mehr angebracht ist, wird auch weiterhin zur besseren Unterscheidung die Eduktform als enol- und das Produkt als keto-Tautomer bezeichnet.

Das O-Atom kann im Vergleich zum N-Atom statt drei lediglich zwei Bindungen eingehen, da ein p-Elektron der äußeren Elektronenhülle gepaart ist (Elektronische Konfiguration: $1s^2$

$2s^3 2p^4$). Da jedoch auch im Chelatring eine sechseckige Struktur vorliegt, ist ähnlich wie in Aromaten eine sp^2 -Hybridisierung erforderlich. Im Gegensatz dazu ist die Situation bei Reaktionszentren mit N-Atom uneinheitlich. Bei HBO und HBT (vgl. Abbildung 5.1) ist das Stickstoffatom als Proton-Akzeptor einerseits in einen Fünfring integriert, was aufgrund der Innenwinkel eine sp^3 -Hybridisierung nahe legt [200]. Andererseits besitzt der Chelatring eine sechseckige Struktur. Die Art der Hybridisierung nach erfolgtem Protontransfer ist daher nicht präzise bekannt. Es könnte ein Wechsel hin zu einer sp^2 -Hybridisierung erfolgen. Dadurch kann die Planarität der Moleküle auch nach dem Transfer erhalten bleiben. Würde keine Umhybridisierung stattfinden, müsste der an das N-Atom gebundene H-Atom die Molekülebene verlassen, was ein Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindung erforderlich machen würde. Dies wiederum könnte für die Isomerisierung von HBT und HBO verantwortlich sein, wie sie in anderen Lösungsmitteln für diese Moleküle bereits beobachtet worden ist [203-205]. Bei HBQ ist dagegen eine einfache Verschiebung der Bindungen möglich. Es kann wohl von einer sp^2 -Hybridisierung ausgegangen werden.

5.4.1 OHBA

Aufgrund des leichten Molekulargewichtes von 122,12 g/mol und der damit verbundenen geringen Anzahl an Atomen ist OHBA eines der wenigen Moleküle, zu dem Rechnungen im angeregten Zustand existieren. Diese befassen sich insbesondere mit Einflüssen der $^1\pi\pi^*$ - und $^1n\pi^*$ -Zustände. Letzterer spielt nur eine untergeordnete Rolle, da er eine hohe Barriere entlang der Reaktionskoordinaten für den ESIPT-Prozess aufweist, die den ESIPT verhindern würde [100, 102]. Für den $^1\pi\pi^*$ -Zustand, der beim Transfer im wesentlichen beteiligt ist, wurde keine energetische Barriere entlang des Reaktionspfades gefunden. Außerdem weist er ein Minimum auf, das in der Nähe, nicht jedoch direkt bei der keto-Form von OHBA lokalisiert ist. Für exakt symmetrische PT-System wie z.B. Malonaldehyd liegt das $^1\pi\pi^*$ -Minimum genau zwischen der enol- und der keto-Form. Die Symmetrie der Moleküle scheint also entscheidenden Einfluss auf diese Minimumslage zu haben. Im Umkehrschluss lässt sich vermuten, dass bei asymmetrischen Reaktionszentren – beispielsweise bei den oben diskutierten HBO und HBQ – das Minimum nahe bei der keto-Form liegt. Eine Minimumslage bei der enol-Form wurde zwar ebenfalls schon beobachtet (für Salizylsäure, [102]), scheidet aber aufgrund der beobachteten keto-Fluoreszenz als mögliche Minimumsposition bei den vorliegenden Fällen aus.

In Abbildung 5.7 ist das Verhalten der transienten Absorption von OHBA angeregt bei 340 nm für verschiedenen Abfragewellenlängen zu sehen.

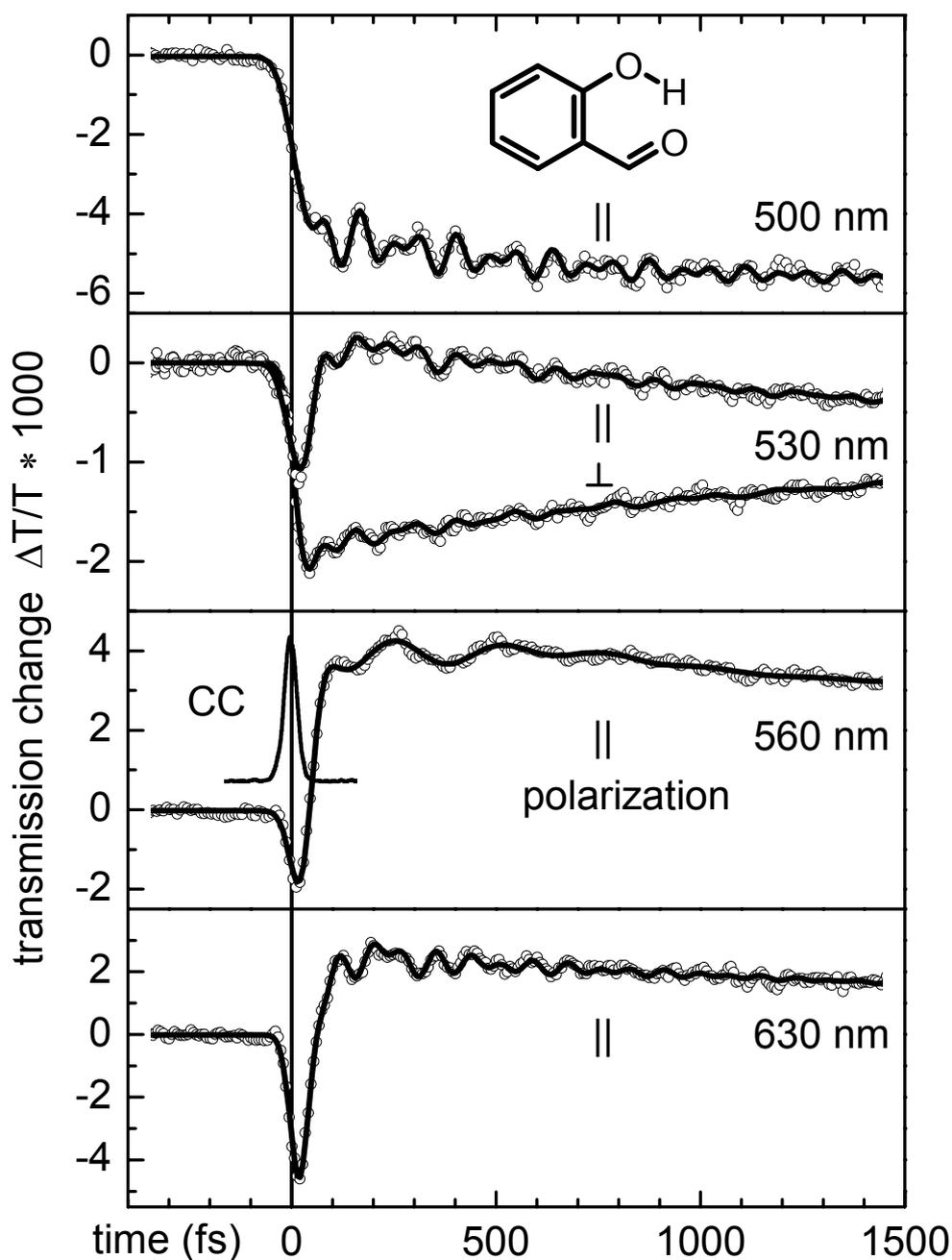


Abbildung 5.7: Transiente Absorption für OHBA in Cyclohexan mit der angepassten Modellfunktion bei unterschiedlichen Abfragewellenlängen (Anregung bei 340 nm). Die Kurven bei 530 nm wurden sowohl bei paralleler als auch senkrechter Polarisation der Impulse zueinander gemessen. Bei 560 nm ist eine typische Kreuzkorrelation dargestellt.

Diese zeigen wiederum ähnliche Eigenschaften wie die bereits beobachteten Transienten für andere ESIPT-Moleküle. Die Verzögerung der SE liegt zwischen 40-50 fs und ist somit geringfügig kürzer als die bisher besprochenen Verzögerungszeiten zwischen 60 und 80 fs. Eine Erklärung dafür könnten die oben besprochenen Rechnungen zur energetischen Lage des Minimums bieten, das bei höherer Symmetrie zwischen der enol- und keto-Form liegt. In der Literatur wird dies auch im Fall von Chrysazin und 1,8-Dihydroxyanthraquinon als Grund für

die hohe Geschwindigkeit der Reaktion genannt, und die Situation beim PT mit der strukturellen Relaxation nach Photoanregung verglichen [206, 62]. Desweiteren sind aufgrund der geringen Masse des Moleküls die beobachteten Schwingungen, die am ESIPT beteiligt sind – wie später besprochen – höherfrequent, was ebenfalls zu den etwas kürzeren Zeiten führen kann. Die ESA setzt unmittelbar nach der Anregung des Moleküls ein und übertrifft die SE meist an Stärke. Der Vergleich von Transienten, die in paralleler und senkrechter Polarisation aufgenommen wurden, zeigt, dass die stimulierte Emission bei senkrechter Polarisationsorientierung im Vergleich zur ESA überproportional unterdrückt wird. Die Emission als S_1 - S_0 -Übergang hat ein Übergangsdipolmoment, das parallel zur Anregung ausgerichtet ist. Die Übergänge, die zur ESA führen, haben offensichtlich unterschiedliche Orientierungen und werden daher durch die Polarisationsgeometrie weniger stark beeinflusst. Auch bei OHBA sind charakteristische Modulationen des Signals beobachtbar, wobei sich drei Moden bei 140 cm^{-1} , 285 cm^{-1} und 420 cm^{-1} unterscheiden lassen. Diese werden in Kapitel 5.5 noch genauer diskutiert. Die Ergebnisse aus der Modellanpassung sind in Tabelle 5.3 festgehalten.

| OHBA | | | | |
|------------------------------------|--|------------|------------|-----------------------|
| Wellenlänge | Frequenz (cm^{-1}) / (Kohärenzzeit in ps) | | | Verzögerungszeit (fs) |
| 500 nm | - | 285 / 0,61 | 427 / 0,91 | 41 |
| 530 nm | 134 / 0,46 | 275 / 0,52 | 419 / 0,88 | 44 |
| 560 nm | 130 / 0,26 | - | - | 50 |
| 630 nm | 148 / 0,13 | 296 / 0,43 | 420 / 0,45 | 46 |
| calculated by DFT, S_0 | 146 | 274 | 419 | |
| S_0 , vib. spectroscopy [208] | 150 | 264 | 410 | |

Tabelle 5.3: Schwingungsfrequenzen und Verzögerungszeiten für OHBA aus den transienten Messungen. Zum Vergleich sind auch entsprechende Ergebnisse aus DFT-Rechnungen und Schwingungsspektroskopie angegeben.

5.4.2 HAN

Auch bei HAN findet ein PT zwischen zwei Sauerstoff-Atomen statt. Das Molekül setzt sich aus zwei Aromaten und einem Chelatingring zusammen, der durch eine Methylgruppe, die als zusätzlicher Elektronendonator fungiert, ergänzt wird (vgl. Abbildung 5.1). Für HAN wird in der Literatur eine Energiebarriere im S_1 -Zustand von etwa 600 cm^{-1} diskutiert [53, 207]. Obwohl bei den vorliegenden Untersuchungen weder in den stationären noch in den transienten Spektren (s. Abbildung 5.8 a) Anzeichen dafür erkennbar waren, erfolgte die Anregung der Probe für die Zweifarben-Pump/Probe-Experimente wie schon zuvor bei 340 nm und damit

mit einer Überschussenergie von etwa 3000 cm^{-1} , sodass der Einfluss dieser möglichen Barriere vernachlässigt werden kann.

In Abbildung 5.8 sind Spektren zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung sowie mehrere Transiente von HAN dargestellt.

Das transiente Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Fluoreszenz von HAN. Es zeigt auf einer langen Zeitskala lediglich ein exponentiell abfallendes Verhalten ohne Änderung der spektralen Eigenschaften.

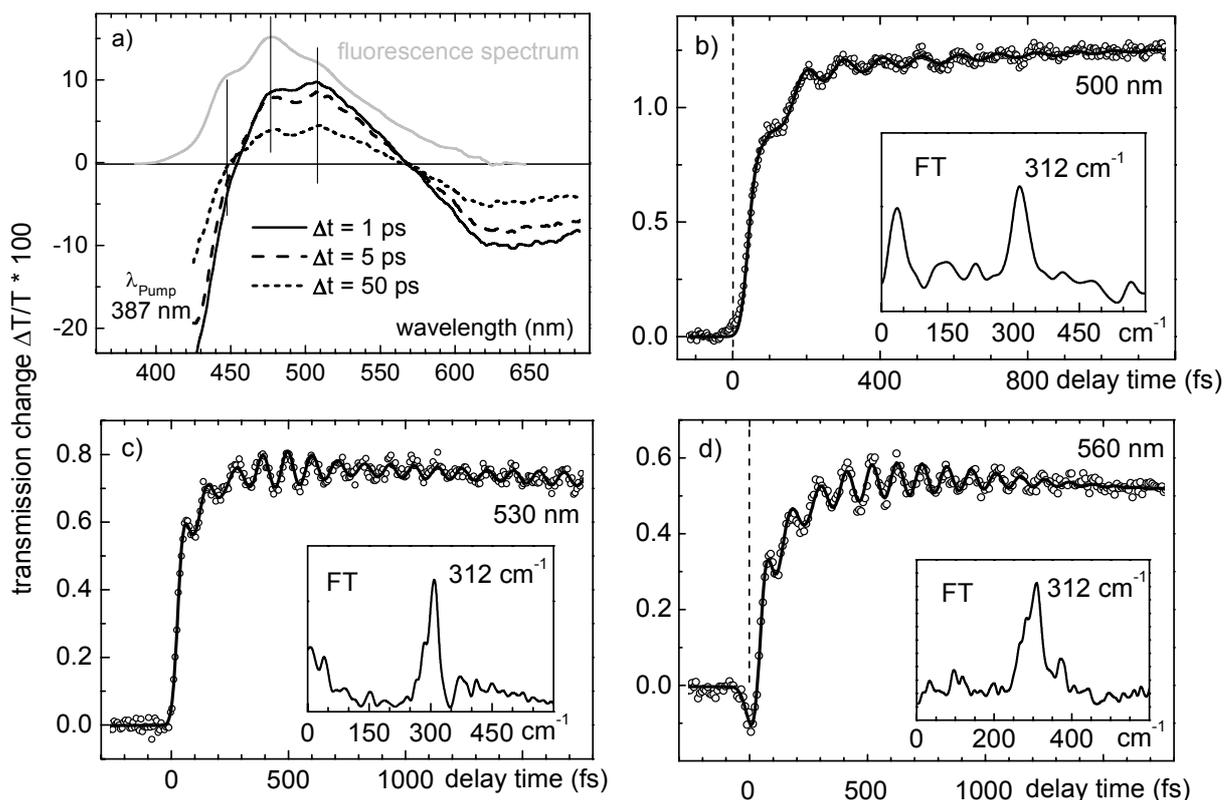


Abbildung 5.8: Zeitaufgelöste Absorption von HAN: a) Transiente Spektren für verschiedene Verzögerungszeiten. Die eingezeichneten Striche verdeutlichen die Ähnlichkeiten mit dem stationären Spektrum. b-d) Transiente Messungen mit hoher Zeitauflösung bei 500 nm, 530 nm und 560 nm Abfragewellenlänge und Anregung bei 340 nm mit jeweils zugehöriger Fourieranalyse.

Die Transienten mit hoher Zeitauflösung zeigen hohe Ähnlichkeit mit den bereits diskutierten Kurven für HBT, HBO, HBQ und OHBA. Auch hier lässt sich wiederum deutlich eine Verzögerung des Einsetzens der SE von 30-40 fs gemäß der Zeit für den ESIPT beobachten. Zudem zeigen sich Schwingungen bei 272 cm^{-1} , 315 cm^{-1} und 368 cm^{-1} . Die Tatsache, dass die PT-Zeit noch kürzer ausfällt und die Schwingungen allgemein eine kürzere Periode aufweisen, liefert ein Indiz dafür, dass die auftretenden Schwingungen eine wichtige Rolle beim PT spielen.

Zusammenfassend sind die wichtigsten Kennzahlen in der folgenden Tabelle 5.4 festgehalten. Es lässt sich feststellen, dass die Symmetrie des Reaktionszentrums auf den Ablauf des intra-

molekularen PT keinen signifikanten Einfluss zu haben scheint. Sowohl OHBA als auch HAN zeigen im Experiment nahezu gleiches Verhalten wie Moleküle, bei denen ein PT vom Sauerstoff- zum Stickstoff-Atom erfolgt. Die Auswirkungen auf die assoziierte Wellenpaketsdynamik und die PT-Zeit werden im folgenden diskutiert.

| HAN | | | | |
|-------------|---|------------|-----------------------|----|
| Wellenlänge | Frequenz (cm ⁻¹) / (Kohärenzzeit in ps) | | Verzögerungszeit (fs) | |
| 500 nm | - | 312 / 0,46 | - | 33 |
| 530 nm | 284 / 0,84 | 310 / 1,94 | 368 / 0,57 | 23 |
| 560 nm | 273 / 0,30 | 315 / 0,66 | 368 / 0,22 | 36 |

Tabelle 5.4: Schwingungsfrequenzen und Verzögerungszeiten für OHBA und HAN

5.5 Wellenpaketsdynamik in verschiedenen Molekülen

Bei allen bisher diskutierten Transienten ließen sich stark ausgeprägte oszillatorische Anteile mit wellenlängenunabhängigen, also molekülspezifischen Frequenzen beobachten. Ähnliche Entdeckungen wurden bereits an anderen Protontransfersystemen gemacht [59, 69]. Deren Zustandekommen erklärt sich durch periodische Bewegungen eines Schwingungswellenpaketes auf der S₁-Potentialfläche. Dieses wird durch die Anregung mit einem kurzen (und damit breitbandigen) UV-Impuls erzeugt. Nach dessen Entwicklung auf der Potentialfläche gelangt es nach gewisser Zeit zum Produktminimum, in dessen Umgebung man sich das Potential im einfachsten Bild – und zunächst eindimensional betrachtet – als ein Parabelpotential vorstellen kann. Dort bewegt sich das Wellenpaket mit der auf dem Reaktionspfad gewonnenen kinetischen Energie. Sind die Potentiale im angeregten und Grundzustand bzw. in höheren Zuständen gegeneinander entlang einer Koordinate verschoben, wird durch die Bewegung des Wellenpaketes das Spektrum periodisch variiert. Da die Abfrage stets bei einer festgehaltenen Wellenlänge erfolgt, ändert sich der Anteil der SE am Gesamtsignal und verursacht die beobachteten Modulationen (s. a. Kapitel 2, Abbildung 2.4). Die Amplitude hängt insbesondere von der Steigung des Differenzspektrums der beteiligten Potentialflächen ab. Da die Messung des Fluoreszenzspektrums auf **spontaner** Emission beruht, für die Anrege/Abfrage-Spektroskopie aber die **stimulierte** Emission entscheidend ist, muss dieses unter Einbeziehung des Zusammenhangs der entsprechenden Einsteinkoeffizienten mit dem Faktor λ^4 skaliert werden [209]. Die Situation im Molekül gestaltet sich ein wenig komplizierter als dargestellt: da – wie schon oben erwähnt wurde – mehrere Schwingungsmoden zu sehen sind, ist das schon in Abbildung 2.4 gezeigte Modell auf eine mehrdimensionale Potentialfläche zu erweitern.

Die Messungen der transienten Absorption wurden bei einer Zeitauflösung bis zu 30 fs durchgeführt. Das ermöglicht die zuverlässige Identifizierung von Schwingungsmoden bis zu einer

einer Energie von etwa 550 cm^{-1} . Es fällt auf, dass von der Vielzahl der niederfrequenten Eigenmoden offensichtlich nur eine sehr kleine Anzahl bei dem PT kohärent angeregt wird. Dies wurde bereits bei HBT und im Falle einer schnellen S_1 -Relaxation von Azulen beobachtet [95]. Die damals gefundenen Schwingungsmoden konnten mit vier planaren Eigenmoden des Moleküls identifiziert werden, die wesentlichen Einfluss auf die Donor-Akzeptor-Distanz ausüben.

Auch im vorliegenden Fall soll ein solcher Vergleich durchgeführt werden. Dazu werden sowohl Ergebnisse aus DFT-Rechnungen zur Bestimmung der Normalmoden (s. Kapitel 3) als auch – soweit vorhanden – Raman- und Infrarotmessungen herangezogen. Aus der Auslenkung und der Symmetrie lassen sich Rückschlüsse auf die an der Reaktion beteiligten Bewegungen ziehen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen soll zunächst herausgefunden werden, ob die Art der beobachteten Schwingungen charakteristisch für den ES IPT ist und ob Änderungen des Moleküls wie beispielsweise die Änderung des Reaktionszentrums oder die Versteifung des Molekülskeletts Auswirkungen auf die beobachtete Wellenpaketsdynamik haben. Dazu soll auch die beobachtete PT-Zeit zu Vergleichen herangezogen werden.

Für HBO sind zwei dominante Moden beobachtbar. Die Frequenzen decken sich nahezu mit den beiden niederfrequenten für HBT beobachteten Moden. Dies verwundert aufgrund der nahezu identischen Molekülstruktur nicht. Die damit assoziierten Bewegungsformen des Moleküls entsprechen wie bei HBT einer niederfrequenten, planaren Biegeschwingung und einer Streckschwingung. Aus der mit dem PT verknüpften Molekülbewegung lässt sich ein weitgehend gleiches Verhalten wie bei HBT feststellen. Alle beobachteten Schwingungsmoden lassen sich planaren Moleküleigenmoden zuordnen, bei denen der Abstand zwischen dem O- und dem N-Atom im Chelatring, also zwischen dem Proton-Donor und -akzeptor, stark moduliert wird. Wie schon früher festgestellt wurde [96], ist der PT vor allem durch die Trägheit des assoziierten Molekülbewegungen dominiert – ein reiner Transfer des H-Atoms müsste aufgrund der geringen Masse innerhalb weniger Femtosekunden erfolgen [68]. Erstaunlich ist jedoch in diesem Zusammenhang, dass HBO eine signifikant längere Transferzeit als HBT zeigt. Die etwas geringere Masse des Moleküls würde eher einen gegenteiligen Effekt suggerieren, die nahezu identischen Schwingungsfrequenzen deuten auf eine gleich lange Zeit hin. Offensichtlich erfährt das Wellenpaket bei HBO nach Erzeugung im Franck-Condon-Gebiet eine geringere Beschleunigung als bei HBT. Dies könnte neben Abweichungen in den Potentialflächen auch ein weiterer Grund für die im Fall von HBT ausgeprägtere Wellenpaketsdynamik sein. Der Unterschied im Molekülaufbau besteht lediglich in der Substitution des S-Atoms im Fünfring durch ein O-Atom. Eventuell hat letzteres durch seine höhere Elektronegativität einen größeren Einfluss auf den elektronischen Konfigurationswechsel beim Ändern der Bindungen während des PT und ist die Ursache für die geringere Beschleunigung.

Wie schon bei detaillierten Untersuchungen an HBT gezeigt wurde, lassen sich aus den Phasenverschiebungen der Oszillationen Rückschlüsse auf das Einsetzen der Schwingungen zie-

hen. Eine vergleichbare Analyse ist bei HBO aufgrund der Abfrage bei nur drei verschiedenen Abfragewellenlängen schwierig. Dennoch lassen sich aus den vorliegenden Messungen Indizien für eine Wellenpaketsdynamik gemäß des aufgestellten Modells finden. Abbildung 5.9 vergleicht die Phasen der beobachteten Wellenpaketsdynamik bei Abfrage in der roten und der blauen Flanke des Emissionsspektrums. Wie deutlich zu erkennen ist, liegt in bester Übereinstimmung mit dem zugrunde gelegten Modell eine Phasenverschiebung um 180° vor.

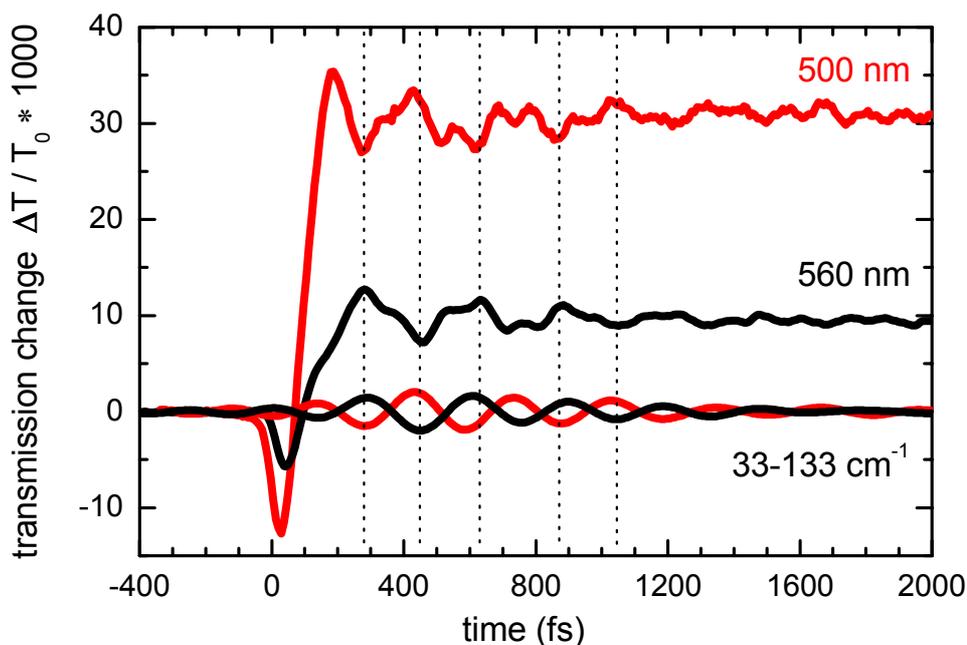
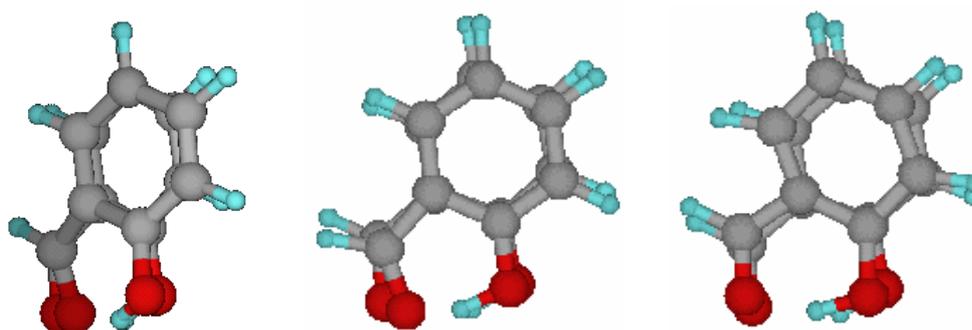


Abbildung 5.9: Phasenverschiebung von 180° für Abfragewellenlängen in der roten bzw. blauen Flanke des Emissionsspektrums von HBO. Zur Verdeutlichung ist exemplarisch der Fourier-gefilterte Anteil für Frequenzen von $33\text{-}133\text{ cm}^{-1}$ dargestellt.

Bei OHBA lassen sich drei Schwingungsmoden bei 140 cm^{-1} , 285 cm^{-1} und 420 cm^{-1} beobachten. Auch hier führt ein Vergleich mit Ergebnissen aus selbst durchgeführten DFT-Rechnungen auf die zugrunde liegenden Bewegungsformen des Moleküls, die in Abbildung 5.10 dargestellt sind. Sie stehen im Einklang mit Ergebnissen aus Raman und IR, wie der Vergleich in Abbildung 5.10 zeigt.



| | | | |
|----------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|
| 146 cm ⁻¹ | calculated S ₀ | 274 cm ⁻¹ | 419 cm ⁻¹ |
| 150 cm ⁻¹ | IR-spectrum ¹ | 264 cm ⁻¹ | 410 cm ⁻¹ |
| 140 cm ⁻¹ | time res. exp. | 285 cm ⁻¹ | 420 cm ⁻¹ |

Abbildung 5.10: Zugeordnete Schwingungsformen für OHBA und Vergleich von theoretischen und experimentellen Schwingungsfrequenzen aus zeitaufgelösten Absorptionsmessungen sowie Raman- und IR-Spektren [208].

Es sollen zunächst die beiden höherfrequenten Schwingungen diskutiert werden. Die Schwingung bei 285 cm⁻¹ stellt eine Biegeschwingung des Chelatringes dar. Bei der 420 cm⁻¹-Mode ist zusätzlich der aromatische Ring mit einbezogen, der eine starke Verformung erfährt. Bei beiden Schwingungen ist eine deutliche Reduzierung der O-O-Distanz sichtbar, die zu den Beobachtungen bei HBO und HBT analog ist. Die Kohärenzzeiten betragen 400-600 fs für die 285 cm⁻¹ und bis zu 900 fs für die 420 cm⁻¹-Mode (s. Tabelle 5.4). Auffällig sind die hohen Frequenzen der beobachteten planaren Schwingungen im Vergleich zu HBT und HBO. Im Bild des klassischen Oszillators gilt für die Frequenz ω :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (5.1),$$

wobei k die Federkonstante und m die reduzierte Masse des schwingenden Systems bezeichnet. Im vorliegenden Fall korrespondieren also die hohen Frequenzen mit der geringen Masse des Moleküls und der Anzahl der an der Schwingung beteiligten Atome. Sie spiegeln sich auch in einer kurzen PT-Zeit wider und unterstützen das Bild, dass der Prozess des PT untrennbar mit den molekularen Gerüstbewegungen verknüpft ist.

Eine Sonderrolle nimmt die Mode bei 140 cm⁻¹ ein. OHBA stellt den einzigen Fall der hier untersuchten Moleküle dar, der eine begleitende „Out-of-plane“-Schwingung zeigt. In der Literatur finden sich auch Untersuchungen, die an hochfrequente O-H-Schwingungen koppelnde niederfrequente „Out-of-plane“-Schwingungen für die Beschreibung des Protontransfers verwenden [68, 210]. Im vorliegenden Fall ist dies jedoch unwahrscheinlich, da die Transienten dieselben Eigenschaften aufweisen wie bei Molekülen, bei denen ausschließlich planare Moden beteiligt sind. Außerdem sind bei anderen ESIPT-Systemen mit O-Atomen als Donor und Akzeptor ebenfalls nur planare Schwingungen beobachtet worden (siehe unten für

HAN). Auffällig ist im vorliegenden Fall die energetische Lage dieser Schwingung, die näherungsweise der Differenz der beiden planaren Eigenmoden entspricht. Es existiert offensichtlich ein Energieflussmechanismus in diese Koordinate, der so schnell ist, dass kohärente Effekte zu beobachten sind. Von der Erzeugung kohärenter Effekte nach schneller optischer Anregung benachbarter Systeme ist auch schon in Kristallen mit eingebetteten Fremdatomen berichtet worden [211]. Beispiele für Kopplungen der niederfrequenten planaren Schwingungsmoden an andere Molekülschwingungen sind speziell für OHBA bereits in der Literatur zu finden [208]. Ob eine Kopplung der planaren Moden durch Anharmonizitäten und ein Energiefluss in diese Mode jedoch möglich ist, ist aufgrund der unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften zweifelhaft. OHBA hat – unter der Annahme, dass es sich um ein planares Molekül handelt - C_s -Symmetrie, somit ist auch eine direkte Anregung dieser Schwingung nicht möglich. Möglicherweise wird dieses Kriterium durch die Anwesenheit des Lösungsmittels in letzterem derart aufgeweicht, dass eine solche Kopplung dennoch möglich wird. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Beobachtung einer anharmonischen Kopplung hochfrequenter Moden, die dann als Populationsaustausch und im Experiment in Form von Schwebungen (engl. *quantum beats*) zu Tage tritt. In theoretischen Untersuchungen zu diesem Thema sind Schwingungsdauern zwischen 200 und 400 fs (entsprechend $80\text{-}170\text{ cm}^{-1}$) gefunden worden [212]. Ähnliche Beteiligungen von nicht-planaren Moden wie bei OHBA sind bei HBT beobachtet worden [72] und könnten beim PT in O-Hydroxyacetophenon eine Rolle spielen, bei dem ebenfalls eine extrem niederfrequente Schwingung gefunden wurde [213]. Für HBT ist durch UV/VIS- und IR-Messungen aber die für den Protontransfer wichtigste Rolle bereits der niederfrequenten Biegeschwingung zugeordnet worden [71, 72, 214].

Auch bei HAN sind die aus der Anpassung ans Modell erhaltenen Schwingungsfrequenzen mit 279 cm^{-1} , 312 cm^{-1} und 368 cm^{-1} recht hoch (vgl. Tabelle 5.2). Ein Vergleich mit DFT-Rechnungen für den Grundzustand der enol-Form lassen eine Zuordnung zu Bewegungsformen des Moleküls zu und sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Frequenzen aus den Rechnungen sind zwar etwas höher, der relative Abstand zwischen den Moden ist jedoch für die theoretischen und experimentellen Ergebnisse in guter Übereinstimmung.

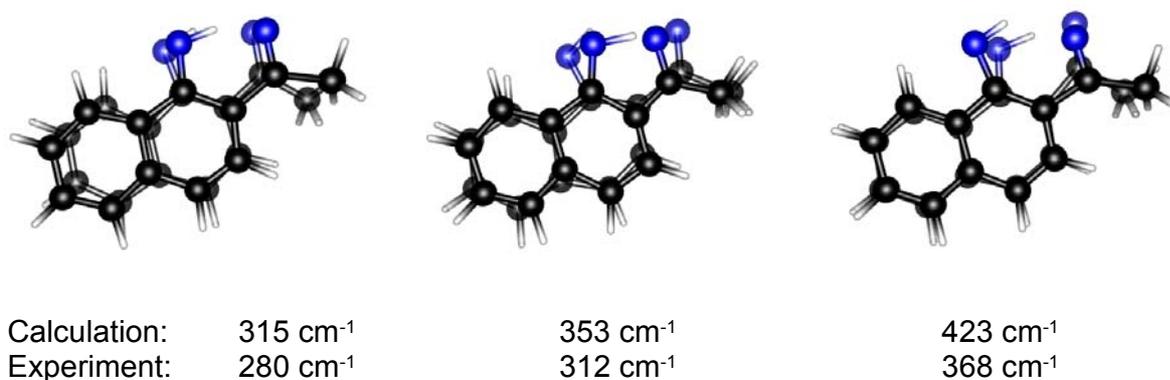


Abbildung 5.11: Zugeordnete Molekülbewegungen der im Experiment beobachteten Schwingungsfrequenzen von HAN bei 279 cm^{-1} , 312 cm^{-1} und 368 cm^{-1} .

Es sind planare Moleküleigenmoden zu beobachten, die die O-N-Distanz modulieren. Die Gerüstschwingung erstreckt sich insbesondere auf den Chelating und die Methylgruppe, während das aromatische System nur rudimentär beteiligt ist und somit kaum zur an der Schwingung beteiligten reduzierten Masse beiträgt. Das erklärt auch die im Vergleich zu OHBA noch höheren Schwingungsfrequenzen.

Bei allen bisher betrachteten Systemen geht der PT mit Gerüstschwingungen des Moleküls inklusive einer Akzeptor-Donor-Distanzverkürzung einher. Fraglich ist, was passiert, wenn die Möglichkeit einer solchen Schwingung durch eine Versteifung des Molekülskeletts erschwert wird. Bei HBQ liegt eine solche Situation vor. Durch Verbrückung von drei aromatischen Sechsringen wird der Chelating stabilisiert. Dennoch zeigt sich für dieses Molekül eine ausgeprägte Wellenpaketsdynamik. Es lassen sich bei allen Abfragewellenlängen drei dominante Frequenzen bei 236 cm^{-1} , 393 cm^{-1} und 545 cm^{-1} ausmachen. Es ist zudem eine vierte Frequenz bei 149 cm^{-1} zu beobachten. Diese liegt nahe bei der Energiedifferenz der anderen Moden untereinander. Die recht lange Abklingzeit spricht für die Differenzfrequenzbildung zwischen den beiden hochfrequenten Moden, die ebenfalls recht langlebig sind. Sie lässt sich keiner Normalschwingung von HBQ zuordnen. Eine mögliche Erklärung dafür könnten kohärente Effekte im Lösungsmittel oder Verunreinigungen in der Probe sein.

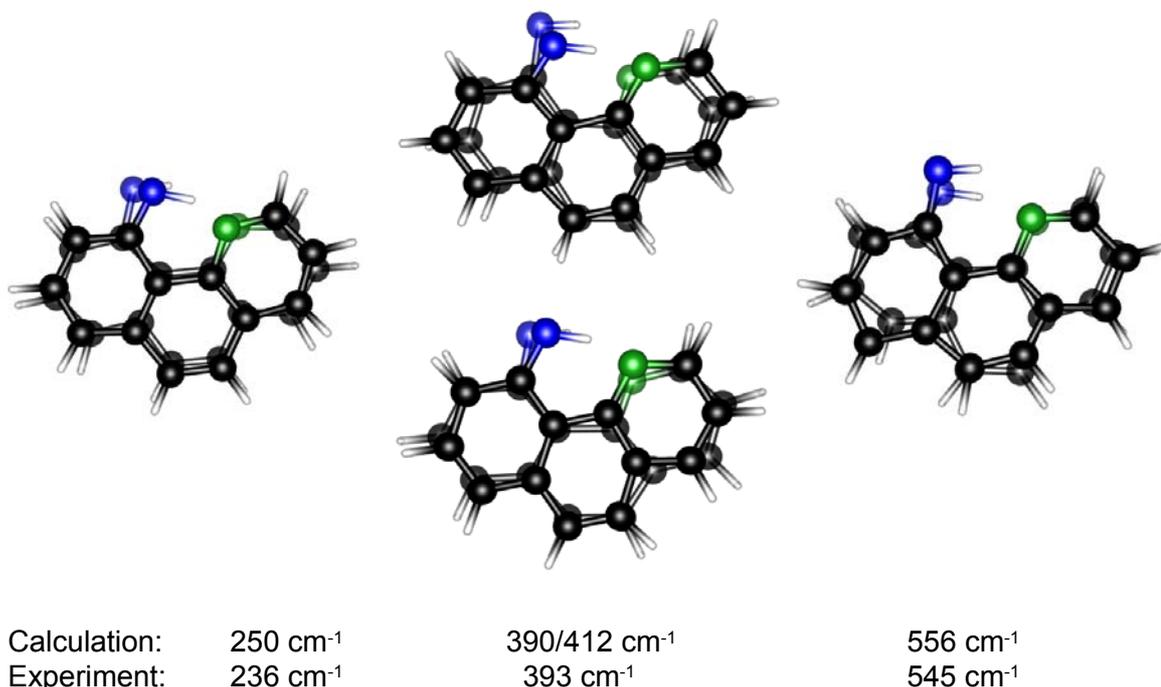


Abbildung 5.12: Zugeordnete Bewegungsformen zu den gemessenen drei dominanten Schwingungen bei 236 cm^{-1} , 393 cm^{-1} und 545 cm^{-1} .

Für die übrigen Frequenzen ermöglicht ein Vergleich mit den berechneten Eigenmoden eine Zuordnung und verdeutlicht auch hier wieder die vorliegenden Bewegungen. Die Molekülbewegung ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Auffällig ist auch hier wieder die Verkürzung der O-N-Distanz durch planare Moden, wie sie speziell für dieses Molekül bereits vermutet wur-

de [197]. Die im Experiment beobachtete Mode bei 393 cm^{-1} liegt genau zwischen zwei eng benachbarten Eigenschwingungen von HBQ. Vermutlich lassen sich die theoretischen Frequenzen in der Modellanpassung nicht trennen und man erhält einen Mittelwert. Daher sind in Abbildung 5.12 dieser Schwingung zwei Bewegungsformen zugeordnet.

Trotz Versteifung des Moleküls durch die zusätzliche Verbrückung wird die O-N-Distanz verkürzt. Die beobachteten Frequenzen sind allerdings aufgrund der zentralen Doppelbindung – entsprechend dem klassischen Bild bei Schwingungen mit größerer Federkonstante (vgl. Formel 5.1) – etwas höher als bei HBO und HBT. Das π -System der Aromaten sorgt für eine Delokalisierung der Elektronen im Bereich der aromatischen Ringe. Der PT geht mit einer perizyklischen Umordnung der Elektronen im Chelatring einher. Dadurch ändert sich der Bindungscharakter der zentralen C-C-Bindung von einer Einfach- zu einer Doppelbindung (s. Abbildung 5.13).

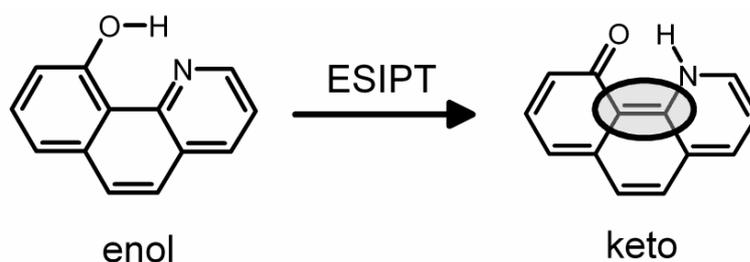


Abbildung 5.13: Änderung der elektronischen Struktur von HBQ beim ESIP. In der keto-Form entsteht eine zentrale C=C-Doppelbindung, wodurch die Distanz zwischen den C-Atomen verkürzt wird.

Die damit verbundene Verkürzung der Bindungslänge bewirkt eine Biegung des Moleküls und damit eine Verkürzung der Donor-Akzeptor-Distanz, die auch nach der Erzeugung der keto-Form erhalten bleibt. Eine theoretische Bestätigung durch Rechnungen steht noch aus. Die dauerhafte Verkürzung des Donor-Akzeptor-Abstandes stellt einen bedeutenden Unterschied zu HBT dar, bei denen die Donor-Akzeptor-Distanz nur im Moment des Transfers zur Erniedrigung der Potentialbarriere verkürzt wird und danach wieder größere Werte annimmt, wie die Rechnungen an HBT [97] gezeigt haben.

Im wesentlichen ergibt die Betrachtung der Wellenpaketsdynamik für alle untersuchten Moleküle ein einheitliches Bild. Bei den PT-Reaktionen sind bevorzugt planare molekulare Gerüstmoden, insbesondere Biegeschwingungen [215], beteiligt, die den Donor-Akzeptor-Abstand verkürzen und damit den Transfer selbst ermöglichen. Daran ändert auch eine Modifikation des Molekülskeletts oder des Reaktionszentrums selbst nichts. Die Schwingungskohärenzzeiten betragen zwischen 300 fs bis über eine Pikosekunde. Eine starke Beteiligung von niederfrequenten nichtplanaren Moden, wie sie in der Literatur diskutiert wurde [68, 210], kann dagegen nicht beobachtet werden. Die gemessenen PT-Zeiten von einigen 10 fs, die in Form eines verzögert einsetzenden Anstiegs der SE sichtbar werden, lassen sich durch die Trägheit der mit den beteiligten Molekülskelettschwingungen verbundenen Massen erklä-

ren. Eine Übersicht aller bisher bestimmten PT-Zeiten für ESIPT-Moleküle ist in Tabelle 5.5 angegeben.

| Molekül | PT-Zeit | Lösungsmittel, Umgebung |
|-------------------------------------|----------|-------------------------------|
| HBT | 33 fs | Cyclohexan [71] |
| HBO | 60 fs | Cyclohexan [58] |
| | 89 fs | Cyclohexan |
| HBQ | 37 fs | Cyclohexan |
| OHBA | 45 fs | Cyclohexan [73] |
| HAN | 31 fs | Cyclohexan |
| TINUVIN P (TIN) | 60-80 fs | Cyclohexan [69] |
| Methylsalizyl | 60 fs | Gasphase [68] |
| 3-Hydroxyflavon | 35 fs | Methylcyclohexan, Acetonitril |
| | 60 fs | Ethanol [75] |
| 1,8'-dihydroxyanthraquinon | 50 fs | Hexan [206] |
| 1-Chloroacetylaminoanthraquinon | 100 fs | Acetonitril [62] |
| 2,5-bis(2'-benzoxazolyl)hydroquinon | 110 fs | Tetrahydrofuran [94] |

Tabelle 5.5: Auflistung der Protontransferzeiten für verschiedene ESIPT-Moleküle.

Das ursprünglich für HBT entwickelte Modellbild besitzt also eine sehr hohe Allgemeingültigkeit und lässt sich mit sehr geringen Modifikationen auch auf andere ESIPT-Moleküle übertragen.

5.6 Mikroirreversibilität des Prozesses

Wie oben bereits festgestellt wurde, handelt es sich beim PT um einen sehr schnellen Prozess auf einer sub-100 fs-Zeitskala. Die beobachtete Wellenpaketsdynamik zeigt, dass es erst auf der Pikosekundezeitskala zum Verlust der Schwingungskohärenz kommt. Der intermolekulare Transfer von Schwingungsenergie an das Lösungsmittel läuft typischerweise auf einer Zeitskala von 10 ps ab [198, 199] und spielt daher für den Zeitbereich des PT-Prozesses noch keine wichtige Rolle. Betrachtet man das Potentialbild für die Wellenpaketsdynamik beim PT im eindimensionalen Fall, dann wäre eine Rückkehr des Moleküls in den Enolzustand möglich (s. Abbildung 5.14 a), da das Wellenpaket in dieser Zeit nicht wesentlich an Gesamtenergie verliert. Aus den Messungen sind dafür jedoch keine Anhaltspunkte ersichtlich. Zur Erklärung ist es nötig, sich zu vergegenwärtigen, dass es sich beim PT um einen multidimensionalen Prozess handelt, bei dem – wie auch in der Wellenpaketsdynamik offenbar wird – meh-

rere Schwingungskordinaten beteiligt sind. Abbildung 5.14 b illustriert die Situation beispielhaft für eine Beteiligung zweier Moden.

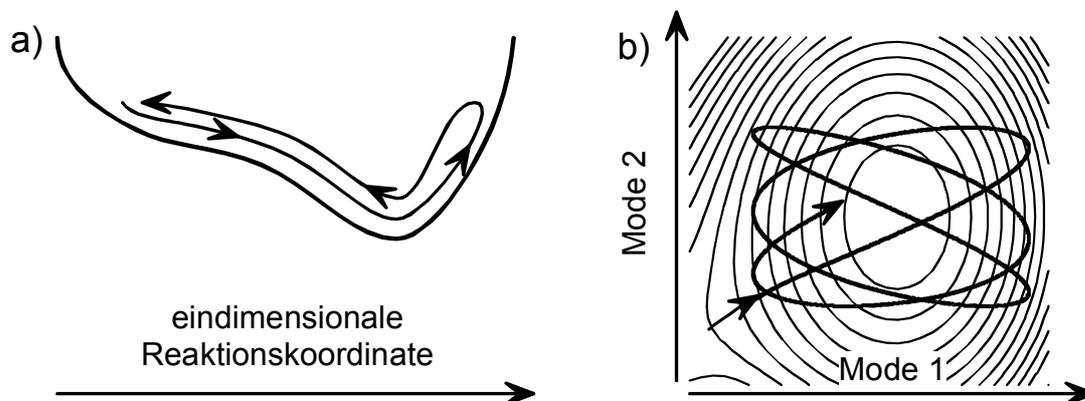


Abbildung 5.14: a) Bewegung auf einer eindimensionalen Potentialfläche. Aufgrund der eingeschränkten Bewegungsmöglichkeit ist eine Rückkehr in den Ausgangszustand noch vor Umverteilung der Schwingungsenergie in andere Freiheitsgrade und an das Lösungsmittel möglich. b) Im Falle zweier Freiheitsgrade ist die Reversibilität des Prozesses aufgrund des größeren Zustandsraumes deutlich beeinträchtigt. Das gilt noch stärker bei Beteiligung einer größeren Anzahl von Moden.

Für eine Umkehr der Reaktion wäre eine Wiederherstellung in allen Koordinaten notwendig. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist auf der kurzen Zeitskala, auf der Kohärenz vorhanden ist, mit zunehmender Zahl der beteiligten Moden immer geringer. Auf einer längeren Zeitskala ist dagegen der schon angesprochene Energiefluss an das Lösungsmittel und in andere Freiheitsgrade wie zum Beispiel nichtplanare Schwingungen von Bedeutung, der eine Rückreaktion verhindert. Durch die Kombination dieser Prozesse wird eine Umkehr der Reaktion ausgeschlossen. Dies ist insbesondere immer dann bei Reaktionen wichtig, wenn – wie für viele PT-Systeme durch Rechnungen gezeigt wurde – das Produkt- und Eduktminimum nicht durch eine Energiebarriere getrennt sind. Durch die Beteiligung einer Vielzahl von Reaktionskoordinaten kann der Prozess dennoch quasi irreversibel sein.

6 Deuterierung: Passive Rolle des Protons

Der Begriff „Protontransfer“ für die stattfindende Reaktion erweckt den Eindruck einer entscheidenden Rolle des Protons zur Beschreibung der Vorgänge. In der Literatur wird dagegen sowohl das Bild eines Tunnelprozesses [53,58], also eine starke Lokalisierung auf das Proton selbst, als auch das einer weitreichenden Bewegung unter Einbeziehung anderer schwerer Kerne im Molekül für den Protontransfers diskutiert. Bei letzterem ist die Dynamik in erster Linie durch die Trägheit des Molekülskeletts bestimmt [58, 70, 71, 73, 74, 95-97]. Eine experimentelle Möglichkeit, um zu klären, welches Bild bei der vorliegenden Klasse von PT-Molekülen die Natur korrekt beschreibt, liegt in der Deuterierung der PT-Systeme. Der Vergleich der Dynamik des deuterierten Moleküls mit der protonierten Form sollte entscheidende Rückschlüsse auf den zugrunde liegenden Mechanismus erlauben. In der Vergangenheit wurden bereits solche Versuche durchgeführt [80]. Wegen der limitierten Zeitauflösung und zum Teil ungeklärter Analyse des Deuterierungsgrad der Probe konnte die Frage bisher jedoch noch nicht schlüssig beantwortet werden. Aufgrund der detaillierten Untersuchungen sowohl im sichtbaren als auch im infraroten Spektralbereich [60, 210, 216] wurde als Molekül 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazol (HBT) gewählt. Das Vorgehen bei der Deuterierung und anschließenden Charakterisierung der Probe ist in Kapitel 3.1 beschrieben.

6.1 Experimentelle Resultate für DBT

Für die Experimente wurde das zu Ende von Kapitel 3 vorgestellte deuterierte HBT (DBT) in mit deuteriertem Wasser gesättigten Cyclohexan gelöst, womit – wie schon diskutiert – ein Deuterierungsgrad von etwa 80 % gegeben ist. Zum Vergleich stand in mit Wasser gesättigtem Cyclohexan gelöstes HBT gleicher Konzentration (1-2 mmol/l) zur Verfügung.

Es ist bekannt, dass Wasser in der Umgebung von ESIPT-Molekülen die Beobachtung des intramolekularen H-Transfers verhindern kann. Ursache dafür ist das Entstehen von Solvatisierungskomplexen bzw. der Austausch des Protons in protischen Lösungsmitteln und die Stabilisierung anderer Formen (Konformere, Rotamere, Anionen) des Moleküls [203, 204, 217, 218]. Um den Einfluss solcher Effekte zu untersuchen, wurden zunächst die stationären Eigenschaften mit nicht-zeitaufgelösten Spektroskopieverfahren bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

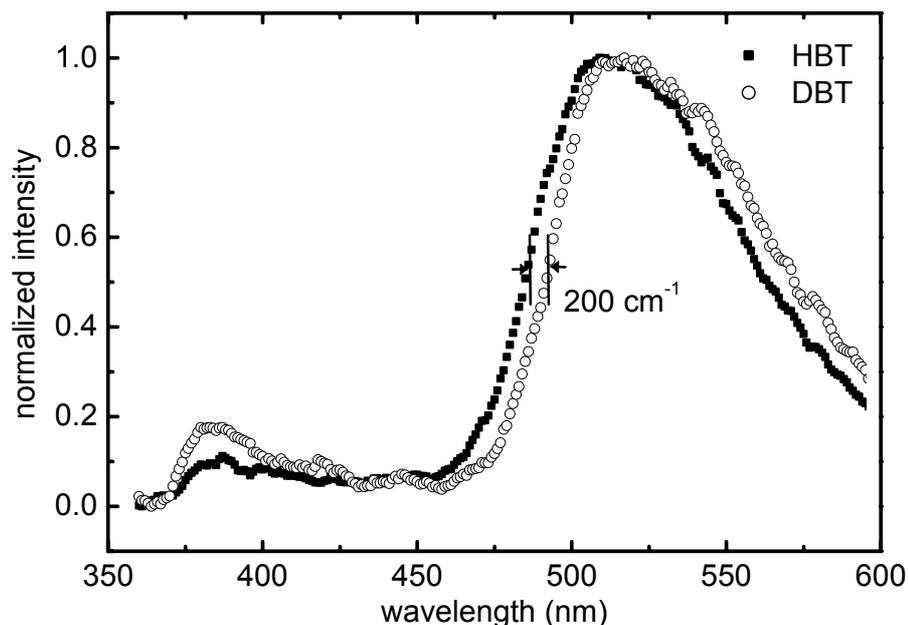


Abbildung 6.1: Stationäre Spektren von HBT und DBT gelöst in mit Wasser gesättigtem Cyclohexan. Die Spektren zeigen eine Verschiebung von 200 cm^{-1} .

Ein Vergleich mit den Spektren von in trockenem Cyclohexan aufgelöstem HBT (s. [96]) zeigt keine signifikanten Veränderungen der Form und Lage des Spektrums. Insbesondere ist allenfalls ein leichter Anstieg im spektralen Bereich der enol-Fluoreszenz bei etwa 380 nm zu verzeichnen. Die Menge von in Cyclohexan löslichem Wasser von 0,02 % (gemäß Sigma-Aldrich) führt also nicht zu Störungen im Spektralbereich, in dem die zeitaufgelösten Untersuchungen durchgeführt werden sollen. Der Vergleich der Fluoreszenz-Spektren von HBT und DBT zeigt eine sehr leichte Rotverschiebung von letzterem um etwa 200 cm^{-1} . Die Form zeigt sich unstrukturiert und weicht nicht vom HBT-Spektrum ab. Durch die Deuterierung tritt also keine größere Änderung der elektronischen Molekülzustände auf.

Im folgenden wurden zeitaufgelöste Messungen von HBT und DBT aufgenommen und miteinander verglichen. Um einerseits eine möglichst präzise Aussage über die Protontransferzeit treffen zu können, andererseits eventuell vorhandene Veränderungen in der Wellenpaketsdynamik detektieren zu können, wurde das Moleküle in einem spektralen Bereich abgefragt, in dem die SE die ESA übertrifft und zudem die Steigung des Spektrums groß ist. Aufgrund der Erfahrungen aus früheren Untersuchungen an HBT wurde eine Abfragewellenlänge von 505 nm gewählt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.2 zu sehen.

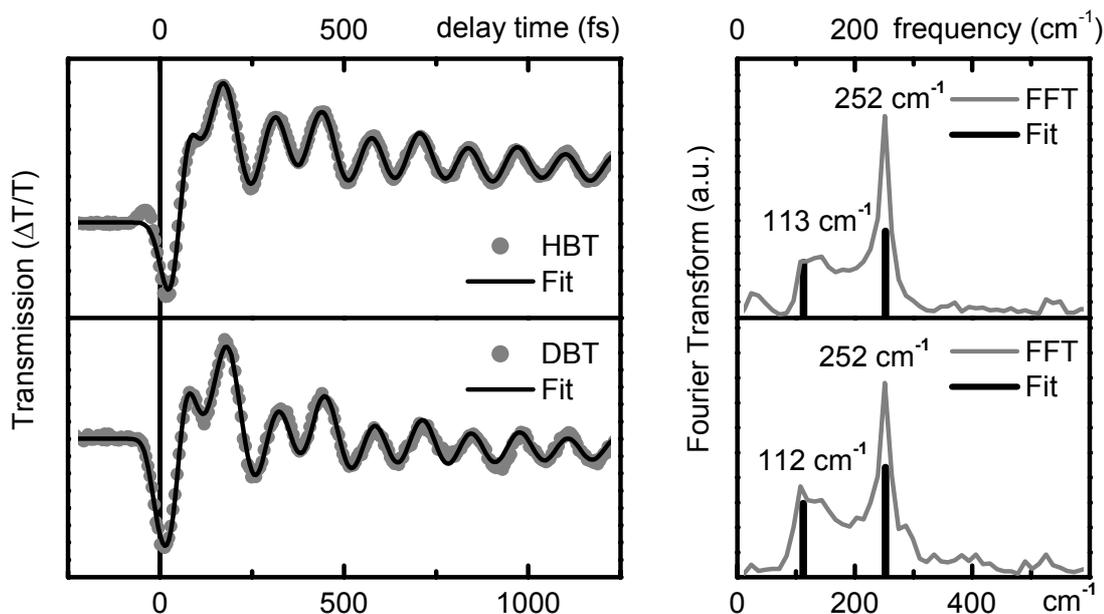


Abbildung 6.2: Kurzzzeitmessungen an HBT und DBT für eine Anregung bei 350 nm und Abfrage bei 505 nm. Rechts davon die Fouriertransformationen der jeweiligen Kurven.

Im Rahmen unserer Zeitauflösung ist keine Änderung der Verzögerungszeit für das Einsetzen der stimulierten Emission erkennbar. Die Höhe der ESA ist aufgrund der leichten Verschiebung der stationären Spektren geringfügig unterschiedlich. Die Wellenpaketsdynamik und die beobachteten Eigenmoden unterscheidet sich nicht wesentlich bei den beiden Molekülen. Es sind jeweils zwei dominante Frequenzen bei etwa 114 cm^{-1} und 253 cm^{-1} zu identifizieren. Die Frequenzen zeigen keine signifikanten Unterschiede für DBT und HBT. Auch die Abklingzeiten stimmen überein. Die Fitergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6.1 aufgelistet.

| Molekül | Frequenz (cm^{-1}) / Dämpfung (ps) | Verzögerungszeit (fs) |
|---------|---|-----------------------|
| HBT | 114 / 0,40 | 253 / 0,90 |
| DBT | 121 / 0,27 | 254 / 0,75 |

Tabelle 6.1: Fitergebnisse für die in Abbildung 6.2 dargestellten Kurven.

6.2 Theoretische Modellbildung

Um die obigen Ergebnisse richtig einordnen zu können, sollen im folgenden die für den PT diskutierten Modelle mit ihren Auswirkungen auf experimentelle Beobachtungen diskutiert werden. Im Bild der weitreichenden ballistischen Bewegung des Protons unter Einbeziehung anderer schwerer Kerne im Molekül beschreibt man den PT als Bewegung des erzeugten Wellenpaketes auf einer adiabatischen Potentialfläche. Nach dem eigentlichen Transfer des Protons bewegt sich das Wellenpaket zum Produktminimum. Dementsprechend wird ein stu-

fenartiger Anstieg der SE erwartet, da das Wellenpaket als ganzes von der enol- zur keto-Form wechselt [71].

Im Fall eines Tunnelprozesses käme nur das Tunneln des Protons selbst in Frage. Dieses wurde auch bereits zur Erklärung von ES IPT-Prozessen herangezogen [58]. Müssten größere Anteile des Moleküls tunneln, würde man einen erheblich langsameren Transferprozess erwarten. Beim Tunneln des Protons durch eine Barriere auf der S_1 -Potentialfläche ist aufgrund der doppelt so großen Masse ein deutlicher Isotopeneffekt zu erwarten, der in einer Verlängerung der Verzögerung der SE resultiert. Zur genaueren Quantifizierung soll dazu eine semi-klassische Abschätzung für das Tunneln des Protons vorgenommen werden. Abbildung 6.3 demonstriert das zugrunde liegende Modell.

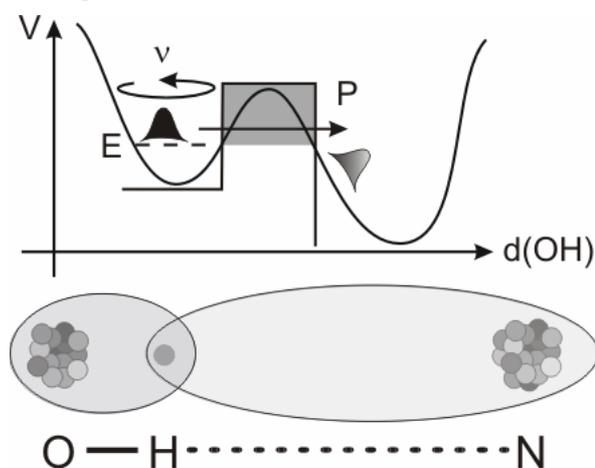


Abbildung 6.3: Potentialbild für einen möglichen Tunnelprozess: für das Proton, das sich mit der Frequenz ν im Potential bewegt, bietet sich bei jedem Kontakt mit der Barriere die Möglichkeit, mit der Wahrscheinlichkeit P diese zu durchtunneln.

Das Proton befinde sich nach der optischen Anregung in einem näherungsweise harmonischen Potentialtopf, der durch eine Potentialbarriere vom globalen Minimum des angeregten Zustands, dem keto-Minimum getrennt ist. Um in letzteres zu gelangen, muss das Proton die Barriere durchtunneln. Das dazu verwendete Modellbild ähnelt dem für die theoretische Erklärung des Alpha-Zerfalls von Gamov [219, 220]: die Protontransferzeit entspricht der Verweildauer des Protons im Anfangspotential (=enol-Minimum). Diese ist semiklassisch durch die Tunnelwahrscheinlichkeit P und die „Anklopfrequenz“ ν an die Barriere bestimmt, wobei folgender Zusammenhang gilt: $\tau = (P\nu)^{-1}$. Die Verweildauer τ ist bereits aus Fits an Messkurven von HBT bekannt [71] und wird mit $\tau_{OH} = 50\text{ fs}$ angesetzt. Als Schwingung, die mit der Klopfrequenz assoziiert werden kann, lässt sich die aus Infrarotmessungen bekannte O-H-Schwingung mit einer Frequenz $\nu_{OH} = 3000\text{ cm}^{-1}$ verwenden. Damit ergibt sich die Tunnelwahrscheinlichkeit im Fall von HBT zu $P_{OH} = 0,22$.

Beim Ersetzen des Protons durch ein Deuteron und der damit einhergehenden Verdopplung der Masse ergeben sich folgende Änderungen:

- Die reduzierte Masse der Schwingung und damit die Frequenz ändert sich:
 $v_{OD} = v_{OH} / \sqrt{2} = 2120 \text{ cm}^{-1}$
- Die Energie des Schwingungsgrundzustand sinkt auf $E_{OD} = E_{OH} / \sqrt{2}$ ab. Die Potentialbarriere wird damit effektiv höher und breiter.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit lässt sich gemäß der Wigner-Kramer-Brillouin (WKB)-Näherung bestimmen [88]:

$$P = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int \sqrt{2m(V(r) - E)} dr\right) \quad (6.1)$$

Ohne weitere Annahmen ergibt sich dann durch Einsetzen der veränderten reduzierten Masse im Falle des Deuteriums $P_{OD} = (P_{OH})^{\sqrt{2}} = 0,12$ und daraus $\tau_{OD} \approx 130 \text{ fs}$.

In diese Betrachtung geht aber noch nicht die veränderte Nullpunktenergie ein, die beim Wechsel vom Proton auf ein Deuteron zu beachten ist. Diese liegt bei letzterem tiefer, so dass dort von einer breiteren und höheren Potentialbarriere und damit einer weiter erhöhten Transferzeit ausgegangen werden kann. Dieser Effekt lässt sich erst im Detail berechnen, wenn eine konkrete Form für die Potentialbarriere angenommen wird. In Abbildung 6.4 ist beispielhaft eine rechteckige Potentialbarriere angenommen worden. Für die Tunnelwahrscheinlichkeit gilt dann gemäß [88]:

$$P^{-1}(q) = 1 + \left(1 + \frac{(q-2)^2}{4(q-1)}\right) \sinh\left(\sqrt{E} \frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(q-1)}\right)^2 \quad (6.2)$$

mit $q = V_0/E$, wobei V_0 die Höhe der Barriere und E die Grundzustandsenergie der Schwingung ist. Für den interessanten Bereich $q \in [1,07; 10,5]$, d.h. $V_0 \in [1605 \text{ cm}^{-1}; 15750 \text{ cm}^{-1}]$ erhält man $P(q) < 0,083$ und damit $\tau_{OD} > 177 \text{ fs}$ [107].

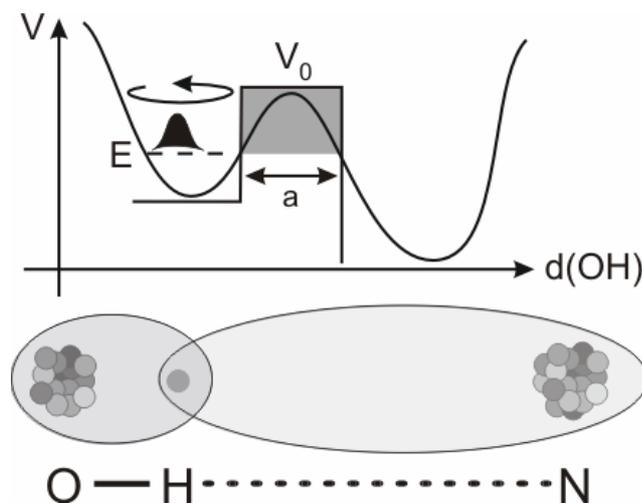


Abbildung 6.4: Durch ein Rechteckpotential angenäherte Barriere zwischen der enol- und keto-Konformation.

Da bei der Messlösung nie eine vollständige Deuterierung möglich ist und es sich folglich um ein Gemisch aus HBT und DBT handelt, sind systematische Untersuchungen dazu notwendig, inwieweit eine Änderung der Verzögerungszeit des Anstiegs im Messsignal bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Signalkomponenten detektierbar ist. Für den Signalanteil von HBT wurde eine Verzögerungszeit von 50 fs angesetzt, die DBT-Signalbeiträge wurden mit einem exponentiellen Anstieg und einer Zeit von 150 fs gemäß eines Ratenmodells modelliert. Ab-initio Rechnungen für Protonaustausch in Wasserstoffbrückensystemen im elektronischen Grundzustand finden ebenfalls etwa einen Faktor 3 zwischen den Tunnelraten für Proton und Deuteron [221]. Abbildung 6.5 zeigt den berechneten Signalanstieg für unterschiedlich zusammengesetzte Messlösungen.

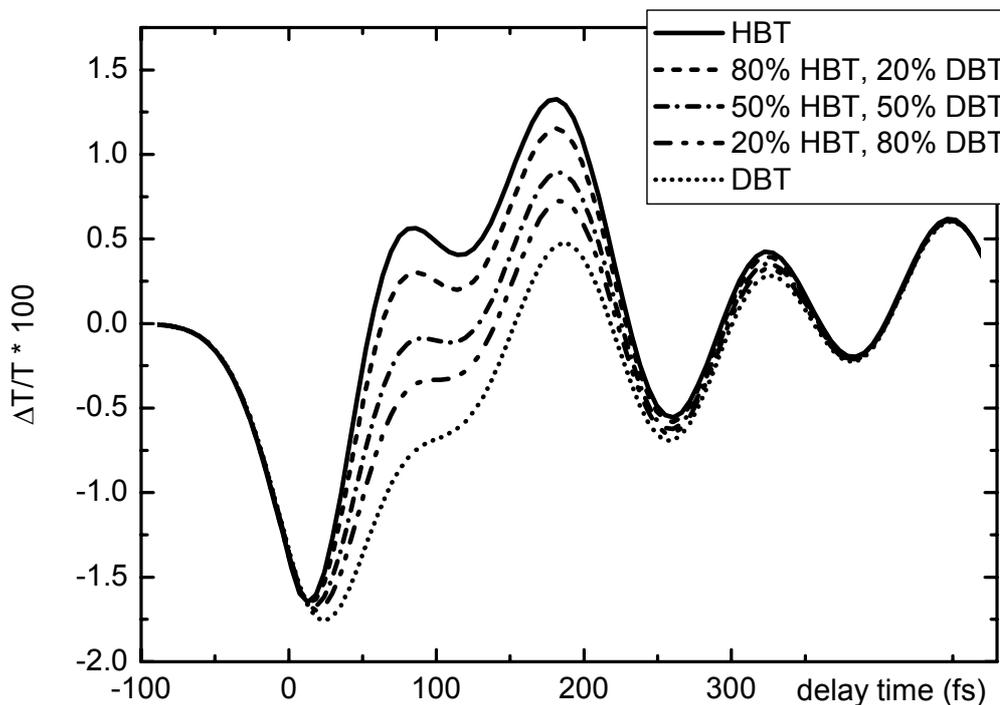


Abbildung 6.5: Simulierte Messdaten für unterschiedlich zusammengesetzte Lösungen.

Man erkennt, dass ab einem Deuterierungsgrad von 50 % eine starke Veränderung des Anstiegs der Kurve sichtbar wird. Sollte die Beschreibung durch einen Tunnelprozess bei der vorliegenden Messlösung mit einem Deuterierungsgrad von 80 % adäquat sein, müsste sich eine entsprechende Veränderung auch in der Messkurve wieder finden. Die beschriebenen experimentellen Resultate (s. Abbildung 6.2) weisen aber in keiner Weise auf eine Veränderung der Messkurve nach Deuterierung der Probe hin. Insbesondere die Anfangsverzögerung bleibt die gleiche. Dass die Frequenzen der mit der Reaktion verbundenen Eigenmoden sehr gut übereinstimmen, ist bei der geringen Änderung der an den Schwingungen beteiligten Massen durch die Deuterierung zu erwarten. Allerdings sind auch die erhaltenen Amplituden und Phasen der Schwingungen nahezu identisch und damit die gesamte durch den PT verursachte Wellenpaketsdynamik.

Dies lässt nur den Schluss zu, dass es sich beim ESIPT nicht um einen Tunnelprozess handelt. Die Invarianz der Verzögerung und der die Reaktion begleitenden Schwingungen weist darauf hin, dass die Geschwindigkeit des PT vielmehr durch die Trägheit der beteiligten Gerüstmoden bestimmt wird. Dies deckt sich auch mit Rechnungen, die an HBT durchgeführt wurden [97]. Dort wird der PT als Wellenpaketbewegung auf einer S_1 -Potentialfläche beschrieben, bei der die beiden lokalen Minima für die enol- und keto-Form entlang der OH-Koordinate durch einen Potentialberg getrennt sind. Dieser wird jedoch bei Propagation auf dem Weg minimaler Energie (engl. *Minimum Energy Path*, MEP) durch eine einleitende Verkürzung des O-N-Abstandes umgangen und so das neue Minimum in der keto-Form ohne Tunnelereignisse erreicht. Für die ON-Verkürzung sind die beobachteten niederfrequenten Gerüstschwingungen verantwortlich. Durch die an ihnen beteiligten Massen ist die Geschwindigkeit der PT-Reaktion bestimmt.

6.3 Folgerungen für das PT-Modell und Zusammenfassung

Anhand der in den vorausgegangenen Kapiteln gewonnenen Informationen lässt sich ein allgemeines Modell für ESIPT-Moleküle aufstellen, bei denen der PT innerhalb eines Chelatringes stattfindet. Im Grundzustand liegen alle betrachteten Moleküle in der enol-Form vor, die dort am stabilsten ist [85]. Die Anregung erfolgt in das $\pi\pi^*$ -System der beteiligten Aromaten [53]. Durch die Anregung wird in der Franck-Condon-Region der enol-Form ein Wellenpaket erzeugt, das gemäß der Steigung in diesem Bereich eine Beschleunigung erfährt und sich zum Produktminimum, also dem Minimum der keto-Form bewegt. Damit einher geht eine Verkürzung des Donor-Akzeptorabstands durch Involvierung von Gerüstschwingungen. Bei den untersuchten Verbindungen (eventuell mit Ausnahme von OHBA) sind ausschließlich planare Moden, insbesondere Biegeschwingungen, beteiligt, die die Protondonor-Akzeptor-Distanz verändern. Bei HBT wurde anhand von Messungen der Schwingungsphase und IR-Messungen die entscheidende Rolle der niederstfrequenten Biegeschwingung für den Ablauf des Protontransfers nachgewiesen [70-72, 97, 216]. Hat sich die Proton-Donor-Akzeptor-Distanz hinreichend verkürzt, erfolgt eine perizyklische Verschiebung der elektronischen Bindungen im Chelatring. Durch diese Bindungsänderungen besitzt das Molekül eine neue Gleichgewichtsgeometrie, hat sich an diese aber noch nicht angepasst. Dies bewirkt eine aufgrund der beteiligten Koordinaten multidimensionale Beschleunigung in Richtung des Produktminimums und eine kohärente Anregung entsprechender höherfrequenter Schwingungen, die mit der Geometrieänderung zum neuen Gleichgewicht hin zusammenhängen.

Der ESIPT-Prozess, wie er gerade beschrieben wurde, ist nicht von der Symmetrie des Reaktionszentrums, also des Chelatringes, abhängig. Messungen an Systemen mit einem H-Transfer von O zu N bzw. von O als Donor und Akzeptor zeigten dieselben Eigenschaften sowohl für die Ablaufgeschwindigkeit des PT als auch für die beobachtete Wellenpaketsdynamik.

Der Transfer des Protons ist nicht mit dem Bild eines Tunnelprozesses durch eine Potentialbarriere kompatibel. Die vorgestellten Versuche an HBT und seinem deuterierten Analogon DBT mit hoher Zeitauflösung zeigen weder eine Änderung der Transferzeit noch eine signifikante Beeinflussung der kohärenten Wellenpaket-Dynamik. Das Proton verhält sich also sehr passiv. Wesentlich ist vielmehr die Verformung des gesamten Molekülskeletts, als dessen „Spielball“ das Proton adiabatisch vom Proton-Donor zum Akzeptor verschoben wird, wobei es sich stets in seinem lokalen Potentialminimum befindet. Bestätigt wird diese Sicht dadurch, dass für HBT im Verlauf der Reaktion keine hochfrequenten Moden angeregt werden, an denen die N-H- bzw. C=O-Bindungen der keto-Form beteiligt sind [72]. In Abbildung 6.6 ist das Modell für den Ablauf des ESIPT grafisch dargestellt.

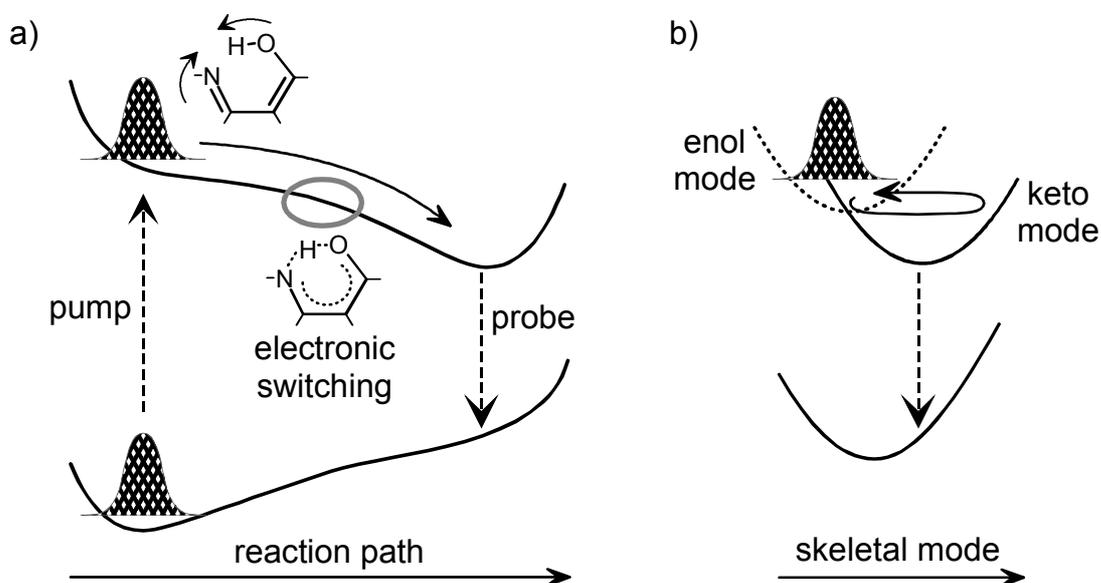


Abbildung 6.6: a) Potentialbild der S1-Fläche: das erzeugte Wellenpaket erfährt aufgrund der Steigung in der Franck-Condon-Region eine Beschleunigung und bewegt sich in Richtung des keto-Minimums (rechts). Damit einher geht eine Kontraktion des Chelatringes, während die O-H-Distanz sich im ersten Schritt nicht ändert. b) Darstellung der Wellenpaketsbewegung in der Produktmode.

Bei allen untersuchten Molekülen ist eine signifikante Beteiligung mehrerer Schwingungsmoden beobachtbar. Dieser multidimensionale Charakter des ESIPT-Prozesses stellt den wichtigsten Grund für seine Irreversibilität dar. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül in allen Koordinaten in seinen Ausgangszustand zurückkehrt, basiert darauf, dass ein gemeinsames Vielfaches aller beteiligten Modenperioden gibt. Mit zunehmender Anzahl der beteiligten Koordinaten, also der Modenanzahl, sinkt diese Wahrscheinlichkeit erheblich. Das System benötigt also eine viel längere Zeit für die Rückkehr, was einen effizienten Energiefluss in andere Freiheitsgrade ermöglicht. Dafür kommen beispielsweise nicht-planare Moden mit sehr niedriger Frequenz, wie sie bereits bei HBT [72] beobachtet wurden, und anharmonische Resonanzen, wie für o-Hydroxyacetophenon in Gasphase berichtet [213], in Frage.

7 Interne Konversion als dominanter Relaxationsmechanismus in den Grundzustand

7.1 Möglichkeit der Rückrelaxation in den Grundzustand

Eine weitere offene Frage im PT-Prozess betrifft die Rückkehr des angeregten Moleküls in den Grundzustand. Die Frage des Aussehens der Potentiallandschaft im Bereich des Produktzustandes sowie eine eventuelle Kopplung an Koordinaten, die auch für den PT selbst eine wichtige Rolle spielen, soll für verschiedene Moleküle untersucht und am Beispiel von OHBA detailliert erläutert werden. Im Fokus steht dabei lediglich der Übergang vom angeregten keto-Zustand K^* in den keto-Grundzustand K . Für diesen treten starke Variationen für verschiedene PT-Moleküle auf, während der PT selbst sehr ähnlich abläuft (vgl. Kapitel 5).

Die Rückkehr zur ursprünglichen Form des enol-Grundzustandes soll hier nicht diskutiert werden. Aus der Tatsache, dass bei Messungen in Standküvetten ohne Probenaustausch auch bei mehrmaliger Verwendung keine Degradation oder ein Absinken des Messsignals beobachtet werden konnte, ist jedoch zu folgern, dass diese Grundzustandsrelaxation in deutlich weniger als einer Millisekunde erfolgt. In der Literatur finden sich Untersuchungen zu diesem Thema an TINUVIN in C_2Cl_4 und dem Derivat TINSi in n-Heptan, die Zeiten von 500 fs angeben [222, 223]. Die folgende Darstellung der internen Konversion und der verantwortlichen Mechanismen lehnt sich an die Veröffentlichung zu diesem Thema an [73].

Der Übergang von K^* nach K setzt sich aus strahlenden und nicht-strahlenden Prozessen zusammen, bei den PT-Systemen also aus der Fluoreszenz der keto-Form und der internen Konversion (engl. *Internal Conversion*, IC). Für die Gesamtrate des Signalabfalls τ^{-1} gilt:

$$\tau^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + \tau_{nrad}^{-1} \quad (7.1),$$

wobei τ_{rad}^{-1} die strahlende und τ_{nrad}^{-1} die nichtstrahlende Rate bezeichnet.

Zur Bestimmung der strahlenden Lebensdauer am Beispiel von OHBA, also der Fluoreszenz aus dem S_1 -Zustand, ist zunächst die Quantenausbeute η dieses Moleküls zu bestimmen. Diese erhält man durch den Vergleich der Fluoreszenz mit der eines Farbstoffes mit bekannter Quantenausbeute. Im vorliegenden Fall wurde dafür Rhodamin 6G verwendet, das bereits ausführlich untersucht wurde [224]. Details zur Quantenausbeutenmessung sind in [225] zu finden. Aus den stationären Spektren für Fluoreszenz und Absorption lässt sich die strahlende Lebensdauer gemäß des in [226] beschriebenen Formalismus zu 52 ns bestimmen. Die Gesamtlebensdauer des S_1 -Zustands τ ergibt sich dann durch:

$$\tau = \eta \tau_{rad} \quad (7.2)$$

Für die Lebensdauer erhält man 35 ps. Die größte Unsicherheit stammt dabei von der Annahme, dass das Übergangsmatrixelement für die enol- und keto-Form gleich ist. Dies lässt sich jedoch damit rechtfertigen, dass der S_1 -Zustand in beiden Fällen ein $\pi\pi^*$ -Zustand ist [100, 102, 227].

Zur Verifizierung soll dieses Ergebnis mit der direkten Messung der Lebensdauer des S_1 -Zustand in der keto-Form verglichen werden. Abbildung 7.1 zeigt typische transiente Absorptionsmessungen an OHBA, die, um die Beobachtung von Orientierungsrelaxation auszuschließen, in „magischer Winkel“-Polarisationsanordnung aufgenommen wurden.

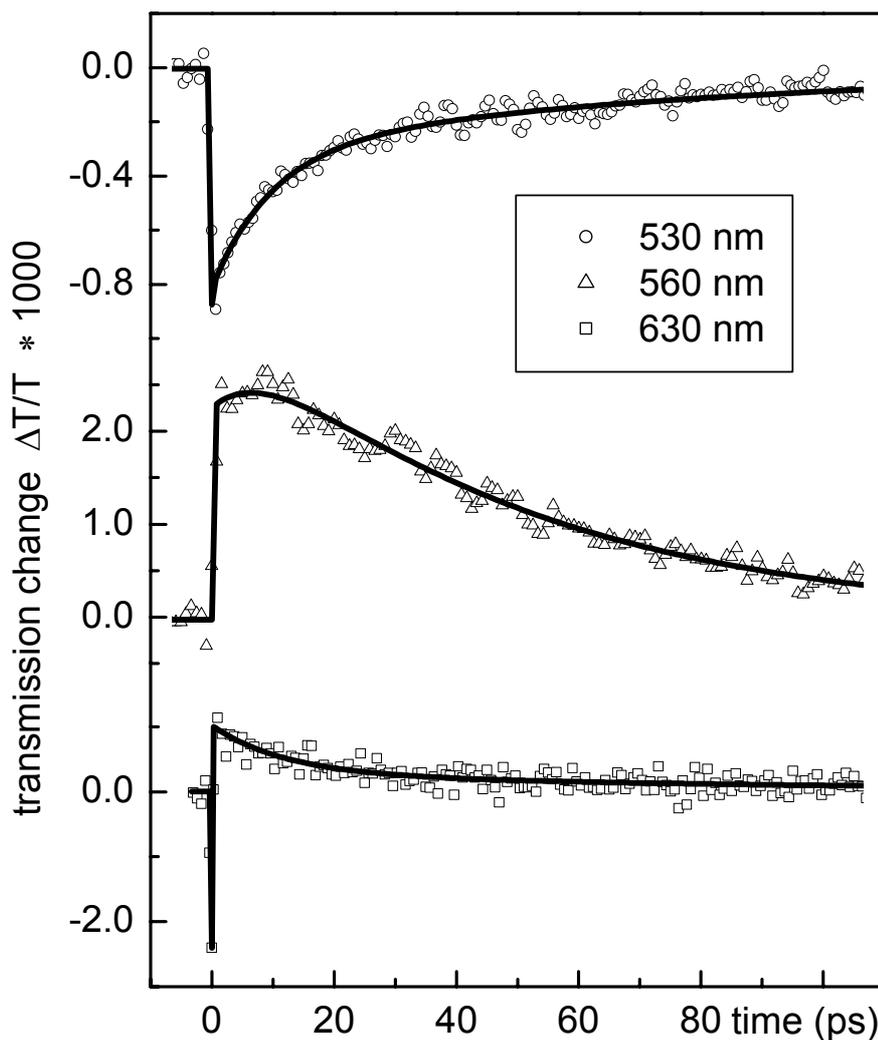


Abbildung 7.1: Verhalten von OHBA angeregt bei 340 nm bei verschiedenen Abfragewellenlängen.

Die bestimmten Abfallzeiten betragen für OHBA 55 ps und sind damit in sehr guter Übereinstimmung mit dem gemäß Formel 7.2 berechneten Wert von 35 ps. Die strahlende Lebensdauer aus der Berechnung mithilfe der Quantenausbeute ist damit um nahezu drei Größenordnungen höher als die Zeiten, die bei der transienten Absorptionsspektroskopie erhalten wurden. Dies zeigt, dass die gemessenen Zeiten gemäß Formel 7.1 in sehr guter Näherung direkt mit der Zeitkonstante für die IC identifiziert werden können.

Die Rate für den IC-Prozess ist gemäß Formel 7.2 umgekehrt proportional zur Quantenausbeute. Für OHBA gelöst in Cyclohexan ist die Fluoreszenzrate in Abhängigkeit der Anregungsenergie in Abbildung 7.2 dargestellt.

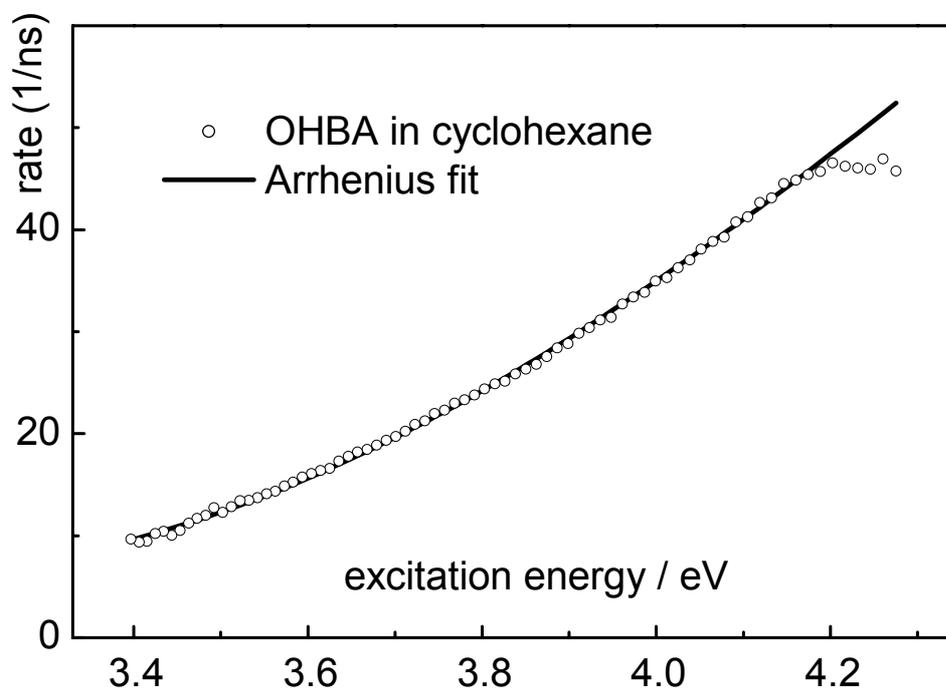


Abbildung 7.2: Abhängigkeit der Rate von der Überschussenergie bei Anregung von OHBA in Cyclohexan. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung eines Arrhenius-Modells.

Die Energieabhängigkeit der Fluoreszenzrate überrascht ein wenig, zumal die Lebensdauern von höheren angeregten Zuständen einige zehn Pikosekunden betragen und Kühlung durch das Lösungsmittel ebenfalls in etwa 10 ps erfolgt. Letztere scheint jedoch auf der Fluoreszenzzeitkala nicht beendet zu sein. Es liegt also noch keine thermische Verteilung gemäß der Umgebungstemperatur vor. Die Daten lassen sich unter Annahme eines Arrhenius-Modells anpassen, wobei es sich bei der zugrunde gelegten Temperatur um eine molekülinterne handelt. Diese bestimmt sich aus der Überschussenergie der Anregung und der Annahme, dass nur ein gewisser Anteil Δ dieser Energie beiträgt, der sich thermisch über die vorhandenen Vibrationsmoden verteilt. Die Messdaten lassen sich mit $\Delta=20\%$ sehr gut beschreiben und ergeben eine Barriere von 200 meV. Weiterhin geht in die Datenanpassung ein sehr kleiner temperaturunabhängiger Anteil ein, der von Tunnelbeiträgen oder Nullpunktsenergie-Bewegungen herrühren kann. Die hier gewählte Art der Beschreibung ist typisch für IC-Prozesse [228] und weist auf ein statistisches Verhalten hin. Daten aus Gasphasenmessungen an OHBA ergeben für die Abhängigkeit von der Überschussenergie ein sehr ähnliches Verhalten [229].

Auch für andere Protontransfer-Systeme wurde die Zeitkonstante der internen Konversion bestimmt. Dabei ist eine Variation der IC-Zeit in Cyclohexan über drei Größenordnungen

beobachtbar, von 150 fs für TINUVIN P [230] und 80 ps für HAN bis zu 280 ps bzw. 300 ps für HBO [196] respektive HBT [188].

Wie aus den vorherigen Kapiteln bekannt ist, wird nach dem ESIPT der überwiegende Anteil der Überschussenergie in den Schwingungsmoden deponiert, die die Geometrieänderung von der enol- zur keto-Form widerspiegeln. Bei einer Abhängigkeit des IC-Prozesses von diesen Moden würde man eine schnelle Rückrelaxation in den Grundzustand erwarten, die sich verlangsamt, sobald eine Schwingungsumverteilung und Thermalisierung in andere Moden erfolgt. Das Verhalten auf der langen Zeitskala lässt sich jedoch gut durch einen einzelnen exponentiellen Abfall beschreiben. Daraus ist zu folgern, dass die ESIPT-Moden keinen bestimmenden Einfluss auf die IC ausüben. Der PT-Prozess und die IC sind also weitgehend unabhängig voneinander und lassen sich durch zueinander orthogonale Koordinaten beschreiben.

7.2 Mechanismus der internen Konversion

Im folgenden soll ein Modell für den Ablauf des IC aufgestellt werden, das sowohl das Zustandekommen der Energiebarriere, das statistische Verhalten als auch die starke molekülabhängige Änderung der IC-Rate erklären kann. Es stützt sich dabei auf Ergebnisse aus ab-initio-Rechnungen, die an dem PT-System Malonaldehyd durchgeführt wurden [103], einem System, das im Aufbau starke Ähnlichkeit zu OHBA aufweist. Aus diesen ergibt sich, dass eine planare Verschiebung der Protons vom Zentrum des Chelatrings weg eine dramatische Absenkung eines $\pi\sigma^*$ -Zustandes im angeregten Zustand bewirken kann. Dadurch kann eine vermiedene Kreuzung mit dem dort liegenden $\pi\pi^*$ -Zustand entstehen, die in einer Energiebarriere entlang dieser Koordinate im S_1 -Zustand resultiert (s. Abbildung 7.3).

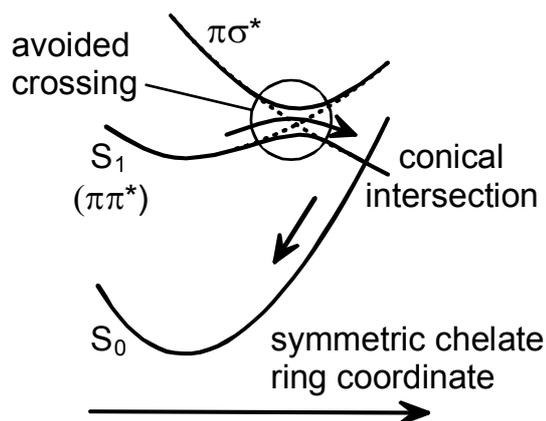


Abbildung 7.3: Modell für den Ablauf der internen Konversion: die vermiedene Kreuzung eines $\pi\pi^*$ - und eines $\pi\sigma^*$ -Überganges bildet eine Barriere für das System. Die dahinter vorhandene konische Durchschneidung des S_1 - mit dem Grundzustand sorgt für einen effizienten Übergang.

Im Fall von Malonaldehyd hat die Barriere eine Höhe von 0,5 eV und ist damit mit der Energiebarriere, die hier für OHBA gefunden wurde, vergleichbar. Mit zunehmender Auslenkung

des Protons wie oben besprochen erfolgt auch eine konische Durchschneidung mit dem Grundzustand. Diese stellt einen sehr effizienten Weg zur Relaxation in den keto-Grundzustand dar. Dies wurde bereits in anderen Molekülen z.B. Azulen demonstriert [231, 96]. Die Höhe der Barriere ist direkt korreliert mit der Lage der $\pi\pi^*$ - und $\pi\sigma^*$ -Zustände. Kleinste Änderungen des Moleküls können die Potentialbarriere ändern und gehen aufgrund des Arrheniusverhaltens der Übergangsrate exponentiell in die S_1 -Lebensdauer ein. Dies liefert eine mögliche Erklärung für die großen Unterschiede in der IC-Zeit bei unterschiedlichen Molekülen.

Da der IC in zum ESIPT orthogonalen Koordinaten abläuft, kann er nicht von der Energie der ESIPT-Moden direkt profitieren. Es ist also eine vibratorische Umverteilung der Energie nötig, die zu einer statistischen Energieverteilung im Molekül und zu einem entsprechenden statistischen Verhalten führt.

Wie in der Literatur für OHBA berichtet [229], ist auch für den IC kein Deuteriumeffekt beobachtbar. Dies deutet darauf hin, dass die beim IC vorgeschlagene Protonbewegung nicht an elektronische Zustände koppelt. Stattdessen ist eine Kopplung an symmetrische, planare Streck-schwingungen des Chelatringes zu vermuten, da diese zum einen orthogonal zu den ESIPT-Moden sind, zum anderen eine geeignet gerichtete Verschiebung des H-Atoms bewirken und nahezu insensitive auf Deuterierung sind.

7.3 Zusammenfassung des Mechanismus der internen Konversion

Der dominante Mechanismus zur Rückkehr des Moleküls in den Grundzustand stellt die interne Konversion dar, die bei allen hier untersuchten Molekülen erheblich schneller abläuft als die Fluoreszenz und daher vorrangig beobachtet wird. Die Abhängigkeit der IC-Rate von der Überschussenergie weist auf ein statistisches Verhalten hin. Der Prozess läuft in Koordinaten ab, die orthogonal zu denen des ESIPT selbst sind, er wird also durch diesen nicht beeinflusst. Auffallend ist die große Variation der Zeitskala für die IC über drei Größenordnungen von 150 fs für TINUVIN P [230] bis etwa 300 ps für HBO (s. Kapitel 5, [196]). Die entwickelte Interpretation stützt sich insbesondere auf ab initio-Rechnungen an Malonaldehyd [101, 103]. Der IC-Prozess lässt sich als ein Passieren einer vermiedenen Kreuzung zwischen dem optisch angeregten $\pi\pi^*$ - [53] und eines $\pi\sigma^*$ -Zustandes und einer folgenden konischen Durchschneidung des $\pi\sigma^*$ -Zustandes mit dem Grundzustand erklären. Letztere tritt erst mit zunehmender Verschiebung des H-Atoms auf [84]. Aufgrund des fehlenden Isotopeneffekts und der Unabhängigkeit vom ESIPT kommen für die H-Verschiebung Schwingungsmoden des Moleküls in Frage, die beim ESIPT nicht zu beobachten sind. Eine Möglichkeit dafür wären symmetrische planare Schwingungen des H-Chelatringes. Über die entstandene konische Durchschneidung mit dem Grundzustand kann ein sehr effizienter Übergang erfolgen. Die präzise energetische Lage dieser angeregten Zustände und damit die Kopplung zwischen

diesen und die dadurch entstehende Barriere hängt vom Molekül ab und kann die stark differierenden IC-Zeiten für unterschiedliche Moleküle erklären [73].

8 Kohärente Wellenpaketsdynamik und Symmetriebrechung beim Doppelprotontransfer

8.1 Allgemeines

Moleküle, bei denen nach Photoanregung zwei Protonen ihren Bindungspartner wechseln können, sogenannte Doppelprotontransfer (DPT)-Systeme, stellen nach den bisher behandelten ESIP-T-Molekülen den nächst höheren Schritt in der Komplexität dar. Sie dienen der Beantwortung der Frage, inwieweit der Ablauf des PT und die assoziierte Wellenpaketsdynamik durch die Anwesenheit eines zweiten Reaktionspfades beeinflusst oder verändert wird. Desweiteren lässt sich an ihnen der Begriff der Gleichzeitigkeit im Zusammenhang mit dem Ablauf chemischer Prozesse studieren. Dies betrifft insbesondere die Frage, ob ein sequentieller oder ein konzertierter Protontransfer vorliegt. In ersterem Fall erfolgt zunächst ein Übergang in eine Übergangsform, bei der nur ein Proton transferiert ist. Für diese stehen bei DPT-Systemen zwei im quantenmechanischen Sinne unterscheidbare Molekülformen zur Auswahl. Beim konzertierten Fall existieren im Idealfall keine Zwischenformen. Fraglich ist jedoch, ob der Bindungswechsel der Protonen wirklich **gleichzeitig** oder nur **gleichschnell** erfolgt.

DPT kann sowohl intermolekular als Austausch zweier H-Atome zwischen zwei Molekülen [232] als auch intramolekular innerhalb eines einzelnen Moleküls auftreten. Die hier dargestellten Untersuchungen konzentrieren sich auf den intramolekularen Fall. Erste Beobachtungen von intramolekularem kooperativem Protontransfer wurden 1980 in Porphyrinen [233] gemacht. Etwas später fanden Bulska und Mitarbeiter Hinweise auf DPT in [2,2'-Bipyridyl]-3,3'-diol (BP(OH)₂, s. Abbildung 8.1) [234]. Dabei bezogen sie sich auf die geringe Solvatochromie, d.h., schwache Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptions- und Emissionsspektren, sowie die Ergebnisse semiempirischer INDO/S-Rechnungen, die insbesondere eine Stabilisierung der Tautomere mit einem oder beiden transferierten H-Atomen zeigten. Der DPT in BP(OH)₂ wurde später auch von anderen Gruppen bestätigt [235, 236].

BP(OH)₂ besitzt zwei H-Chelatringe, an denen jeweils der PT erfolgen kann. Im dienol-Grundzustand und in der diketo-Form, die sich nach dem DPT ergibt, weist das Molekül Inversionssymmetrie auf (Symmetriegruppe C_{2h}). Dies zeigt sich in einem verschwindenden Dipolmoment im Grundzustand, am Franck-Condon (FC)-Punkt und im diketo-Minimum im angeregten Zustand [236, 237]. Die Symmetrie führt zu strikten Auswahlregeln für die optische Anregung von Schwingungen, die sich auch in den Raman- und IR-Spektren niederschlägt (s. Abbildung 8.13). Wie später gezeigt werden wird, ist die Anregung solcher optisch nicht aktiven Moden durch einen reaktiven Prozess dennoch möglich.

Die cw-Messungen der Absorption und Fluoreszenz in Cyclohexan (Abbildung 8.1) ähneln denen von ESIPT-Molekülen in aprotischen Lösungsmitteln sehr (s. Kapitel 5).

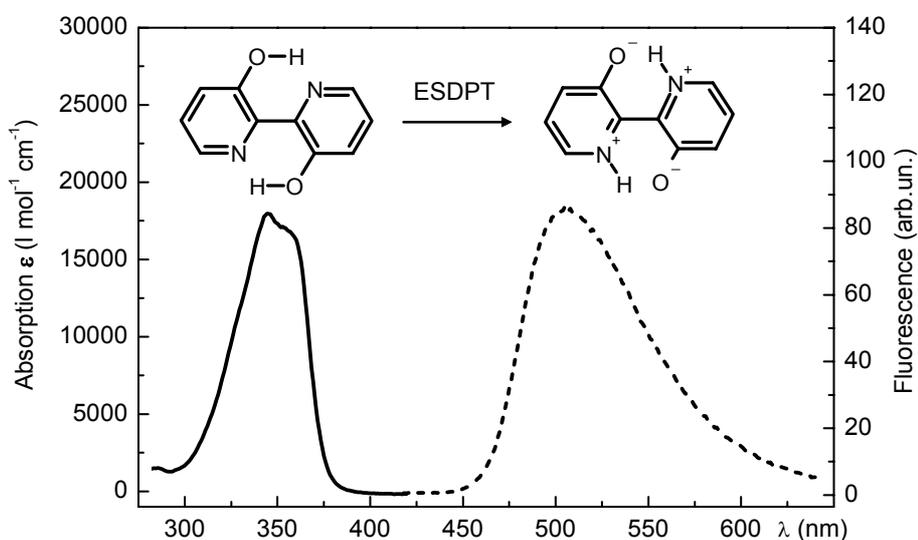


Abbildung 8.1: cw-Spektren von BP(OH)₂ in Cyclohexan.

Sie sind breit sowie strukturarm und zeigen eine Stokes-Verschiebung von etwa 8000 cm^{-1} . Die Absorption ist der dienol-Form zugeordnet [238, 235], während die Fluoreszenz mit der diketo-Form identifiziert wird [234]. Genauere Einblicke der Dynamik der ablaufenden Prozesse können jedoch erst durch zeitaufgelöste Experimente auf der sub-ps-Zeitskala gewonnen werden.

8.2 Dynamik und spektrale Eigenschaften der unterschiedlichen Reaktionspfade

Beim ESIPT von BP(OH)₂ können mehrere Konformere des Moleküls mit einseitig und beidseitig transferiertem Proton beteiligt sein. Daher ist eine Zuordnung der Messsignale zur mikroskopischen Dynamik komplexer als bei Molekülen, bei denen nur ein Proton übertragen wird. Um die beteiligten Konformere von BP(OH)₂ erfassen und getrennt untersuchen zu können, ist zunächst ein spektraler „Fingerabdruck“ der verschiedenen Formen nötig. Dieser lässt sich durch die Aufnahme von Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten und mit Hilfe der schon bekannten spektralen Signatur der diketo-Form [234] gewinnen.

8.2.1 Langzeitdynamik

Abbildung 8.2 zeigt transiente Spektren von BP(OH)₂ im Bereich von 400 bis 650 nm bei einer Anregung von 267 nm ($E_{\text{Pump}} = 500 \text{ nJ}$), die mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Breitbandmessaufbau aufgenommen wurden.

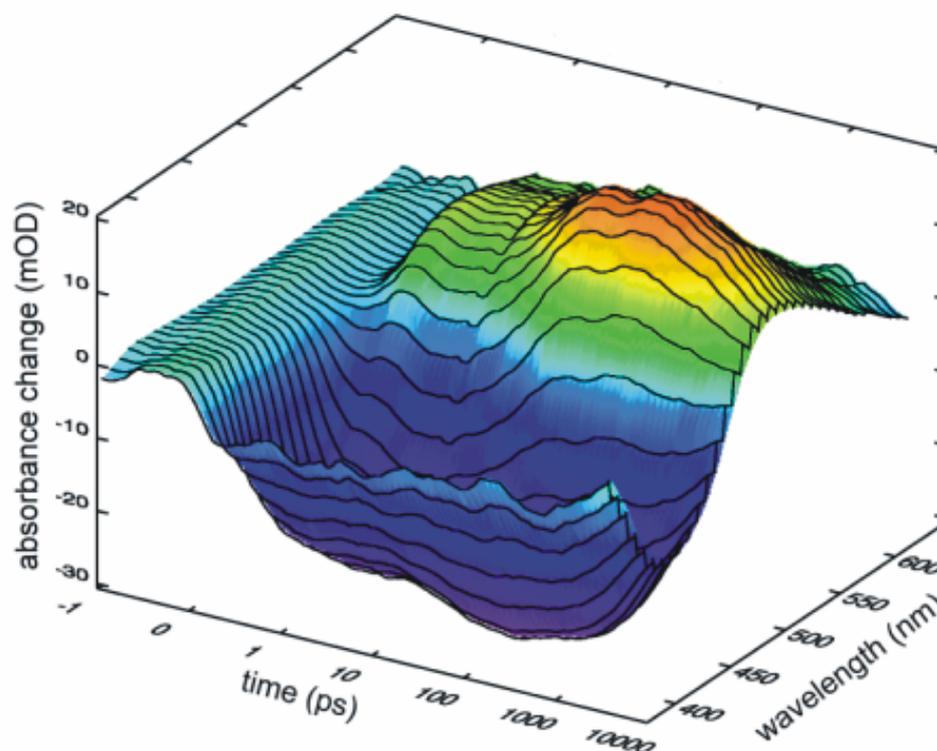


Abbildung 8.2: Transiente Absorptionsspektren von BP(OH)_2 in Cyclohexan bei einer Anregung mit 267 nm. Die Zeit ist von -1 bis 1 ps linear und für längere Verzögerungszeiten logarithmisch aufgetragen.

Anrege- und Abfrageimpuls sind zueinander im magischen Winkel polarisiert. Aus den Spektren sind drei Dynamiken von BP(OH)_2 ersichtlich: neben einer 240 fs-Dynamik, die sich aufgrund der limitierten Zeitauflösung nur mit hoher Unsicherheit bestimmen lässt, ist eine 10 ps- sowie eine lange 4 ns-Komponente zu sehen. Für diese beobachteten lässt sich eine spektrale Abhängigkeit des Verhaltens beobachten, die sich in der Modellanpassung in einer wellenlängenabhängigen Amplitude für die exponentielle Modellfunktion äußert. Solche so genannten Amplitudenspektren für die beiden kurzen Dynamiken zeigt Abbildung 8.3.

Die 240 fs-Komponente zeigt einen Vorzeichenwechsel in der Amplitude. Es findet also eine spektrale Rotverschiebung statt. Dieses Verhalten als auch die Zeitskala legen nahe, dass hier IVR-Prozesse zum Tragen kommen, wie sie schon bei ESIPT-Molekülen (vgl. Kapitel 5) beobachtet wurde. Desweiteren können in dieser Dynamik aber auch Anteile von einer $S_2 \rightarrow S_1$ -Relaxation vorhanden sein, wie sie schon in Kapitel 4 beobachtet wurde. Die 10 ps-Komponente führt dagegen zu einer Blauverschiebung des gesamten Spektrums. In Frage kommende Effekte auf dieser Zeitskala wie Schwingungsumverteilungen oder Kühlung durch das Lösungsmittel würden jedoch zu einer Rotverschiebung führen. Nach langen Zeiten ist nur noch die spektrale Signatur der diketo-Form vorhanden [234], und es lässt sich keine weitere Dynamik beobachten. Da aber nach optischer Anregung die Existenz eines sequentiellen und eines konzertierten Protontransferkanals bekannt ist [239], wird die 10 ps-Zeit der Bildung des diketo-Tautomers (beide Protonen sind transferiert) aus der monoketo-Form (nur ein Proton ist transferiert, s. Abbildung 8.4) zugeordnet. Diese Zuordnung bestätigen auch

Messungen anderer Gruppen mit Hilfe von Fluoreszenzaufkonversionsmessungen und transientser Absorptionsspektroskopie [239, 240]. Kürzlich wurde bei Messungen der Anisotropie der Fluoreszenz von einer Dynamik berichtet, die der angeregten dienol-Form zugeordnet wird und im Rahmen der Zeitauflösung auf einer 350 fs-Zeitskala abläuft [241].

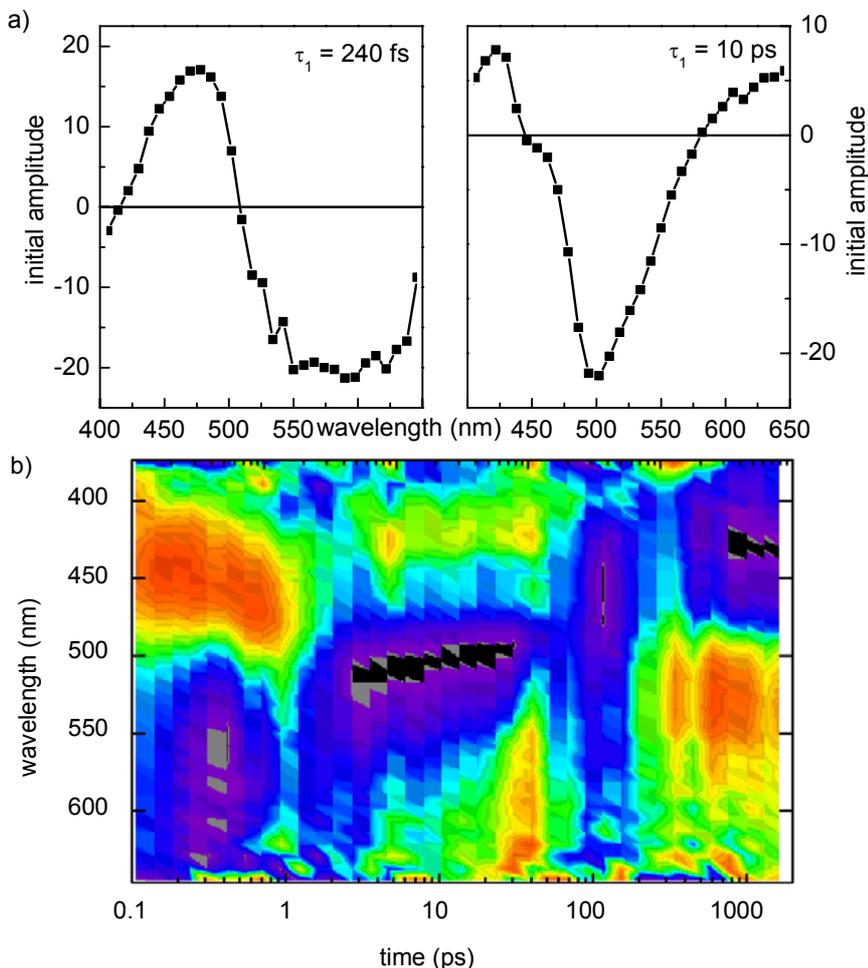


Abbildung 8.3: a) Amplitudenspektren für die 240 fs- und 10 ps-Komponente. b) 3d-Darstellung des Amplitudenverlaufs. Rote Farbe symbolisiert eine positive Amplitude, blau-violett negative Werte. Man sieht für die kurze Zeitkonstante deutlich den Vorzeichenwechsel der Amplitude bei etwa 490 nm.

Die spektralen Eigenschaften ändern sich für spätere Verzögerungszeiten nicht mehr. Die Zeit von etwa 3-4 ns charakterisiert den Übergang der diketo-Form von $\text{BP}(\text{OH})_2$ in Cyclohexan durch Fluoreszenz oder interne Konversion (IC) in den Grundzustand.

Für $\text{BP}(\text{OH})_2$ lassen sich also folgende zwei parallel ablaufende Reaktionspfade beobachten:

- ein einseitiger Protontransfer auf einer sub-Pikosekunden-Zeitskala, der zur Bildung des monoketo-Intermediates führt. Dieses geht innerhalb von 10 ps in das stabilere diketo-Konformer über.
- ein ebenfalls ultraschnell ablaufender beidseitiger PT, also der direkte konzertierte Transfer beider H-Atome, bei dem sofort das diketo-Konformer gebildet wird.

Abbildung 8.4 zeigt die möglichen ablaufenden Prozesse im Überblick.

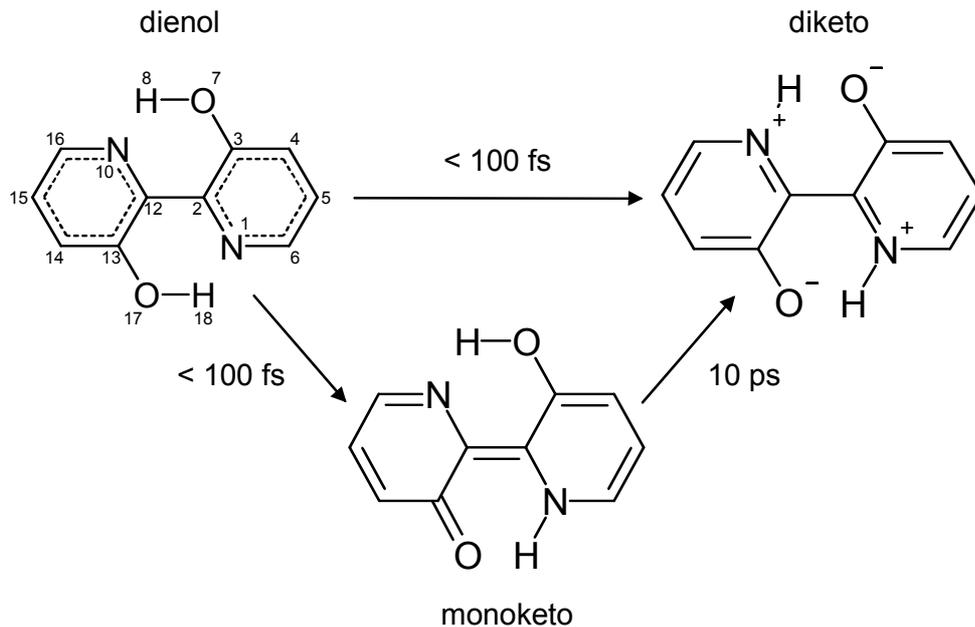


Abbildung 8.4: Reaktionsskizze der möglichen Reaktionspfade von BP(OH)₂ nach Photoanregung.

Das initiale Verzweigungsverhältnis der beiden Prozesse lässt sich durch Überschussenergie bei der Anregung verändern [242]. Gehen bei Anregung in der Nähe des 0-0-Übergangs bei 380 nm nur ca. 10 % der angeregten Moleküle zunächst in die monoketo-Form über, sind es bei $\lambda_{\text{pump}} = 310$ nm bereits 40 %. Der Anteil der Ausbeuten nach [242] ist in Abbildung 8.5 gezeigt.

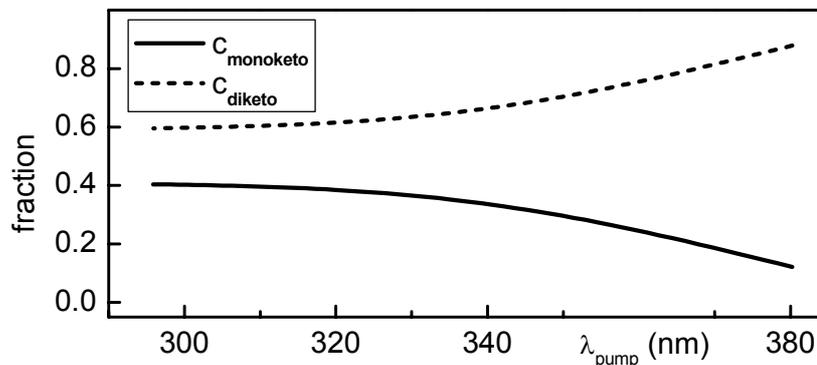


Abbildung 8.5: Prozentualer Anteil der einzelnen Tautomere nach dem ersten Reaktionsschritt gemäß [242] für unterschiedliche Anregungsenergien.

Für $\lambda_{\text{pump}} = 267$ nm entspricht das Verzweigungsverhältnis zwischen monoketo- und diketo-Form dem statistischen Limit von 2:1. Dies erklärt sich dadurch, dass es nur eine diketo-, aber zwei monoketo-Form von BP(OH)₂ gibt. Für die in Abbildung 8.5 betrachteten Überschussenergien bei der Anregung treten große Abweichungen von diesem Verhältnis auf, welche in Abschnitt 8.7 detailliert erläutert werden.

8.2.2 Spektrale Eigenschaften der Konformere

Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich die transienten Spektren der beiden Tautomere rekonstruieren. Bei 267 nm beträgt das Verzweungsverhältnis zwischen der direkten Bildung der diketo-Form und der indirekten über das monoketo-Intermediat 2:1, d.h., die Spektren bestehen zu zwei Drittel aus dem monoketo-Spektrum und zu einem Drittel aus dem diketo-Spektrum. Für das Signal des gesamten Spektrums $S_{\text{Ges}}(\lambda)$ gilt also:

$$S_{\text{Ges}}(\lambda) = \frac{1}{3}S_{\text{diketo}}(\lambda) + \frac{2}{3}S_{\text{monoketo}}(\lambda) \quad (8.1)$$

Die sich in der monoketo-Form befindlichen Moleküle bilden mit einer Zeitkonstante von 10 ps das diketo-Tautomer. Spektren zu späten Verzögerungszeiten zeigen also nur noch die spektralen Eigenschaften der diketo-Form abzüglich des schon in den Grundzustand zurückgekehrten Anteils (vgl. Abbildung 8.6 a, Spektrum nach 200 ps). Hinweise auf weitere Reaktionskanäle, wie in [240] postuliert, konnten nicht gefunden werden. Subtrahiert man vom Gesamtspektrum direkt nach der Anregung das auf seine Amplitude zum Zeitnullpunkt korrigierte diketo-Spektrum und berücksichtigt man für die Differenz, dass sie dem Anteil direkt gebildeter monoketo-Konformere gemäß Formel 8.1 entspricht und mit einer Zerfallszeit von 10 ps abfällt, so ergibt sich nach Korrektur dieser Effekte das Teilspektrum des monoketo-Intermediates. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.6 zu sehen.

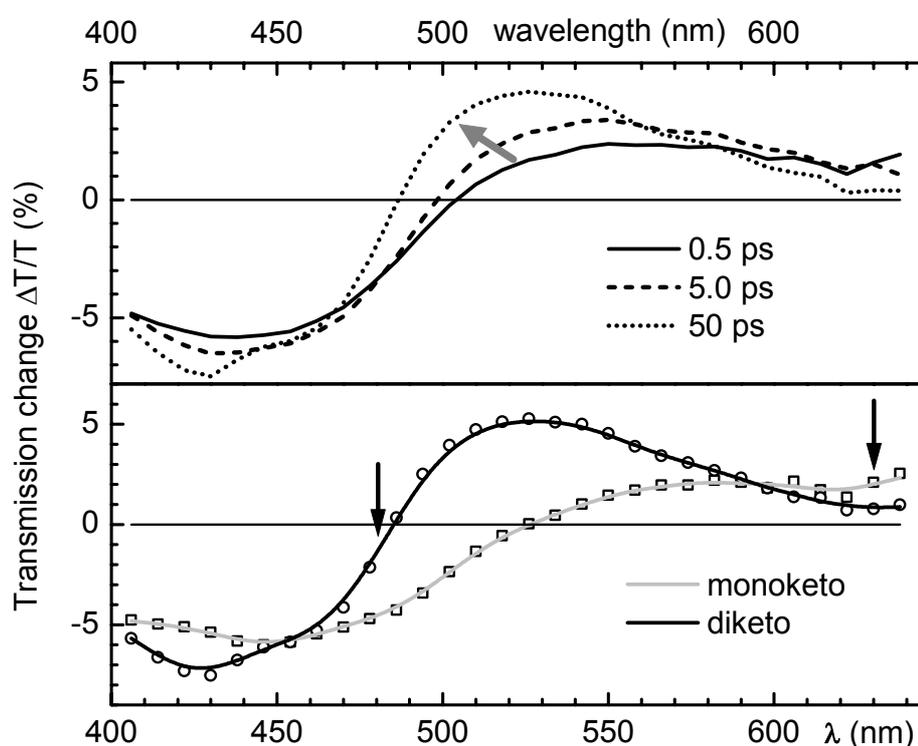


Abbildung 8.6: a) Zeitschnitte aus dem im 8.2 dargestellten transienten Spektrum. Man sieht deutlich eine Blauverschiebung des Spektrums für lange Verzögerungszeiten. b) Skaliertes Spektrum der diketo- (schwarz) und rekonstruiertes Spektrum der monoketo-Form (grau). Die Pfeile kennzeichnen die spektrale Position der Abfrage zur Beobachtung des diketo- bzw. monoketo-Tautomers.

Für beide Tautomere wird eine Überlagerung aus SE und ESA beobachtet. Das transiente Spektrum der monoketo-Form hat ein Maximum bei 582 nm, das der diketo bei 526 nm. Beide Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur für die Emission [242]. Die Fluoreszenz des weniger stabilen monoketo-Tautomers ist im Vergleich zur diketo-Fluoreszenz rotverschoben, da gemäß AM1-Rechnungen [238] im S_0 -Grundzustand das Minimum für die monoketo-Form energetisch höher liegt als das der diketo-Form [241].

Aus den transienten Spektren ist zusammen mit den Ergebnissen aus Fluoreszenz-Aufkonversionsmessungen [242] ersichtlich, dass bei einer Abfragewellenlänge von 480 nm starke Anteile der diketo-Emission, aber fast keine Beiträge der monoketo-Emission erfasst werden, während die ESA beider Formen beiträgt. Bei einer Abfrage in roten Spektralbereich bei 630 nm ist die Situation umgekehrt, wenn dort auch ein etwas stärkerer Beitrag des diketo-Tautomers verbleibt (vgl. Abbildung 8.6). Das erlaubt die Zuordnung geeigneter Beobachtungen zu einzelnen Molekülformen. Die Verzögerungszeit der stimulierten Emission lässt sich bei einer Abfrage bei 480 nm analog zum Bild beim einseitigen Protontransfer als Zeit zur Bildung der diketo-Form direkt nach der Anregung verstehen. Genauso liefert die Verzögerung bei 630 nm Abfrage die Zeit für die Bildung des monoketo-Intermediates.

Sowohl über diese Zeitskala, auf der die initialen Reaktionen ablaufen, als auch über die Wellenpaketsdynamik, die mit den entsprechenden Prozessen einhergeht und die Aufschluss über die assoziierten Molekülgerüstbewegungen und damit den Ablauf des Transferprozesses selbst geben kann, liegen bisher noch keine Untersuchungen vor. Sie stehen bei dieser Arbeit im Fokus des Interesses und erfordern Messungen mit hoher Zeitauflösung.

8.3 Untersuchung des primären Reaktionspfades mit hoher Zeitauflösung

Zur Beobachtung der zuvor genannten Prozesse wurden Zweifarben-Anrege-Abfrage-Experimente mit einer Zeitauflösung von 30 fs wie in Kap. 3.1 beschrieben durchgeführt. Der erfasste Zeitbereich betrug bis zu 5 ps bei einer Schrittweite von 5,6 fs und jeweiliger Mittelung über 4-5 Messkurven. Da lediglich das Verhalten auf der sehr kurzen Zeitskala von Interesse war und um möglichst hohe Signale zu erreichen, hatten der Anrege- und Abfrageimpuls zueinander parallele Polarisation. Die Anregung der Probe erfolgt zunächst bei 350 nm. Es wurden Probewellenlängen sowohl in der roten als auch der blauen Flanke des Fluoreszenzspektrums gewählt, um die Prozesse – wie schon in Kapitel 8.2 besprochen – spektral getrennt beobachten zu können. Durch die große Stokes-Verschiebung ist auch hier sichergestellt, dass nur der angeregte Zustand ohne Störung durch Grundzustandseffekte beobachtet wird. Einige typische Kurven sind in Abbildung 8.7 dargestellt.

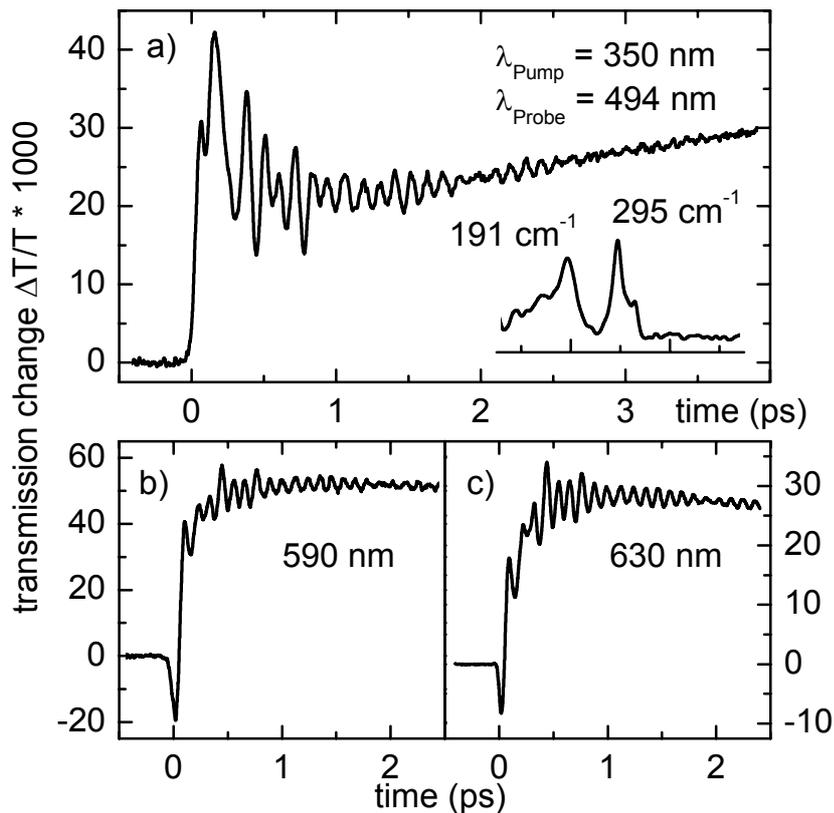


Abbildung 8.7: Kurzzeitmessungen an BP(OH)₂ mit Anregung bei 350 nm und Abfrage bei (a) 494 nm, (b) 590 nm und (c) 630 nm.

Ähnlich wie bei Messungen an ESIPT-Molekülen ist direkt nach der Anregung Absorption in höhere Zustände (ESA) zu beobachten. Desweiteren tritt auch bei BP(OH)₂ eine kurze Verzögerung bis zum Einsetzen der stimulierten Emission auf, die anschließend noch diskutiert wird. Neben der verzögerten Emission und einer schnellen IVR-Dynamik (s. Abbildung 8.2 und Abbildung 8.3) sind bei nahezu allen Kurven starke Modulationen des Signals sichtbar, die mit einer Zeitkonstante im Bereich von 1 ps abklingen. Vergleicht man die Oszillationen von Kurven, bei denen im blauen Flügel der Emission abgefragt wurde, mit denen in der roten Flanke abgefragten, so lässt sich eine Phasenverschiebung der Schwingungen um 180° erkennen. Aus einer Fourieranalyse der Daten ergeben sich unabhängig von der Anrege- und Abfragewellenlänge drei Frequenzen bei ca. 194 cm^{-1} , 293 cm^{-1} und 331 cm^{-1} , deren energetische Position bei allen Anrege- und Abfragewellenlängenkombinationen nur um weniger als 2 % um diese Werte streut. Die Kohärenzzeiten liegen typischerweise bei etwa 400-500 fs für die niederfrequente und 900-1200 fs für die beiden höherfrequenten Schwingungen. Erstere erfährt offensichtlich im umgebenden Lösungsmittel eine größere Dämpfung. Eine Erklärung dafür erschließt sich bei der semiklassischen Betrachtung der Schwingungsamplituden für verschiedene Schwingungsfrequenzen: Gegeben seien zwei Schwingungen mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 , für die gilt: $\omega_1 = a\omega_2$, $a > 0$. Die reduzierten Massen m der Schwingungen werden als identisch angenommen. Gemäß Formel 5.1 ergibt sich dann für die Federkonstanten:

$k_1 = a^2 k_2$. Die Energie ist gegeben durch $E = \hbar\omega$. Damit gilt $E_1 = a E_2$. Klassisch lässt sich die Energie auch schreiben als:

$$E = \frac{1}{2} kx^2 \quad (8.2),$$

wobei x die Auslenkungsamplitude bezeichnet. Löst man nach x auf und sucht nach einem Zusammenhang der Amplituden der beiden Schwingungen, dann erhält man:

$$x_1 = \sqrt{\frac{2E_1}{k_1}} = \frac{1}{\sqrt{a}} \sqrt{\frac{2E_2}{k_2}} = \frac{1}{\sqrt{a}} x_2 \quad (8.3)$$

Die höherfrequenten Schwingungen bewirken also eine geringere Auslenkung und erfahren damit im Lösungsmittel eine geringere Dämpfung. Die Fitdaten für die Messkurven sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

| Wellenlänge | Frequenz (cm ⁻¹) / Dämpfung (ps) | | | Verzögerungszeit (fs) |
|-------------|--|------------|------------|-----------------------|
| 494 nm | 194 / 0,47 | 293 / 0,89 | 332 / 1,15 | 48 |
| 590 nm | 195 / 0,47 | 295 / 0,90 | 333 / 1,19 | 47 |
| 630 nm | 192 / 0,34 | 292 / 0,76 | 331 / 0,63 | 37 |
| 670 nm | 192 / 0,51 | 294 / 1,19 | 330 / 1,02 | 40 |

Tabelle 8.1: Fitwerte für BP(OH)₂ bei 350 nm Anregung.

Wie oben diskutiert, stellt die Verzögerungszeit für das Einsetzen der stimulierten Emission je nach Abfragewellenlänge ein Charakteristikum für die Bildung der diketo- bzw. monoketo-Form dar. In Abbildung 8.8 sind Kurven mit ähnlicher Zusammensetzung von ESA und SE zum Vergleich im Bereich des Nullpunktes vergrößert dargestellt.

Die Zeiten variieren zwischen etwa 40 und 50 fs, wobei kürzere Zeiten bei langwelligerer Abfrage beobachtet werden. Dies steht im Kontrast zu den Messungen an Systemen, bei denen nur ein Proton transferiert wird, und dem zugrunde liegenden Modell (vgl. Kapitel 5). Nach diesem sind für lange Abfragewellenlängen längere Verzögerungszeiten zu erwarten, da das Wellenpaket einen größeren Weg zurücklegen muss, um ins Detektionsfenster zu gelangen. Daraus, dass sich bei BP(OH)₂ genau die umgekehrte Beobachtung ergibt, lässt sich schließen, dass die Bildung der monoketo-Form etwas schneller erfolgt als die des diketo-Konformers. Weiterhin ist zu beachten, dass bei 630 nm zu einem gewissen Teil auch noch das diketo-Tautomer zum Signal beiträgt. Unter Zuhilfenahme des Resultats für die Zeit zur Bildung des diketo-Konformers von etwa 50 fs lässt sich eine monoketo-Zeit von 35-40 fs abschätzen.

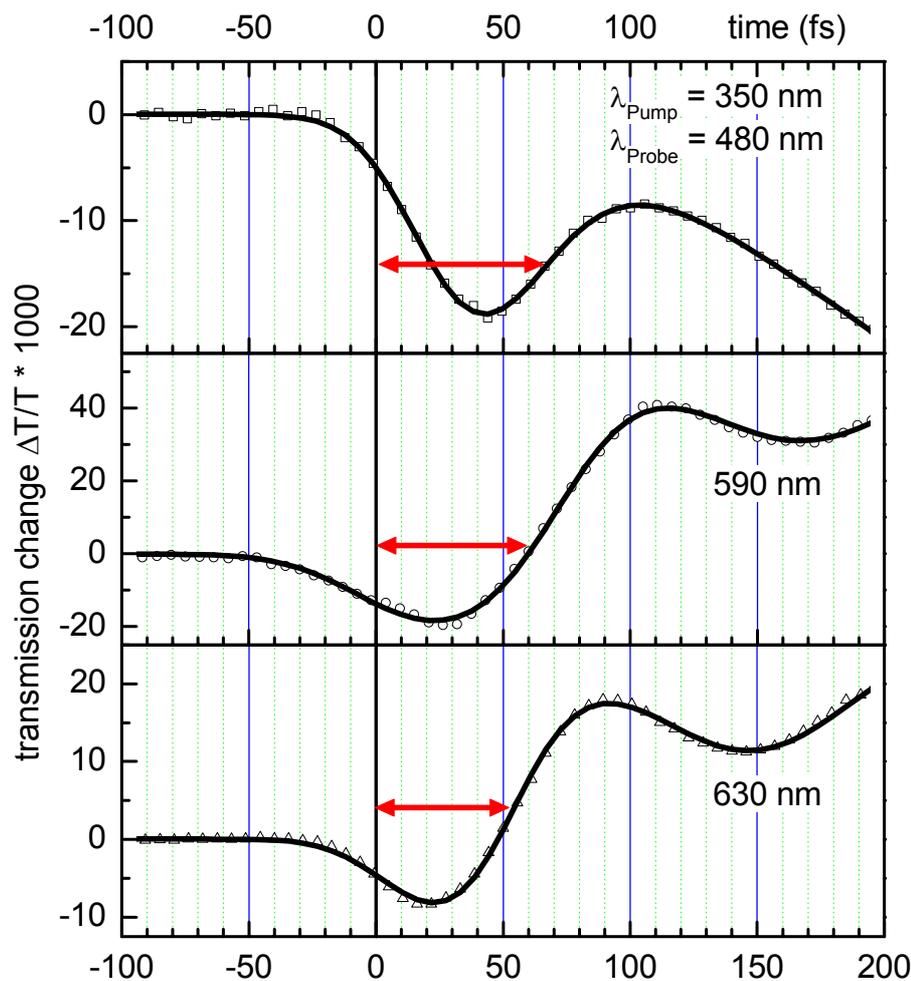


Abbildung 8.8: Transiente Messungen von BP(OH)_2 mit Anregung bei 350 nm und verschiedenen Abfragemwellenlängen im Bereich des Zeitnullpunktes.

Im Rahmen der Zeitauflösung und sonstiger Unsicherheiten (Nullpunktsbestimmung, Modellanpassung) ergibt sich damit ein signifikanter Unterschied im ersten Reaktionsschritt der beiden Reaktionspfade. Der beobachtete Unterschied in den Zeiten weist zudem auf eine Beschreibung als Wellenpaket auf einer Potentialfläche hin. Bei einem Ratenprozess wäre dagegen eine Dynamik mit einer Zeitkonstante zu sehen, die der Summe der einzelnen Raten für den Übergang in die diketo- bzw. monoketo-Form entspricht.

Die Zeitskala stimmt überdies mit der bei anderen ESIPT-Systemen (s. Kapitel 5) überein. Damit scheint es sich auch beim PT in BP(OH)_2 um einen barrierefreien Prozess zu handeln. Experimente mit deuteriertem BP(OH)_2 mit hoher Zeitauflösung (s. Anhang) zeigen keinen Einfluss auf die Verzögerungszeit und bestätigen diese Sicht. Auch der Übergang von der monoketo- zur diketo-Form wird durch die Deuterierung von BP(OH)_2 in aprotischen Lösungsmitteln nicht beeinflusst [243].

8.4 Beeinflussung der Wellenpaketsdynamik durch Variation der Anregungsenergie

Wie bei ESIPT-Molekülen sind auch in den Transienten von BP(OH)₂ sehr starke Modulationen der Absorption erkennbar. Diese Modulation sind auf Wellenpaketsdynamik auf der S₁ Potentialfläche, wie sie bereits in Kapitel 5 beschrieben wurde, zurückzuführen, die mit dem PT einhergeht. Im folgenden soll dieses Verhalten der Wellenpaketsdynamik und die Verbindung mit den stattfindenden Prozessen genauer untersucht werden.

8.4.1 Transiente Absorptionsmessungen

Für eine genaue Analyse der Schwingungsmoden und die Abhängigkeit der Amplituden wurden neben den bisher vorgestellten Messungen auch solche mit einer Anregung bei 380 nm (in der Nähe des 0-0-Überganges) und 310 nm durchgeführt, wodurch der Anteil der Moleküle, die zunächst das monoketo-Intermediat bilden, schrittweise von 10 % auf 40 % erhöht wird. Bei einer Anregung mit 350 nm betrug der monoketo-Anteil 30 %. Abbildung 8.9 zeigt den Vergleich von Messkurven und zugehörigen Fourierspektren bei verschiedenen Anregungs- und jeweils konstanten Abfragewellenlängen dargestellt.

Wie oben bereits erwähnt lassen sich in allen Kurven drei Schwingungsmoden bei 194 cm⁻¹, 293 cm⁻¹ und 333 cm⁻¹ identifizieren, die Amplituden der Schwingungen sind jedoch von den verwendeten Wellenlängen abhängig.

Besonders stark variieren die Amplituden mit der Überschussenergie der Anregung. Gemäß [242] (vgl. Abbildung 8.5) gehen direkt nach der Anregung bei 350 nm 30 % der Moleküle zur monoketo-Form über verglichen mit 10 % bei 375 nm. Da die Menge der monoketo-Form bei Anregung mit 350 nm um einen Faktor 3 gegenüber einer Anregung bei 375 nm erhöht wird, erwartet man eine deutliche Verstärkung der Oszillationsamplituden, die der Bildung der monoketo-Form zugeordnet werden, falls ein Zusammenhang zwischen der Wellenpaketsdynamik und dem PT-Prozess im vorliegenden Fall existiert. Die Menge der diketo-Form wird beim Wechsel von 375 nm zu 350 nm nur um den Faktor 1,3 erniedrigt, was auch nur mit einem geringfügigen Rückgang der entsprechenden Oszillationsamplituden einhergeht.

Vergleicht man vor diesem Hintergrund die Kurven mit einer Abfragewellenlänge von 480 nm bei verschiedenen Anregungsenergien, ist eine deutliche Erhöhung der Bande bei 194 cm⁻¹ relativ zur Schwingung bei 293 cm⁻¹ und 333 cm⁻¹ für kurzwelligere Anregung zu sehen. Der gleiche Effekt tritt bei einer Abfragewellenlänge von 630 nm auf.

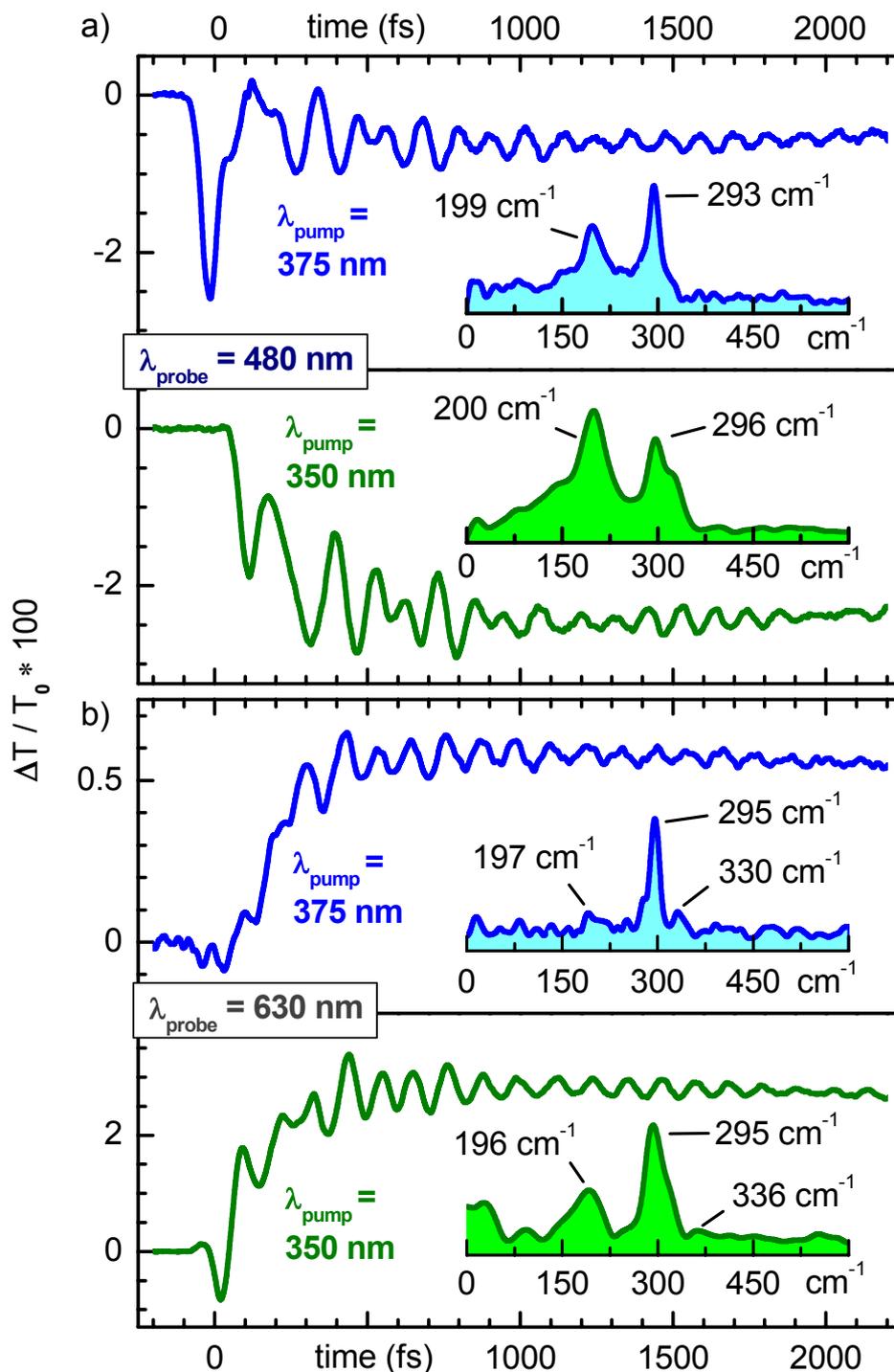


Abbildung 8.9: Messkurven und Fourierspektren für Anregungen von 350 nm bzw. 380 nm und Abfragewellenlängen bei 480 nm (a) und 630 nm (b).

Die Beobachtungen zeigen deutlich, dass eine klare Kopplung zwischen dem Prozess und den Schwingungsmoden existiert. Die 200 cm^{-1} -Schwingung spielt für die monoketo-Tautomer-Erzeugung eine wichtige Rolle, während die anderen beiden Moden mit der diketo-Bildung verknüpft zu sein scheinen. In Tabelle 8.2 sind die Fitergebnisse für die in Abbildung 8.9

dargestellten Kurven und das Verhältnis der Amplituden der 194 cm^{-1} - und der 293 cm^{-1} -Schwingung aufgelistet.

| Probe | Pump | Frequenz (cm^{-1}) / Dämpfung (ps) | | | $A(\nu_1)/A(\nu_2)$ |
|--------|--------|---|------------|------------|---------------------|
| 480nm | 350nm | 201 / 0,41 | 295 / 0,88 | 334 / 1,19 | 2,08 |
| | 375 nm | 195 / 0,49 | 294 / 0,95 | 330 / 0,26 | 1,27 |
| 630 nm | 350nm | 192 / 0,34 | 292 / 0,76 | 331 / 0,63 | 0,86 |
| | 375nm | 196 / 0,46 | 295 / 1,03 | - | 0,81 |

Tabelle 8.2: Fitwerte für $\text{BP}(\text{OH})_2$ bei 350 nm und 375 nm Anregung.

8.4.2 Vergleichbarkeit der absoluten Oszillationsamplitude

In die absolute Amplitude der oszillatorischen Anteile geht neben der Gesamtsignalstärke und der Zeitauflösung die Steigung des Emissionsspektrums der verschiedenen Tautomere und die Steigung der ESA ein. Da diese mit der Abfrage variieren kann, ist eine Aussage über die zu erwartenden Amplituden schwierig. In Abbildung 8.10 ist dies an einem Beispiel ($\lambda_{\text{pump}} = 350\text{ nm}$) illustriert.

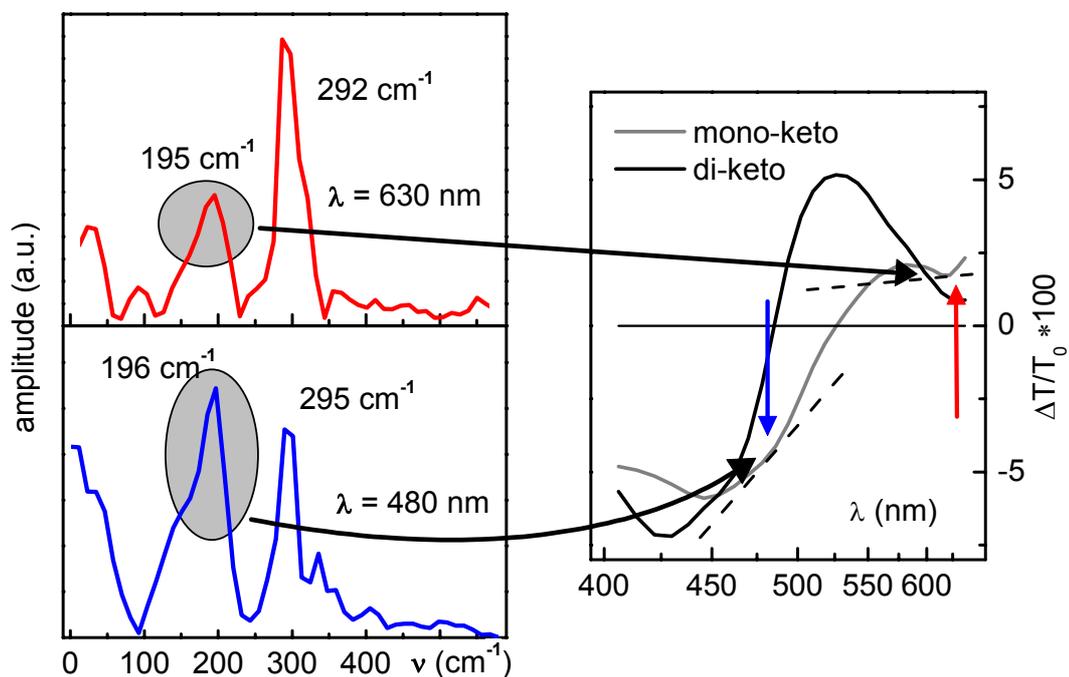


Abbildung 8.10: Die Fouriertransformation zeigt für Kurven bei gleicher Anregungsenergie stark unterschiedliche Amplitudenverhältnisse der Frequenzen bei Änderung der Abfragewellenlänge. Dieses Verhalten ist mit der Steigung der Spektren (rechts) an der jeweiligen spektralen Position korreliert.

Ein weiterer Aspekt wird bei einer Anregewellenlänge von 310 nm (s. Abbildung 8.11) ersichtlich. Dort sind trotz vergleichbarer Zeitauflösung von etwa 50 fs keine oder nur sehr

schwache Modulationen der transienten Absorption beobachtbar. Dieser Effekt zeigt sich unabhängig von der Abfragewellenlänge. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum zeigt, dass die Anregung in diesem Fall mit sehr hoher Überschussenergie erfolgt. Dies führt zu einer Besetzung höherer vibratorischer Zustände sowie Kopplungen der Schwingungsmoden untereinander. Auch eine Anregung in höhere elektronische Zustände z.B. in den S_2 -Zustand ist möglich. Daraus resultiert eine schnellere Verbreiterung des Wellenpakets und damit eine Verringerung des Kontrast im Signal, was eine Aussage über die letztendliche Anregung der Schwingungen weiter erschwert.

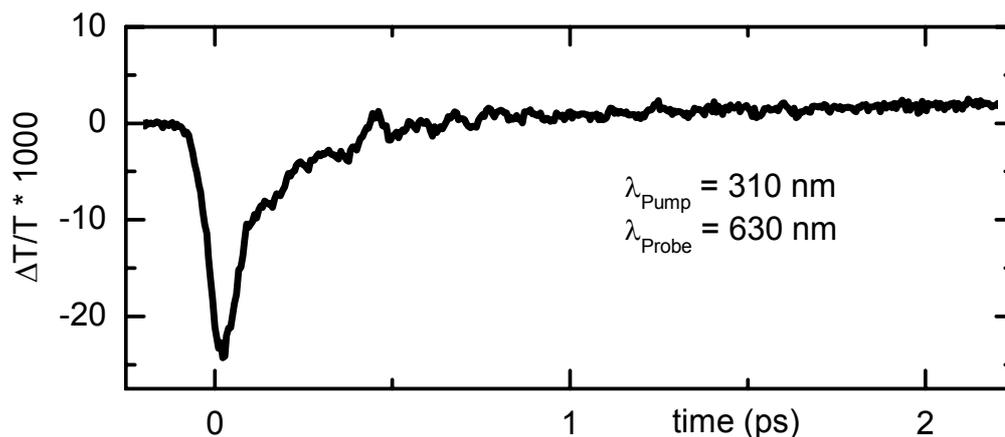


Abbildung 8.11: Transiente Absorption von $\text{BP}(\text{OH})_2$ bei Anregung mit 310 nm und Abfrage bei 630 nm. Die oszillatorischen Anteile sind nur schwach ausgeprägt.

8.5 Identifizierung der Schwingungsmoden

Um die beobachteten Veränderungen der relativen Schwingungsamplitudenverhältnisse besser zu deuten, wurden für $\text{BP}(\text{OH})_2$ die molekularen Schwingungsnormalmoden gemäß der in Abschnitt 3.6 beschriebenen Methode berechnet. Da mit der vorhandenen Zeitauflösung des Experiments lediglich Moden bis ungefähr 600 cm^{-1} aufgelöst werden können, wurden nur die in diesem Bereich gefundenen Frequenzen mit den Messergebnissen verglichen. Die aus der DFT-Rechnung sich ergebenden Moden sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.

| | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | 78 | 88 | 181 | 206 | 249 | 319 | 321 | 358 |
| Typ | oop | oop | oop | ip | oop | ip | oop | ip |
| $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | 448 | 470 | 506 | 541 | 556 | 563 | 591 | 596 |
| Typ | oop | ip | oop | ip | oop | ip | ip | oop |

Tabelle 8.3: Auflistung der berechneten unskalierten Schwingungsfrequenzen nach DFT unterhalb von 600 cm^{-1} und Unterscheidung nach der Planarität der Schwingung in planare (ip) und nicht-planare (oop) Moden.

Zieht man in Betracht, dass die Schwingungsfrequenzen aus den DFT-Rechnungen im allgemeinen mit einem Faktor 0,9614 skaliert werden müssen [244] und die Rechnungen für den Grundzustand der dienol-Form durchgeführt wurden, lassen sich die drei Frequenzen aus den Messungen zu drei von den insgesamt 16 berechneten Eigenmoden unter 600 cm^{-1} in eindeutiger Weise zuordnen. Abbildung 8.12 illustriert die zu den gemessenen Schwingungen assoziierten Bewegungsformen.

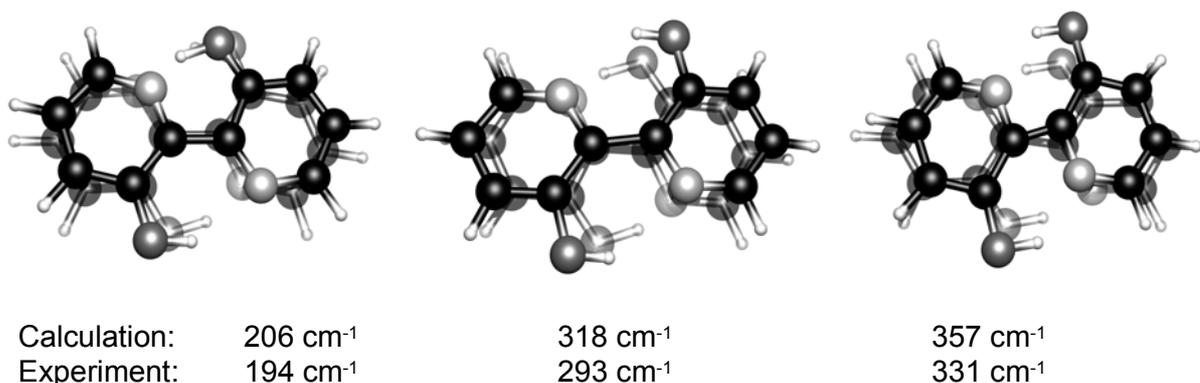


Abbildung 8.12: Theoretisch berechnete Bewegungsformen zu den im Experiment beobachteten Schwingungsfrequenzen von $\text{BP}(\text{OH})_2$.

Allen Moden ist gemein, dass es sich um planare Schwingungen handelt. Die experimentell beobachteten Schwingungen bei 294 cm^{-1} und 333 cm^{-1} können mit den berechneten Streck-schwingungen bei 318 cm^{-1} bzw. 357 cm^{-1} identifiziert werden. Dabei behält das Molekül seine Inversionssymmetrie bei; es handelt sich um totalsymmetrische Moden. Die Abstände zwischen den O- und den jeweiligen N-Atomen der beiden Chelatringen als zentrale Koordinaten für den Protontransfer werden auf beiden Seiten zur gleichen Zeit variiert. Der Transfer der beiden Protonen erfolgt also tatsächlich gleichzeitig und gleichschnell. Der Grund dafür ist in der gemeinsamen C-C-Bindung der beiden Chelatringe für $\text{BP}(\text{OH})_2$ zu sehen. In anderen DPT-Systemen, beispielsweise 2,5-bis(2-benzoxazolyl)-hydroquinon, das in der Gruppe von Ernsting untersucht wurde [245, 246], ist eine Kopplung der Chelatringe nicht gegeben. In diesen Systemen ist ein gleichzeitiger Protontransfer in beiden Chelatringen nicht zwingend erforderlich. Wohl aber können beide Transferschritte gleichschnell ablaufen. Die Verbindung des konzertierten PT mit der Streck-schwingung ist auch in sehr guter Übereinstimmung mit der Übergangszeit zur diketo-Form von ca. 50 fs (s. Kapitel 8.3), die damit ungefähr eine halbe Schwingungsperiode dieser Molekülmoden beträgt, sowie mehreren Vorschlägen über die Verknüpfung mit molekularen Gerüst-schwingungen in der Literatur [247, 243].

Die Schwingung bei 194 cm^{-1} entspricht einer planaren, antisymmetrischen Biegeschwingung, für die eine Frequenz von 206 cm^{-1} berechnet wurde. Bei dieser Schwingung wird auf einer Seite die Distanz zwischen dem N-Atom des Pyridyls, das als Proton-Akzeptor fungiert, und dem O-Atom als Proton-Donor verringert, während sie sich auf der anderen Seite vergrößert. Die Abstandsverkürzung zwischen den beiden Bindungspartnern für das H-Atom ist

bereits bei den ESIPT-Molekülen in der Form einer Kontraktion des Chelat-Ringes unter Beteiligung einer niederfrequenten Schwingungsmode beobachtet worden. Sie liefert hier die Erklärung für den Ablauf des einseitigen Proton-Transfers, der zur Bildung des monoketo-Tautomers führt. Dass der Transfer eines Protons im Vergleich zum beidseitigen Transfer trotz der Kopplung an eine Schwingung mit geringerer Frequenz und damit längerer Schwingungsperiode tendenziell schneller abläuft, könnte darauf hinweisen, dass durch eine bereits vorhandene thermische Anregung der niederfrequenten Biegeschwingung der Donor-Akzeptor-Abstand bereits etwas verkürzt ist.

Es lässt sich anhand der vorangegangenen Untersuchungen eindeutig konstatieren, dass die beobachtete Biegeschwingung bei 194 cm^{-1} die wichtigste Mode für den einseitigen PT darstellt, während der konzertierte DPT im ersten Reaktionsschritt mit Streckschwingungen von $\text{BP}(\text{OH})_2$ einhergeht.

8.6 Symmetriebrechung

Zur Überprüfung der Rechnungen zu den Schwingungsformen im vorangegangenen Kapitel wurden außerdem Resultate aus Raman- und IR-spektroskopischen Untersuchungen sowie Rechnungen mit anderen theoretischen Methoden aus der Literatur herangezogen [247, 248]. Die Ergebnisse aus RHF-Rechnungen (**R**estricted **H**artree-**F**ock) ergeben etwas niedrigere Eigenfrequenzen, die energetischen Abstände zwischen diesen stimmen jedoch überein. Abbildung 8.13 zeigt die Raman- und IR-Spektren gemäß [247].

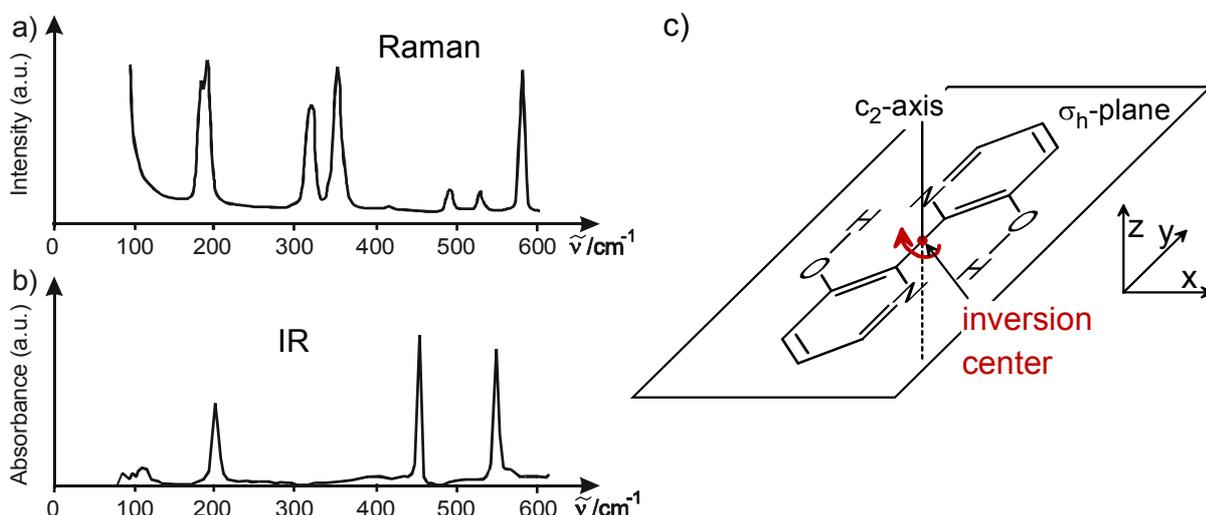


Abbildung 8.13: Vergleich des a) Raman- mit dem b) IR-Spektrum von $\text{BP}(\text{OH})_2$ [247]. c) Symmetrieelemente von $\text{BP}(\text{OH})_2$: es besitzt eine zweizählige Drehachse (c_2) und ist symmetrisch zur Molekülebene (σ_h).

Wie schon oben erwähnt besitzt $\text{BP}(\text{OH})_2$ C_{2h} -Symmetrie, d.h., es besitzt eine zweizählige Drehachse senkrecht zur Molekülebene durch das Inversionszentrum und wird durch Spiegelung an der Molekülebene in sich selbst abgebildet. Aufgrund dieser Symmetrie schließen

sich die Auswahlregeln für Infrarot- und Raman-aktive Übergänge strikt gegenseitig aus. Im Infrarotspektrum sind bzgl. Inversion antisymmetrische, im Ramanspektrum symmetrische Schwingungsmoden sichtbar. BP(OH)₂ liegt vor der Anregung im inversionsymmetrischen dienol-Zustand vor, hat also die Symmetrie A_g. Für einen erlaubten elektronischen Dipolübergang muss mindestens eine Komponente des Übergangsdipolmomentes ungleich null sein. Desweiteren gilt für das direkte Produkt aus den irreduziblen Darstellungen von Endzustand ψ'_{ev} , Übergangsdipolmoment $\mu_{x/y/z}$ und Anfangszustand ψ''_{ev} für nichtentartete Zustände¹ bei einem vibronischen Übergang [249]:

$$\Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\mu_{x/y/z}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) = A \quad (8.2)$$

Die irreduzible Darstellung einer vibronischen Wellenfunktion kann in einen elektronischen und einen vibratorischen Anteil zerlegt werden. Es gilt:

$$\Gamma(\psi_{ev}) = \Gamma(\psi_e) \times \Gamma(\psi_v) \quad (8.3)$$

Das Übergangsdipolmoment besitzt die gleichen Symmetrieeigenschaften wie ein in die gleiche Richtung gerichteter Translationsvektor $T_{x/y/z}$ und lässt sich damit direkt aus der Charaktertafel ablesen [249]. Die elektronische Anregung kann gemäß der Symmetriegruppe nur in antisymmetrische Zustände erfolgen. Aufgrund der nötigen Änderung des Dipolmoments erfolgt die Anregung in einen $\pi\pi^*$ -Zustand, der B_u-Symmetrie aufweist. Unter der Annahme, dass der Grundzustand totalsymmetrisch ist, und Formel 8.3 ergibt sich aus Formel 8.2:

$$B_u \times \Gamma(\psi'_v) = \Gamma(T_{x/y/z}) \quad (8.4)$$

Aus der Charaktertafel für C_{2h}-symmetrische Moleküle lassen sich die möglichen Symmetrien A_u und B_u ablesen. Das heißt wiederum, dass für die Schwingungen im angeregten Zustand nur a_g und b_g möglich sind. Antisymmetrische Schwingungen lassen sich also nicht direkt optisch anregen. Eine Besetzung dieser lässt sich erst durch nachfolgende reaktive Prozesse erreichen. Die im Experiment beobachtete Biegeschwingung bei 194 cm⁻¹ besitzt eine ungerade Symmetrie (b_u, [247]) und muss also durch die reaktive Dynamik kohärent angeregt worden sein [257]. Dies liefert damit den ersten Nachweis der Anregung einer Schwingungsmode rein durch einen molekularen Prozess, im vorliegenden Fall durch den ESIPT.

8.7 Modell für den Doppelprotontransfer in BP(OH)₂

Aus den bisher dargestellten Daten lässt sich ein konsistentes Bild für den Ablauf des DPT in BP(OH)₂ entwerfen. Aus bisherigen Untersuchungen ist bekannt, dass zwei Reaktionspfade existieren (vgl. Abbildung 8.4). Bei einem wird in einem ultraschnellen Reaktionsschritt di-

¹ Die Bezeichnung der Anfangszustände mit doppelt gestrichenem und der Endzustände mit einfach gestrichenem Index der Wellenfunktion ist historisch bedingt.

rekt das diketo-Tautomer gebildet. Von dort erfolgt eine Rückkehr in den Grundzustand. Beim zweiten Reaktionspfad wird im ersten Schritt das monoketo-Intermediat gebildet. Dieses geht anschließend innerhalb von 10 ps in das diketo-Konformer über. Das Verzweigungsverhältnis zwischen monoketo- und diketo-Formung im ersten Schritt wird durch die Überschussenergie bei der Anregung bestimmt [242].

Im folgenden soll für beide Reaktionspfade zunächst auf den ersten, ultraschnellen Reaktionsschritt eingegangen werden. Dieser konnte in der vorliegenden Arbeit erstmals direkt mit seiner assoziierten Wellenpaketsdynamik aufgelöst werden. Die Bildung der diketo-Form und damit die Zeit für den konzertierten DPT erfolgt innerhalb von etwa 50 fs, die Bildung des monoketo-Konformers, also für einen einseitigen PT, liegt im Bereich von 35-40 fs und ist damit etwas schneller.

Der ganze Prozess ist von einer ausgeprägten Wellenpaketsdynamik begleitet. Eine Beeinflussung durch die Existenz des parallelen Reaktionspfades, die eventuell zum Verlust von Kohärenz durch Aufspaltung führen könnte, wurde nicht beobachtet. Auch bei hohen Überschussenergien ist nicht die Existenz eines zweiten Reaktionskanals für die Verschmierung der Wellenpaketsdynamik verantwortlich, da gleiche Effekte bei Anregung mit hoher Überschussenergie ebenfalls bei anderen ESIPT-Molekülen (HAN) beobachtet wurden. Während beim DPT symmetrische Streckenschwingungen von BP(OH)₂ an der Reaktion beteiligt sind, handelt es sich beim einseitigen Protontransfer um eine asymmetrische Biegeschwingung. Die Zuordnung lässt sich eindeutig aus der relativen Amplitudenänderung der entsprechenden Schwingungsmoden untereinander ableiten, die sich ergibt, wenn durch Änderung der Anregungsenergie das initiale Verzweigungsverhältnis zwischen den beiden Reaktionspfaden variiert wird.

Die beobachteten drei Moden konnten durch Vergleich mit DFT-Rechnungen alle als „in-plane“ Moden identifiziert werden, obwohl das Molekül auch viele „out-of-plane“-Eigenmoden im untersuchten Wellenzahlbereich bis 600 cm⁻¹ aufweist (vgl. Tabelle 8.3). Das Molekül ist im Ausgangszustand durch die vorhandenen Wasserstoffbrücken stabilisiert. Ähnlich wie beim Transfer eines einzelnen Protons spielt auch hier die Verkürzung der Protondonor-Protonakzeptor-Abstände eine entscheidende Rolle. Diese Distanz wird bei allen im Experiment gefundenen Molekülmoden deutlich verändert. Bei einem planaren Ausgangszustand des Moleküls ist eine Verkürzung dieser Distanz am effektivsten und mit dem geringsten Aufwand über „in-plane“-Moden möglich. Die Biegeschwingung ist für den einseitigen Protontransfer und damit die Bildung der monoketo-Form verantwortlich. Sie bildet damit das Analogon zur einleitenden niederfrequenten Biegeschwingung des Chelatringes bei vielen ESIPT-Molekülen. Es ist daher nicht verwunderlich, dass die Zeitskala für diesen Transfer mit 35-40 fs der von bisher untersuchten ESIPT-Molekülen sehr ähnelt.

Für den konzertierten Protontransfer ist ebenfalls das in Kapitel 5 und 6 aufgestellte Modell für den PT anwendbar. Die ultrakurze Transferzeit von etwa 50 fs und die stufenartige Verzögerung der stimulierten Emission weist auch hier auf einen Transfer ohne größere Barriere

hin. Das Modell erfährt lediglich die Modifikation, dass die Streckschwingung die Rolle der niederfrequenten Biegeschwingung einnimmt, um beide Donor-Akzeptor-Distanzen gleichzeitig und symmetrisch zu verkürzen. In allen aufgenommenen Transienten weist die Biegeschwingung eine Dämpfungszeit von etwa 400 fs auf. Sie fällt damit mehr als doppelt so schnell ab wie die bei der Reaktion auftauchenden Streckschwingungen, die eine typische Abklingzeit von einer Pikosekunde zeigen. Wie oben beschrieben, taucht die Biegeschwingung in Verbindung mit der Erzeugung des monoketo-Tautomers auf, die für höhere Überschussenergien umso stärker einsetzt. Der Teil des Wellenpakets, der zur monoketo-Erzeugung führt, muss stärker relaxieren und weist daher vermutlich schon schlechtere Kohärenzeigenschaften auf. Außerdem erfährt die Biegeschwingung durch das umgebende Lösungsmittel eine stärkere Dämpfung als die Streckschwingungen.

Die für den einseitigen PT verantwortliche Biegeschwingung lässt sich aufgrund der C_{2h} -Symmetrie von $BP(OH)_2$ nicht direkt optisch anregen. Dass sie dennoch zu beobachten ist, stellt den ersten Nachweis dafür dar, dass eine kohärente Anregung von Normalmoden durch einen reaktiven Prozess, hier den PT, stattfinden kann.

Im Wellenpaketsbild ergibt sich aus den geschilderten Beobachtungen folgender Ablauf des ersten Reaktionsschrittes: Die Anregung des Moleküls erfolgt im FC-Gebiet, es wird ein Wellenpaket auf der PES (engl. *Potential Energy Surface*) erzeugt. Für die angeregte dienol-Form wurde kürzlich Fluoreszenz beobachtet [241]. Das Wellenpaket entwickelt sich gemäß des Gradienten der Potentialfläche und bewegt sich – abgesehen von Abweichungen aufgrund der gewonnenen kinetischen Energie - nahezu entlang des Weges mit minimaler potentieller Energie (MEP, engl. *Minimum Energy Path*) auf das diketo-Minimum zu. Dass dies möglich ist, kann man der Tatsache entnehmen, dass zur direkten Bildung des diketo-Tautomers keine Überschussenergie bei der Anregung nötig ist. Das Wellenpaket besitzt nach Verlassen des FC-Gebiets durch die Energie, die es dort gewonnen hat, einen gewissen Impuls und ist nun nicht mehr vollständig an den MEP gebunden. Die endliche Ausdehnung schon bei der Erzeugung des Wellenpakets bewirkt, dass nicht alle Anteile die gleiche Entwicklung erfahren haben. Nimmt man für die FC-Region ein näherungsweise parabolisches Potential an, so wird deutlich, dass Wellenpaketanteile, die zu höheren Energien „gehören“, zum einen einen etwas stärkeren Gradienten erfahren, zum anderen aber auch länger beschleunigt werden und damit mehr kinetische Energie gewinnen. Dieser Effekt fällt insbesondere bei hohen Überschussenergien mehr ins Gewicht. Dadurch kann es zur Verbreiterung und Aufspaltung des Wellenpaketes kommen, die mit höherer Überschussenergie umso stärker ausfällt. Mit zunehmender Anregungsenergie besitzt das Wellenpaket oder Teile davon auch die Möglichkeit, in eines der monoketo-Minima zu gelangen. Dazu ist eine Potentialbarriere zwischen der dienol- und der monoketo-Form von ungefähr 600 cm^{-1} zu überwinden [242]. Der Übergang zu den monoketo-Minima erfolgt ballistisch aufgrund der kinetischen Energie des Wellenpakets ähnlich wie bei vielen Molekülen, die Transfer nur eines Protons zeigen.

Erfolgt eine Anregung mit sehr hoher Überschussenergie (z.B. für $\lambda_{\text{pump}} = 267 \text{ nm}$), erreicht das Verzweigungsverhältnis zwischen monoketo- und diketo-Form den Wert 2, der der Existenz zweier monoketo-Minima, aber nur eines diketo-Minimums auf der Potentialfläche gerecht wird. Vermutlich erfolgt dabei eine Anregung von $\text{BP}(\text{OH})_2$ im S_2 -Zustand, von dem aus die Energiebarriere entlang der dienol-monoketo-Reaktionskoordinate fehlen könnte [242], oder das Wellenpaket könnte sich bei der Relaxation in den S_1 -Zustand so verändert haben, dass ein Übergang in die monoketo- und diketo-Minima gleich wahrscheinlich wird. Für geringere Überschussenergien ist dieses Verzweigungsverhältnis nicht zu erreichen. In der Literatur wird dieses Phänomen mit einem schnellen IVR-Prozess erklärt, der die Anregung der Biegeschwingung, die für die Bildung der monoketo-Form verantwortlich ist, verhindert [242]. Allerdings würde eine solche IVR auch die Streckschwingungen in Mitleidenschaft ziehen, zudem tritt IVR wie schon beobachtet auf einer Zeitskala von wenigstens einigen hundert Femtosekunden auf und wäre damit bei den hier gemessenen PT-Zeiten zu langsam. Eine andere mögliche Erklärung bezieht sich darauf, dass die Biegeschwingung eigentlich symmetrieverboten ist. Eine Anregung dieser Schwingung könnte erst durch die Beschleunigung des Wellenpaketes auf einem speziellen Teil der Potentialfläche möglich sein, der nur bei hoher Überschussenergie erreicht wird.

Als zweiter Reaktionsschritt erfolgt vom monoketo-Minimum eine Relaxation in das diketo-Minimum innerhalb einer Zeit von 10 ps unabhängig von der Anregung. Aufgrund dieser Befunde ist davon auszugehen, dass der Übergang von einem schwingungsrelaxierten elektronisch angeregten Zustand des monoketo-Konformers ausgeht. Eine Wellenpaketsdynamik ist bei diesem zweiten Transfer nicht zu sehen, da die Kohärenz des Wellenpaketes aufgrund der Dephasierung im Lösungsmittel auf einer Zeitskala von 1 ps [250, 251] verloren gegangen ist und daher kein definiertes Wellenpaket mehr vorliegt. Die 10 ps-Zeitkonstante zeigt nach [243] in aprotischer Umgebung keine Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels, der Temperatur und Deuterierung der Probe (die Zeitauflösung betrug dabei nur etwa 10 ps, so dass eine schwache Abhängigkeit durchaus möglich ist). In protischen Lösungsmitteln ist dagegen ein Absinken der Rate mit sinkender Temperatur beobachtbar. Daraus lässt sich schließen, dass zwischen dem monoketo- und dem diketo-Minimum im hier untersuchten Fall einer aprotischen Umgebung keine oder eine nur sehr schwache Barriere mit einer Höhe von maximal 100 cm^{-1} existiert [243]. Die Abwesenheit eines Isotopeneffektes zeigt dagegen, dass auch an diesem zweiten Reaktionsschritt Molekülgerüstschwingungen wesentlich beteiligt sein müssen. Die lange Übergangszeit von 10 ps kann also zwei Gründe haben: zum einen sind aufgrund des schwingungsrelaxierten Ausgangszustandes molekulare Moden nur noch schwach bevölkert, wobei die Biegeschwingung von $\text{BP}(\text{OH})_2$ in Cyclohexan – wie schon erwähnt – eine stärkere Dämpfung als die Streckschwingung erfährt. Zum anderen kann auf der Potentialfläche ein Sattelpunkt oder ein sehr flaches Gebiet existieren, das den Prozess verlangsamt. Das diketo-Konformer als Endprodukt aller Reaktionszweige stellt gemäß Rechnungen die im angeregten Zustand stabilste Form dar [235].

Zum Überblick zeigt Abbildung 8.14 eine grobe Skizzierung einer möglichen Potentialfläche von $\text{BP}(\text{OH})_2$ im S_1 -Zustand, die den Ablauf des gesamten Doppel-Protontransfers beschreiben kann. Für eine detailliertere Betrachtung müsste die S_1 -Potentialfläche mit ab-initio Methoden berechnet werden, was mit erheblichem Aufwand verbunden wäre.

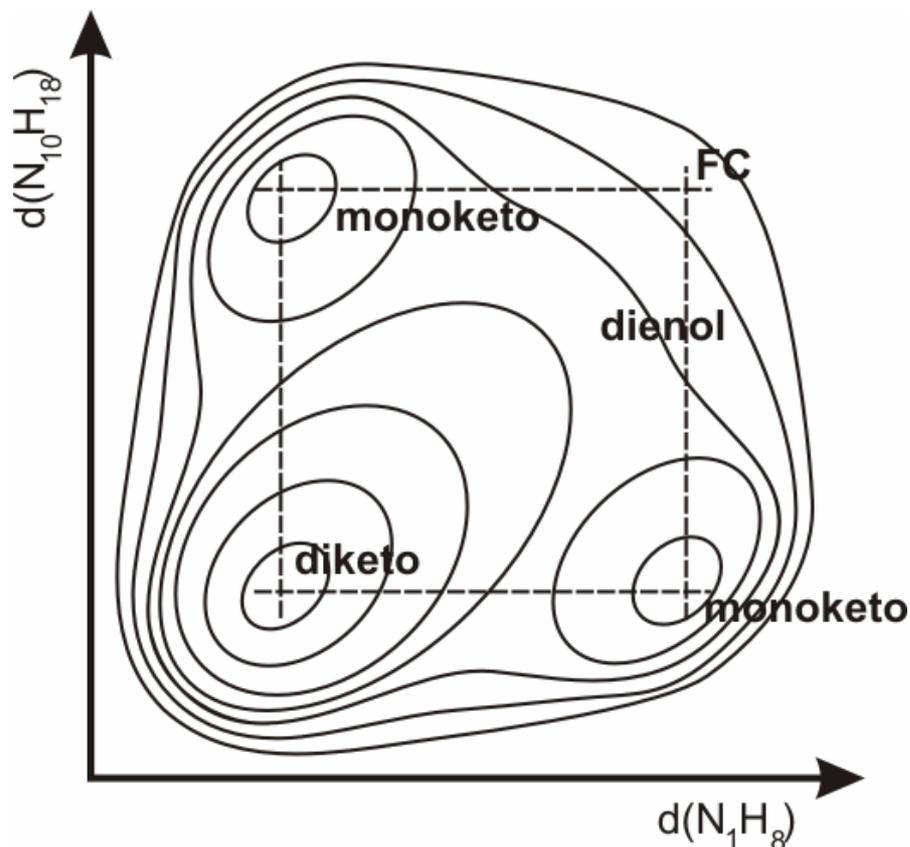


Abbildung 8.14: Modell für Potentialfläche von $\text{BP}(\text{OH})_2$ im S_1 -Zustand. Als Koordinaten wurden die Proton-Donor-Akzeptorabstände auf jeder Seite des Moleküls verwendet. Die Potentialfläche besitzt eine ausgeprägte Steigung in der Franck-Condon-Region, die das Wellenpaket beschleunigt, und keine oder nur sehr niedrige Barrieren zwischen den PT-Produktzuständen.

8.8 Ausblick

Die bisherigen Ergebnisse zeigen in eindeutiger Weise für den ein- und beidseitigen PT in $\text{BP}(\text{OH})_2$ die Verbindung der Protontransfer-Prozesse mit molekularen Gerüstschwingungen. Anhand der beobachteten Wellenpaketsdynamik lassen sich die unterschiedlichen Reaktionspfade unterscheiden. Interessant wäre es jetzt, gewissermaßen die Argumentationskette umzudrehen: ist es möglich, durch gezielte Manipulation der Wellenpaketsdynamik mit geeigneten Laserpulsen die Reaktion in einen gewünschten Kanal zu steuern? Dazu wäre eine Superposition mehrerer Wellenpakete auf der S_1 -PES geeignet. Die Möglichkeit solcher kohärenten Kontrollexperimente wurde bereits theoretisch an PT-Systemen studiert [146] und an einfachen kleinen Systemen bereits demonstriert [147-149]. Lässt sich der Abstand dieser Wellen-

pakete so einstellen, dass die Frequenz einer Schwingungsmode dazu resonant ist und damit eine Gerüstschwingung gezielt angeregt wird, könnte dadurch der Reaktionspfad bestimmt werden.

Aufgrund der umfangreichen Voruntersuchungen und der klaren Zuordnung der Wellenpaketsdynamik zu den molekularen Vorgängen würde sich BP(OH)₂ für ein entsprechendes Experiment anbieten. Es könnte dazu ein Anrege-Abfrage-Experiment verwendet werden, bei dem die Anregung mit geeignet geformten UV-Impulsen erfolgt. Die experimentelle Machbarkeit solcher Impulse wurde in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 3.4 bereits demonstriert.

9 Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Im Zentrum der vorliegenden Arbeit steht die ultraschnelle Dynamik intramolekularer Proton- und Elektrontransfer-Prozesse in Molekülen. Es wurden der Protontransfer (PT) an einer Reihe großer Moleküle in Lösung sowie der Elektrontransfer in Pyrenderivaten experimentell untersucht. Dabei handelt es sich um Modellsysteme, die fundamentale Prozesse in der Biologie und Chemie abbilden. Aufgrund der geringen Massen der beteiligten Ladungsträger laufen diese Prozesse extrem schnell ab und erfordern Experimente mit höchster Zeitauflösung.

In der vorliegenden Arbeit wurde transiente Anrege/Abfragespektroskopie mit einer Zeitauflösung von 30 fs und spektraler Abstimmung sowohl des Anregeimpulses im ultravioletten (UV) als auch des Abfrageimpulses im sichtbaren Spektralbereich eingesetzt. Die Abstimmbarkeit im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich von 480 nm bis 760 nm und die Kürze der Impulse wird durch die Verwendung von nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärkern erreicht, die zur Erzeugung nahinfraroter kurzer Impulse teilweise mit einer zweiten Weißlichtstufe betrieben wurden. Ergänzend erfolgte die Abfrage auch mit Weißlicht. Zur Erzeugung von UV-Impulsen, die der Anregung der im ultravioletten Spektralbereich absorbierenden Proben dienen, wurden die sichtbaren Impulse frequenzverdoppelt.

Mit diesen experimentellen Methoden wurde der Einfluss des Kopplungsmatrixelementes bei Elektrontransferprozessen an Pyrenderivaten studiert, die sich lediglich durch die Position von Estersubstituenten unterscheiden. Trotz identischer Absorptionsspektren und der großen strukturellen Ähnlichkeit sind erhebliche Unterschiede in der beobachteten Dynamik festzustellen. Für zwei der drei untersuchten Derivate lassen sich neben einer initialen Relaxation vom angeregten S_2 - in den S_1 -Zustand auf der 100 fs-Zeitskala Ladungstransfer-Dynamiken von einigen 100 fs sowie Schwingungsumverteilungsprozesse innerhalb von 3 ps beobachten. Beim dritten Molekül bleibt eine solche Ladungstransferdynamik komplett aus. Die Ergebnisse zeigen, dass kleine Änderungen an den Substituenten zu drastischen Änderungen der relevanten Donor- und Akzeptororbitale und damit deren elektronischer Kopplung führen können. Ab initio-Rechnungen der Molekülorbitale bestätigen das durch die Messungen erhaltene Bild. Der Elektrontransfer-Prozess ändert also abhängig von der Topologie des Akzeptororbitals seinen Charakter von einem ultraschnellen adiabatischen zu einem langsamen, nicht-adiabatischen Prozess.

Der intramolekulare Protontransfer im elektronisch angeregten Zustand (ESIPT) wurde in der vorliegenden Arbeit an einer Reihe ausgesuchter Systeme untersucht. ESIPT-Moleküle stellen hervorragende Modellsysteme dar, um Wasserstoffdynamik als ein wichtiges Gebiet in der

Biologie und Chemie sowie die assoziierte Wellenpaketsdynamik zu untersuchen. Ziel war zunächst, die für 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazol (HBT) postulierten Modelle und Sichtweisen experimentell zu verifizieren und herauszufinden, inwieweit sie sich auf andere ESIPT-Moleküle übertragen lassen, also universellen Charakter haben.

Alle untersuchten Moleküle zeigen einen verzögerten Anstieg der stimulierten Emission der keto-Form. Die Verzögerung variiert je nach Molekül zwischen 30 und 80 fs. Sie entspricht der Zeit, die das Wellenpaket benötigt, um nach Erzeugung im Franck-Condon-Gebiet der enol-Form auf der Potentialfläche in das Detektionsfenster im Bereich der keto-Emission zu gelangen. Diese Zeit lässt sich durch die Beteiligung von Molekülgerüstschwingungen am ESIPT begründen. Wäre allein die Bewegung des Protons der zeitbestimmende Faktor, würde man deutlich schnellere Dynamiken erwarten. Die Moden lassen sich bei allen untersuchten Systemen in Form einer ausgeprägten Wellenpaketsdynamik beobachten. Dabei treten praktisch ausschließlich planare Molekülschwingungen, die zu einer starken Änderung des Proton-Donor-Akzeptorabstandes im Chelating führen, auf. Die Verkürzung dieser Distanz durch molekulare Schwingungen spielt also eine wesentliche Rolle. Messungen an deuteriertem HBT zeigen, dass Gerüstschwingungen die wesentliche Rolle spielen, während sich das Proton selbst passiv verhält. Es wird adiabatisch vom Proton-Donor zum Akzeptor verschoben, wobei es sich stets in seinem lokalen Potentialminimum befindet.

Die Beobachtung dieser Eigenschaften ist überraschenderweise unabhängig von der Symmetrie des Reaktionszentrums und tritt für Systeme, bei denen ein Transfer vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom erfolgt, gleichermaßen auf wie bei einem Transfer zwischen zwei O-Atomen im Fall von Ortho-Hydroxybenzaldehyd (OHBA) und 1-Hydroxy-2-acetonaphthon (HAN). Auch eine Behinderung der molekularen Biegeschwingung im Fall von 10-Hydroxy-1-Phenanthridin (HP) durch Verbrückung mit einem zusätzlichen Aromaten ändert den Reaktionsablauf nicht und verschiebt lediglich die Schwingungen zu höheren Energien. Die Untersuchungen legen nahe, dass das vorgestellte Modell für hier nicht untersuchte ESIPT-Moleküle ebenfalls Gültigkeit besitzt, und die Bestimmung der Dynamik durch Kopplung an molekulare Gerüstmoden auch auf andere molekulare Prozesse übertragbar ist.

Für die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand durch interne Konversion konnte anhand gezielter Experimente an OHBA ein Modell aufgestellt werden. Es handelt sich um einen statistischen Prozess über eine Barriere, die durch eine vermiedene Kreuzung zwischen einem $\pi\pi^*$ - und einem $\pi\sigma^*$ -Zustandes entsteht. Eine nachfolgende konische Durchschneidung des $\pi\sigma^*$ -Zustandes mit dem Grundzustand gewährleistet einen effektiven Übergang in diesen. Die Höhe der Barriere ist stark von der genauen energetischen Lage der beiden Zustände abhängig. Da die Übergangsrate exponentiell von deren Höhe abhängt, lassen sich anhand dieses Modells die stark unterschiedlichen IC-Raten für verschiedene ESIPT-Moleküle erklären. Es wurde kein Zusammenhang zwischen dem ESIPT und dem IC gefunden. Es sind also zueinander orthogonale Koordinaten an diesen Prozessen beteiligt. Für den IC in OHBA kommen dafür symmetrische Streckschwingungen des Chelatinges in Frage.

Das hier dargestellte Modell für die interne Konversion könnte auch den IC in anderen Molekülen erklären, die eine schnellere Rückkonversion zeigen, als aufgrund der Energiedifferenz der elektronischen Zustände zu erwarten wäre.

Auch das Doppelprotontransfersystem [2,2'-Bipyridyl]-3,3'-diol (BP(OH)₂) lässt sich sehr gut durch das obige Modell des ESIPT beschreiben, obwohl es über zwei parallele Reaktionswege verfügt. Es wurde bei diesem erstmals der initiale Reaktionsschritt aufgelöst. Für die Bildung der monoketo- bzw. diketo-Form wurden Zeiten von 40 fs bzw. 60 fs bestimmt. Die unterschiedlichen Zeiten erfordern eine Beschreibung der Vorgänge beim PT im Wellenpaketsbild. Die assoziierte Wellenpaketsdynamik wurde ebenfalls nachgewiesen. Es treten zwei signifikante Schwingungsmoden auf, deren Stärke sich durch Variation des Reaktionsverzweigungsverhältnisses variieren lässt. Die Biegeschwingung bei 200 cm⁻¹ lässt sich damit eindeutig der Bildung der monoketo-Form zuordnen, während die Streckschwingung bei 300 cm⁻¹ für den Reaktionspfad zur diketo-Bildung charakteristisch ist. Die Verbindung des konzertierten H-Transfers mit der symmetrischen Streckschwingung lässt zudem den Schluss zu, dass beide Protonen tatsächlich gleichzeitig und gleichschnell ihre Position wechseln.

Ein Vergleich mit Raman- und IR-Messungen sowie ab initio-Rechnungen zeigt, dass die Biegeschwingung aus Symmetriegründen optisch nicht angeregt werden kann. Damit ist erstmals die Anregung von molekularen Schwingungen rein durch einen reaktiven Prozess nachgewiesen worden.

Für zukünftige Versuche, das Verhalten dieses Doppelprotontransfersystems durch geeignete optische Lichtimpulse zu kontrollieren und dadurch in den gewünschten Reaktionskanal zu treiben, wurden erstmals strukturierte UV-Impulse mit definiertem Abstand erzeugt. Der zugängliche Spektralbereich liegt dabei zwischen 290 nm und 370 nm. Erreicht wird dies durch Formen eines NOPA-Impulses im sichtbaren Spektralbereich, der mit einem geeignet gestreckten Impuls der Fundamentalen bei 775 nm gemischt wird. Die dem sichtbaren Lichtimpuls aufgeprägte Form bleibt dabei erhalten. Es wurden Doppelimpulse bei 340 nm mit unterschiedlichen zeitlichen Abständen der Einzelimpulse mit einer Länge von 30-40 fs und komplexere Mehrfachimpulse demonstriert.

9.2 Ausblick

Der Elektron- und Protontransfer sind ein sehr weites Forschungsgebiet mit einer unerschöpflichen Anzahl an Möglichkeiten. Im folgenden soll erläutert werden, inwieweit die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle und die für diese gewonnenen Erkenntnisse zur Beantwortung weiterer Fragen der Forschung eingesetzt werden können.

Bei den in Kapitel 4 vorgestellten Pyrenderivaten erfolgte der Elektrontransfer über eine Phenylbrücke zum Phenylester. Eine interessante Frage ergibt sich daraus, inwieweit eine solche Brücke das Zustandekommen und die Geschwindigkeit des Ladungstransfers beeinflusst.

Diese Fragestellung ist für das Verständnis der Leitfähigkeit von Molekülen und den Elektrontransfer durch biologische Membranen, wie er beispielsweise bei der ATP-Erzeugung auftritt, von hoher Wichtigkeit. Für die Pyrenderivate ist die Möglichkeit der chemischen Modifikation der Brückenelemente zwischen dem Elektrondonor und -akzeptor bereits ausführlich demonstriert [175] und erste zeitaufgelöste Messungen bereits durchgeführt worden [252]. Eine systematische Untersuchung mit mehreren Phenylringen als Brückenglieder fehlt jedoch. Durch zeitaufgelöste Pump/Probe-Spektroskopie an solchen Molekülen lässt sich eine Aussage über die Geschwindigkeit des Transferprozesses und den zugrunde liegenden physikalischen Mechanismus treffen.

Auch für die ESIPT-Moleküle ergeben sich weitere Fragen, die Arbeiten sowohl auf experimentellem als auch auf theoretischem Gebiet erfordern. Für letztere Gruppe sei als Beispiel die Änderung der elektronischen Bindungen beim ESIPT herausgegriffen. Gemäß des PT-Modells ändern sich diese beim ESIPT perizyklisch im Chelatring. Eine Verifizierung dieser These lässt sich jedoch nur durch theoretische Berechnungen erreichen. Besonders geeignet dafür wäre das verbrückte ESIPT-Molekül Phenanthridin (HP). Bei diesem ändert sich nach dem ESIPT-Modell die zentrale Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen von einer Einfach- zu einer Doppelbindung. Aufgrund des steifen Molekülskeletts erwartet man, dass die Verkürzung der Proton-Donor-Akzeptor-Distanz, die den PT einleitet, bei diesem Molekül auch nach dem Übergang in die keto-Form erhalten bleibt. Berechnungen der Geometrie im angeregten Zustand könnten diese Aussage überprüfen und bei Bestätigung einen Beweis dafür ergeben, dass das Modellbild für die Umordnung der Elektronen beim ESIPT richtig ist.

In vielen Vorgängen der Natur erfolgt der Protontransfer in wässriger, d.h., protischer Umgebung. Für eine Anwendung von Molekülen in Speicherbauelemente dagegen ist eine Einbettung in eine feste Matrix, z.B. in Zeolite nötig. Für die hier verwendeten ESIPT-Moleküle als Modellsysteme wäre also eine Untersuchung auf kurzer Zeitskala in den oben angeführten Umgebungen von Interesse. Aus zurückliegenden Untersuchungen ist bekannt, dass die Umgebung des Moleküls starke Auswirkungen auf die vorliegende konformere Form haben kann. In protischen Lösungsmitteln liegt beispielsweise HBT in verschiedenen Rotameren vor [203]. Auch bei der Einbettung von HBT in Zeolite, wie sie in unserer Arbeitsgruppe untersucht wird, sind mehrere Konformere beteiligt [253]. Erste zeitaufgelöste Messungen haben bestätigt, dass sich auch das dynamische Verhalten in Abhängigkeit der Molekülumgebung deutlich ändern kann, so beispielsweise bei HAN [254] und BP(OH)₂ [243]. Das Zustandekommen des PT selbst ist aufgrund des möglichen Transfers zum Lösungsmittel in Frage gestellt und wurde bisher nicht detailliert mit der nötigen Zeitauflösung durchgeführt.

Um ein Analogon zum Protontransfer im Grundzustand und Säure-Base-Reaktionen zu erhalten, was als Modell für die in Kapitel 1 angesprochenen Phänomene dienen könnte, wäre eine Untersuchung der Rückrelaxation vom keto- in den enol-Grundzustand wünschenswert. Denkbar wäre dies durch ein Dreistrahlexperiment, bei dem das Molekül zunächst angeregt wird und in das keto-Minimum relaxiert. Von dort aus erfolgt stimulierte Emission in den

keto-Grundzustand durch einen zweiten Laserimpuls. Abgefragt wird mit einem ultravioletten Lichtimpuls die Absorption aus dem enol-Grundzustand. Abbildung 9.1 illustriert das Experiment an einer idealtypischen ESIPT-Potentialfläche.

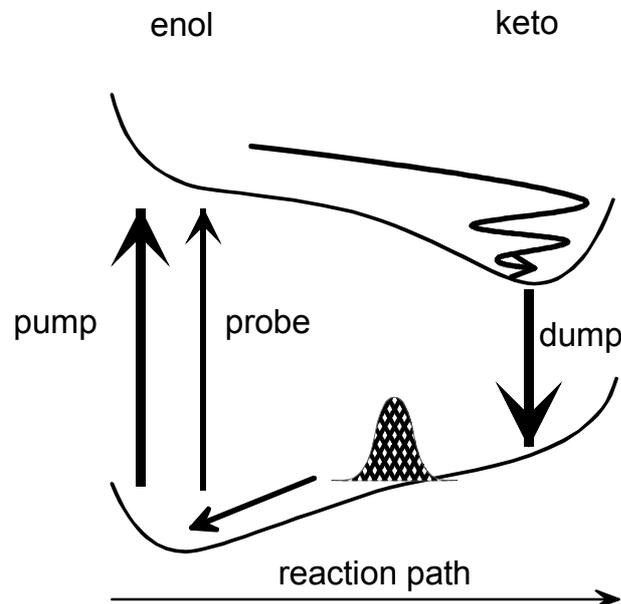


Abbildung 9.1: Experiment zur Abfrage des Grundzustandes bei ESIPT-Molekülen. Das Molekül wird mit einem UV-Impuls (pump) angeregt. Ein zweiter Lichtimpuls (dump) im sichtbaren Spektralbereich sorgt für stimulierte Emission des keto-Produktzustandes in den keto-Grundzustand. Von dort aus erfolgt eine Relaxation in den enol-Grundzustand, der durch einen zweiten, entsprechend verzögerten UV-Impuls (probe) abgefragt wird.

Ein besonders reizvolles Ziel der Femtochemie ist die kohärente Kontrolle von chemischen Reaktionen. Damit lassen sich zum einen die Ausbeuten eines chemischen Prozesses optimieren, zum anderen sollte bei der Existenz mehrerer möglicher Reaktionswege eine Selektion dieser Pfade durch geeignete Anreizeimpulse möglich werden. Dies ist insbesondere dann vorstellbar, wenn sich die Reaktionspfade in ihrer Wellenpaketsdynamik deutlich unterscheiden. Ein hervorragendes Molekül für die Auswahl des Reaktionspfades durch die optische Anregung stellt – wie schon in Kapitel 8.8 detailliert dargestellt – das in dieser Arbeit behandelte Doppelprotontransfersystem $\text{BP}(\text{OH})_2$ dar, das genau die angesprochenen Voraussetzungen erfüllt. Zur gezielten Anregung lassen sich die in dieser Arbeit vorgestellten geformten Impulszügen im ultravioletten Spektralbereich nutzen. Durch resonante Anregung einer Gerüstmode sollte das gewünschte Wellenpaket auf der S_1 -Fläche verstärkt werden können und das Molekül in den gewünschten Reaktionskanal getrieben werden. Erste Experimente, die den Einfluss der Anregung auf das Verhalten des Doppelprotontransfersystems $\text{BP}(\text{OH})_2$ belegen, sind mit gechirpten Lichtimpulsen bereits durchgeführt worden [255].

10 Anhang

10.1 Eigene Veröffentlichungen

Teile der in dieser Dissertationsschrift vorgestellten Ergebnisse sind bereits in den folgenden begutachteten Publikationen veröffentlicht:

- T. Fiebig, K. Stock, S. Lochbrunner, E. Riedle, *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001) 81.
- S. Lochbrunner, K. Stock, T. Fiebig, E. Pandurski, E. Riedle, in *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science*, A. Douhal and J. Santamaria, eds., World Scientific, New Jersey (2002) p. 328.
- K. Stock, T. Bizjak, S. Lochbrunner, *Chem. Phys. Lett.* 354 (2002) 409.
- S. Lochbrunner, K. Stock, V. de Waele, E. Riedle, in *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science*, A. Douhal and J. Santamaria, eds., World Scientific, New Jersey (2002) p. 202.
- S. Lochbrunner, K. Stock, E. Riedle, *J. Mol. Struct.*, im Druck.
- S. Lochbrunner, K. Stock, C. Schrieffer, E. Riedle, in *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science*, M. M. Martin and J. T. Hynes, eds., Elsevier B. V., Amsterdam (2004) p. 193.
- K. Stock, C. Schrieffer, S. Lochbrunner, E. Riedle, *Reaction path dependent coherent wavepacket dynamics in excited state intramolecular double proton transfer*, *Chem. Phys. Lett.* in Vorbereitung.
- M. Schmitt, K. Stock, S. Lochbrunner, *Ultrafast proton transfer of 1-Hydroxy-2-acetonaphthone: Comparison of Resonance Raman and Transient Absorption*, *Chem. Phys. Lett.* in Vorbereitung.
- K. Stock, C. Schrieffer, P. Baum, M. Opitz, S. Lochbrunner, E. Riedle, *Pulse shaping of tunable femtosecond pulses in the Ultraviolet*, *Opt. Lett.* in Vorbereitung.

10.2 Deuterierung von $\text{BP}(\text{OH})_2$

In Kapitel 6 wurden detaillierte Untersuchungen an deuteriertem HBT dargestellt. In diesem Rahmen wurde auch $\text{BP}(\text{OH})_2$ deuteriert. Dabei wurde allerdings aufgrund des aufwendigen Procedere auf eine Charakterisierung mit NMR-Methoden verzichtet. Es wurde lediglich eine Lösung von $\text{BP}(\text{OH})_2$ in Cyclohexan einige Stunden mit deuteriertem Wasser gerührt und anschließend die beiden Phasen voneinander getrennt. Ein solches Vorgehen ist bereits bei vielen Untersuchungen von deuterierten Molekülen angewandt worden [80]. Dass eine weitgehende Deuterierung erfolgt ist, lässt sich anhand von IR-Spektroskopie nachweisen (vgl. auch Kapitel 3.1). Der genaue Deuterierungsgrad wurde nicht bestimmt.

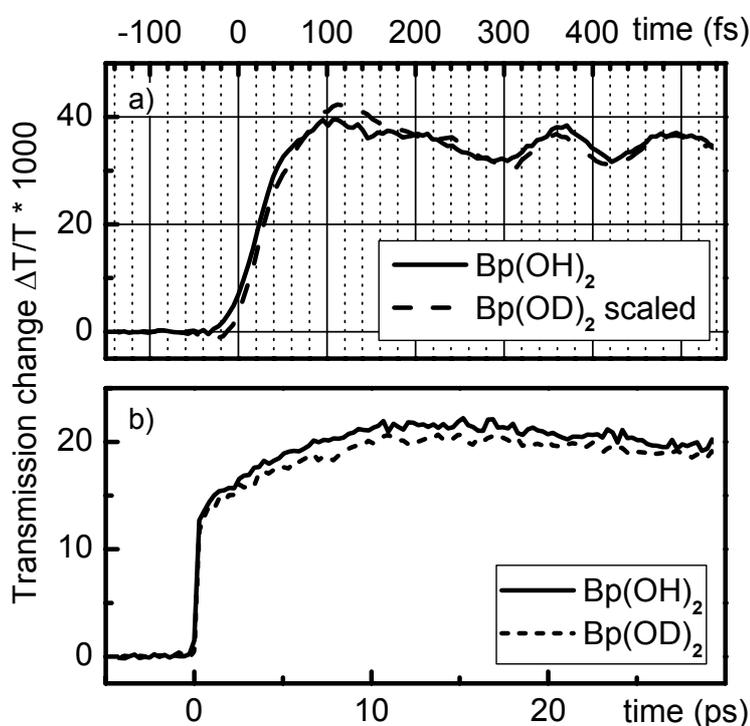


Abbildung 10.1: Vergleich des transienten Verhaltens von $\text{BP}(\text{OH})_2$ und $\text{BP}(\text{OD})_2$ bei Anregung mit 350 nm und Abfrage bei 505 nm (in der Nähe des Fluoreszenzmaximums) auf (a) kurzer und (b) längerer Zeitskala.

Abbildung 10.1 zeigt die Messergebnisse, die mit dieser Lösung erzielt wurden. Es lassen sich im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikanten Änderungen weder in der Verzögerungszeit für das Einsetzen der SE noch in der Wellenpaketsdynamik beobachten. Auch die Dynamik auf langer Zeitskala ändert sich nicht. Die in Kapitel 6 gezogenen Schlüsse über die passive Rolle des Protons beim Transferprozess lassen sich also auch auf den Doppelprotontransfer übertragen.

10.3 Charaktertafel für BP(OH)₂

Viele Moleküle lassen sich durch geeignete Symmetrioperationen in sich selbst abbilden und gehören somit einer bestimmten Punktgruppe an. Die Eigenschaften solcher Gruppen lassen sich in Form von Charaktertafeln für die Punktgruppe zusammenfassen. In ihnen wird insbesondere dargestellt, ob sich die Symmetrie des Moleküls bei Ausführen einer gewissen Operation erhalten bleibt (gerade Symmetrie) oder sich umkehrt (ungerade Symmetrie).

BP(OH)₂ als inversionssymmetrisches, planares Molekül gehört der Gruppe C_{2h} an, d.h., es besitzt eine zweizählige Rotationsachse, die senkrecht zur Molekülebene durch das Inversionszentrum geht, und ist symmetrisch zur Molekülebene. Die in der Charaktertafel (s. Tabelle 10.1) behandelten Operationen betreffen die Identität I, die Drehung um die C₂-Achse, die Inversion i des Moleküls und die Spiegelung an der Molekülebene σ_h. In der rechten Spalte sind die Translationen T_{x/y/z} und Rotationen R_{x/y/z} des Moleküls sowie die Polarisierbarkeiten α_{xx}, α_{yy}, α_{zz}, α_{xy}, α_{xz} und α_{yz} ihren Symmetrien zugeordnet.

| C _{2h} | I | C ₂ | i | σ _h | | |
|-----------------|---|----------------|----|----------------|---------------------------------|---|
| A _g | 1 | 1 | 1 | 1 | R _z | α _{xx} , α _{yy} , α _{zz} , α _{xy} |
| B _g | 1 | -1 | 1 | -1 | R _x , R _y | α _{xz} , α _{yz} |
| A _u | 1 | 1 | -1 | -1 | T _z | |
| B _u | 1 | -1 | -1 | 1 | T _x , T _y | |

Tabelle 10.1: Charaktertafel für die C_{2h}-Punktgruppe nach [249].

11 Literaturverzeichnis

- [1] C. J. Fecko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, P. L. Geissler, *Science* 301 (2003) 1698 und Referenzen darin.
- [2] http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/602/616516/Chapter_10.html.
- [3] M. Kasha, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 86 (1986) 2379.
- [4] E. Caldin, V. Gold, eds., *Proton-Transfer Reactions*, Chapman and Hall, London (1975).
- [5] A. U. Khan, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 80 (1983) 1767.
- [6] P. Barbara, M. Nicol, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10215.
- [7] I. A. Harrah, C. L. Renschler, *Nucl. Instr. Methods A* 41 (1985) 235.
- [8] R. W. Munn, *Chem. Britain* (1984) 517.
- [9] M. J. Paterson, M. A. Robb, L. Blancafort, A. D. DeBellis, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2912.
- [10] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811 (1985) 265.
- [11] K. Yoshihara, K. Tominaga, Y. Nagasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995) 696.
- [12] P. Baum, S. Lochbrunner, L. Gallmann, G. Steinmeyer, U. Keller, E. Riedle, *Appl. Phys. B* 74 [Suppl.] (2002) S219.
- [13] G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, *Opt. Lett.* 23 (1998) 1283.
- [14] A. Shirakawa, I. Sakane, M. Takasaka, T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2268.
- [15] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 5660.
- [16] V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, WILEY-VCH Verlag Berlin 2001.
- [17] A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, *Electron Transfer in Chemistry and Biology*, J. Wiley, Chichester (1998).

- [18] W. Zinth, P. Huppmann, T. Arlt, J. Wachtveitl, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 356 (1998) 465.
- [19] W. Zinth, T. Arlt, J. Wachtveitl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996) 1962.
- [20] W. Holzapfel, U. Finkle, W. Kaiser, D. Oesterhelt, H. Scheer, H. U. Stolz, W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* 160 (1989) 1.
- [21] W. Holzapfel, U. Finkle, W. Kaiser, D. Oesterhelt, H. Scheer, H. U. Stolz, W. Zinth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 87 (1990) 5168.
- [22] T. Arlt, S. Schmidt, W. Kaiser, C. Lauterwasser, M. Meyer, H. Scheer, W. Zinth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 90 (1993) 11757.
- [23] S. Schmidt, T. Arlt, P. Hamm, H. Huber, T. Nägele, J. Wachtveitl, M. Meyer, H. Scheer, W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 116.
- [24] E. Baigar, P. Gilch, W. Zinth, M. Stöckl, P. Härter, T. von Feilitzsch, M. E. Michel-Beyerle, *Chem. Phys. Lett.* 352 (2002) 176.
- [25] J. Wachtveitl, R. Huber, S. Spörlein, J. E. Moser, M. Grätzel, *J. Photoenerg.* 1 (1999) 153.
- [26] R. Huber, J. E. Moser, M. Grätzel, J. Wachtveitl, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 6494.
- [27] R. Huber, Dissertation, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik 2002.
- [28] T. Kobayashi, Y. Takagi, H. Kandori, K. Kemnitz, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* 180 (1991) 416.
- [29] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- [30] M. Maroncelli, J. MacInnis, G. R. Fleming, *Science* 243 (1989) 1674.
- [31] A. E. Johnson, N. E. Levinger, W. Jarzeba, R. E. Schlieff, D. A. V. Kliner, P. F. Barbara, *Chem. Phys.* 176 (1993) 555 und Referenzen darin.
- [32] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966.
- [33] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 15 (1964) 155.
- [34] J. Jortner, *Biochim. Biophys. Acta* 594 (1980) 193.
- [35] J. Hopfield, *Proc. 29th Int. Congr. Société Chimie Physique* 1976.

-
- [36] N. R. Kestner, J. Logan, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 2148.
- [37] S. Efrima, M. Bixon, *Chem. Phys.* 13 (1976) 447.
- [38] J. Ulstrup, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 4358.
- [39] M. Bixon, J. Jortner, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7349.
- [40] J. Jortner, M. Bixon (eds.), "Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules", *Adv. Chem. Phys.* 107 (1999) Part I & II.
- [41] M. D. Newton, *Chem. Rev.* 91 (1991) 767.
- [42] L. Landau, *Phys. Z. Sowjet.* 2 (1932) 46.
- [43] C. Zener, *Proc. R. Soc. London A*137 (1932) 696.
- [44] H.H. Limbach, J. Manz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102 (1998) 289.
- [45] R. P. Bell, *Proc. R. Soc. London A* 139 (1933) 466.
- [46] R. P. Bell, *Proc. R. Soc. London A* 141 (1935) 241.
- [47] R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman and Hall, London 1980.
- [48] J. Bigeleisen, M. G. Mayer, *J. Chem. Phys.* 15 (1947) 261.
- [49] J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 675.
- [50] J. Braun, M. Schlabach, B. Wehrle, M. Köcher, E. Vogel, H. H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6593-6604.
- [51] J. Braun, R. Schwesinger, P. G. Williams, H. Morimoto, D. E. Wemmer, H. H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11101-11110.
- [52] S. Lochbrunner, *Habilitation, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik*, 2003.
- [53] A. Douhal, F. Lahmani, A. H. Zewail, *Chem. Phys.* 207 (1996) 477.
- [54] M. V. Basilevsky, M. V. Vener, *Russ. Chem. Rev.* 72 (2003) 1.
- [55] J. Wirz, *Bunsen-Magazin* 6/2003, 162.
- [56] A. Weller, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 1144.
- [57] A. Weller, *Naturwissenschaften* 42 (1955) 175.

- [58] T. Arthen-Engeland, T. Bultmann, N.P. Ernsting, M.A. Rodriguez, W. Thiel, *Chem. Phys.* 163 (1992) 43.
- [59] J. Jethwa, D. Ouw, K. Winkler, N. Hartmann, P. Vöhringer, *Z. Phys. Chem.* 214 (2000) 1367.
- [60] T. Elsaesser, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* 128 (1986) 231.
- [61] T. Elsaesser, B. Schmetzer, M. Lipp, R. J. Bäuerle, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 112.
- [62] F. V. R. Neuwahl, L. Bussotti, R. Righini, G. Buntinx, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1277.
- [63] S. R. Flom, P. F. Barbara, *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 488.
- [64] K. Ding, S. J. Courtney, A. J. Strandjord, S. Flom, D. Friedrich, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1184.
- [65] P. F. Barbara, P. K. Walsh, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 29.
- [66] F. Laermer, T. Elsaesser, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 119.
- [67] M. Wiechmann, H. Port, F. Laermer, W. Frey, T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* 165 (1990) 28.
- [68] J. L. Herek, S. Pedersen, L. Bañares, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 9046.
- [69] C. Chudoba, E. Riedle, M. Pfeiffer, T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* 263 (1996) 622.
- [70] S. Lochbrunner, A. J. Wurzer, E. Riedle, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 10699.
- [71] S. Lochbrunner, A. J. Wurzer, E. Riedle, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 10580.
- [72] M. Rini, A. Kummrow, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *Faraday Discuss.* 122 (2002) 27.
- [73] K. Stock, T. Bizjak, S. Lochbrunner, *Chem. Phys. Lett.* 354 (2002) 409.
- [74] S. Lochbrunner, K. Stock, V. de Waele, E. Riedle, in *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science*, A. Douhal and J. Santamaria, eds., World Scientific, New Jersey (2002) p. 202.
- [75] S. Ameer-Beg, S. M. Ormson, R. G. Brown, P. Matousek, M. Towrie, E. T. J. Nibbering, P. Fogg, F. V. R. Neuwahl, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 3709.

- [76] T. Sekikawa, T. Kobayashi, T. Inabe, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 644.
- [77] T. Kobayashi, T. Sekikawa, T. Inabe, *J. Lumin.* 508 (1997) 72.
- [78] S. Mitra, N. Tamai, *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 391.
- [79] S. J. Strickler, R. A. Berg, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 814.
- [80] W. Frey, F. Laermer, T. Elsaesser, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10391.
- [81] B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 175 (1980) 14.
- [82] L. M. Cheung, K. R. Sundberg, K. Ruedenberg, *Int. J. Quantum Chem.* 1103 (1979) 16.
- [83] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd edition, Oxford University Press 1997.
- [84] A. Douhal, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien, F. Amat-Guerri, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 12198.
- [85] M. A. Ríos, M. C. Ríos, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 12456.
- [86] M. A. Ríos, M. C. Ríos, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1560.
- [87] M. Pfeiffer, A. Lau, K. Lenz, T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* 268 (1997) 258.
- [88] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer, 3. Auflage (1992).
- [89] R. M. Bowman, M. Dantus, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* 161 (1989) 297.
- [90] T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser, G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 3753.
- [91] T. S. Rose, M. J. Rosker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 7415.
- [92] M. J. Rosker, T. S. Rose, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* 146 (1988) 175.
- [93] S. Takeuchi, T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 430.
- [94] N.P. Ernsting, S.A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, V. Farztdinov, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 3443.
- [95] A. J. Wurzer, S. Lochbrunner, E. Riedle, *Appl. Phys. B* 71 (2000) 405.
- [96] A. J. Wurzer, Dissertation, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik 2000.

- [97] R. de Vivie-Riedle, V. De Waele, L. Kurtz, E. Riedle, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 10591.
- [98] V. Guallar, V. S. Batista, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 9922.
- [99] V. Guallar, V. S. Batista, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9510.
- [100] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys.* 184 (1994) 115.
- [101] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* 300 (1999) 533.
- [102] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3065.
- [103] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4494.
- [104] U. Schmidhammer, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München 2001.
- [105] H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie*, ISBN 2-527-28759-0, VCH-Verlag Weinheim (1996).
- [106] R. R. Ernst, *Rev. Sci. Instrum.* 37 (1966) 93.
- [107] C. Schrieffer, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München 2003.
- [108] T. Wilhelm, Dissertation, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik 1998.
- [109] T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, *Optics Letters* 22 (1997) 1494.
- [110] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, *Appl. Phys. B* 71 (2000) 457.
- [111] J. Piel, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München 1998.
- [112] G. M. Gale, M. Cavallari, F. Hache, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998) 702.
- [113] R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 592.
- [114] R. R. Alfano, ed., *The Supercontinuum Laser Source*, ISBN: 0-387-96946-2, Springer-Verlag, New York (1989).
- [115] R. L. Fork, O. E. Martinez, J. P. Gordon, *Opt. Lett.* 9 (1984) 150.
- [116] S. Lochbrunner, T. Wilhelm, J. Piel, S. Spörlein, E. Riedle, in *OSA Trends in Optics and Photonic Series*, Vol. 26, Advanced Solid State Lasers ('99), M. M. Fejer, H. Injeyan, and U. Keller, eds. (OSA, Washington, USA) (1999) 366.

-
- [117] J. Piel, M. Beutter, E. Riedle, *Opt. Lett.* 25 (2000) 180.
- [118] M. Beutter, Dissertation, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik 2001.
- [119] P. Baum, S. Lochbrunner, J. Piel, E. Riedle, *Opt. Lett.* 28 (2003) 185.
- [120] J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Academic Press 1996.
- [121] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Opt. Commun.* 194 (2001) 443.
- [122] M. Seel, E. Wildermuth, W. Zinth, *Meas. Sci. Technol.* 8 (1997) 449.
- [123] H. Satzger, S. Spörlein, C. Root, J. Wachtveitl, W. Zinth, P. Gilch, *Chem. Phys. Lett.* 372 (2003) 216.
- [124] A. V. Smith, "SNLO nonlinear optics code", 20 ed. Albuquerque, NM 87185-1423: Sandia National Laboratories (2000).
- [125] S. Lochbrunner, P. Huppmann, E. Riedle, *Opt. Commun.* 184 (2000) 321.
- [126] D. T. Reid, M. Padgett, C. McGowan, W. E. Sleat, W. Sibbett, *Opt. Lett.* 22 (1997) 233.
- [127] J. K. Ranka, A. L. Gaeta, A. Baltuska, M. S. Pshenichnikov, D. A. Wiersma, *Opt. Lett.* 22 (1997) 1344.
- [128] T. Feurer, A. Glass, R. Sauerbrey, *Appl. Phys. B* 65 (1997) 295.
- [129] D. T. Reid, W. Sibbett, *Engineering & Laboratory Notes* 9 (1998) 8138.
- [130] W. Rudolph, M. Sheik-Bahae, A. Bernstein, L. F. Lester, *Opt. Lett.* 22 (1997) 313.
- [131] Y. Takagi, *Appl. Opt.* 33 (1994) 6328.
- [132] J. I. Dadap, G. B. Focht, D. H. Reitze, M. C. Downer, *Opt. Lett.* 16 (1991) 499.
- [133] A. Reuther, A. Laubereau, D. Nikogosyan, *Opt. Commun.* 141 (1997) 180.
- [134] C. Clark, P. Dean, P. Harns, *Proc. Roy. Soc. London A* 277 (1964) 312.
- [135] H. Armon, J. Sellschop, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 3289.
- [136] R. Roberts, W. Walker, *Phys. Rev.* 161 (1967) 730.
- [137] <http://www.almazoptics.com/CsI.htm>.
- [138] L. S. Pan, D. R. Kania, P. Pianetta, O. L. Landen, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 623.

- [139] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 290.
- [140] B. E. Williams, J. T. Glass, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 373.
- [141] L. S. Pan, D. R. Kania, S. Han, J. W. Ager III, M. Landstrass, O. L. Landen, P. Pianetta, *Science* 255 (1992) 830.
- [142] E. Monroy, F. Omnès, F. Calle, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) R33.
- [143] T. Hattori, Y. Kawashima, M. Daikoku, H. Inouye, H. Nakatsuka, *Jap. J. Appl. Phys. Part 1*, 39(8) (2000) 4793.
- [144] R. de Vivie-Riedle, L. Kurtz, A. Hofmann, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 525.
- [145] R. de Vivie-Riedle, L. Kurtz, A. Hofmann, K. Sundermann, *J. Inf. Recording* 25 (2000) 175.
- [146] V. S. Batista, P Brumer, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 143201.
- [147] N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romero-Rochin, J. A: Cina, G. R. Fleming, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1487.
- [148] N. F. Scherer, A. J. Ruggiero, M. Du, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 856.
- [149] W. P. de Boeij, M. S. Pshenichnikov, D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* 238 (1995) 1.
- [150] C. W. Hillegas, J. X. Tull, D. Goswami, D. Strickland, W. S. Warren, *Opt. Lett.* 19 (1994) 737.
- [151] H.-S. Tan, E. Schreiber, W. S. Warren, *Opt. Lett.* 27 (2002) 439.
- [152] P. Tournois, *Opt. Commun.* 140 (1997) 245.
- [153] F. Verluise, V. Laude, Z. Cheng, C. Spielmann, P. Tournois, *Opt. Lett.* 25 (2000) 575.
- [154] A. M. Weiner, *Prog. Quantum Electron.* 19 (1995) 161.
- [155] A. M. Weiner, *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000) 1929.
- [156] D. Zeidler, T. Hornung, D. Proch, M. Motzkus, *Appl. Phys. B* 70 (2000) 125.
- [157] T. Brixner, A. Oehrlin, M. Strehle, G. Gerber, *Appl. Phys. B* 70 (2000) 119.

-
- [158] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* 282 (1998) 919.
- [159] M. Hacker, T. Feurer, R. Sauerbrey, T. Lucza, G. Szabo, *J. Opt. Soc. Am. B* 18 (2001) 866.
- [160] I. Z. Kozma, P. Baum, S. Lochbrunner, E. Riedle, *Opt. Express* 11 (2003) 3110.
- [161] S. Spörlein, Dissertation, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik 2000.
- [162] M. J. Frisch et al., *Gaussian 98*, Revision A.7.
- [163] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [164] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [165] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [166] T. Fiebig, K. Stock, S. Lochbrunner, E. Riedle, *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001) 81.
- [167] S. Lochbrunner, K. Stock, T. Fiebig, E. Pandurski, E. Riedle, in *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science*, A. Douhal and J. Santamaria, eds., World Scientific, New Jersey (2002) p. 328.
- [168] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* 92 (1992) 435.
- [169] Y. V. Il'ichev, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 5670.
- [170] N. Mataga, H. Miyasaka in [40], Bd. 2, 431.
- [171] D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. N. Betts, B. E. Bowler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7915.
- [172] A. Aviram, M. Ratner (Eds.), *Molecular Electronics: Science and Technology*, New York Academy of Sciences, New York, 1998.
- [173] M. Beinhoff, W. Weigel, M. Jurczok, W. Rettig, C. Modrakowski, I. Brüdgam, H. Hartl, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* 20 (2001) 3819.
- [174] J. Daub, R. Engl, J. Kurzawa, S. E. Miller, S. Schneider, A. Stockmann, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 5655.
- [175] T. Fiebig, Dissertation, Cuvillier Verlag Göttingen 1996.

- [176] M. Raytchev, E. Pandurski, I. Buchvarov, C. Modrakowski, T. Fiebig, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4592.
- [177] H. E. Lessing, A. von Jena, *Chem. Phys. Lett.* 42 (1976) 213.
- [178] F. V. R. Neuwahl, P. Foggi, *Laser Chem.* 19 (1999) 375.
- [179] P. Foggi, L. Pettini, I. Sànta, R. Righini, S. Califano, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7439.
- [180] W. Fuß, K.-L. Kompa, S. Lochbrunner, A. M. Müller, T. Schikarski, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Chem. Phys.* 232 (1998) 161.
- [181] M. Schmitt, S. Lochbrunner, J. P. Shaffer, J. J. Larsen, M. Z. Zgierski, A. Stolow, *J. Chem. Phys.* (2001) 1206.
- [182] MOPAC 6.0: QCPE program #455.
- [183] T. Fiebig, W. Kühnle, H. Staerk, *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 7.
- [184] S. J. Rosenthal, X. Xie, M. Du, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 4715.
- [185] W. Rettig, *Top. Curr. Chem.* 169 (1994) 253.
- [186] M. Maus, W. Rettig, G. Jonusauskas, R. Lapouyade, C. Rulliere, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7393.
- [187] T. v. d. Haar, A. Hebecker, Y. Il'ichev, Y.-B. Jiang, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 114 (1995) 430.
- [188] P. F. Barbara, L. E. Brus, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5631.
- [189] W. T. Pollard, S.-Y. Lee, R. A. Mathies, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4012.
- [190] W. T. Pollard, R. A. Mathies, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 43 (1992) 497.
- [191] S. Ruhman, A. G. Joly, K. A. Nelson, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 6563.
- [192] O. K. Abou-Zied, R. Jimenez, E. H. Z. Thompson, D. P. Millar, F. E. Romesberg, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 3665.
- [193] S. M. Ormson, R. G. Brown, *Prog. React. Kinet.* 19 (1994) 45.
- [194] J. S. Stephan, K. H. Grellmann, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10066.
- [195] M. Itoh, Y. Fujiwara, *J. Am. Soc.* 107 (1985) 1561.

- [196] H. Wang, H. Zhang, O. K. Abou-Zied, C. Yu, F. E. Romesberg, M. Glasbeek, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 599.
- [197] P.-T. Chou, Y.-C. Chen, W.-S. Yu, Y.-H. Chou, C.-Y. Wei, Y.-M. Cheng, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 1731.
- [198] P. O. J. Scherer, A. Seilmeier, W. Kaiser, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 3948.
- [199] F. Laermer, T. Elsaesser, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* 156 (1989) 381.
- [200] H. Meislich, H. Nechamkin, J. Sharefkin, *Organische Chemie*, ISBN 0-07-092028-2, McGraw-Hill (1980).
- [201] P. Müller, *Glossary of Terms used in Physical Organic Chemistry*, <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/gtpoc/> (1994).
- [202] <http://www.mpq.mpg.de/lachem/conical/research.htm>.
- [203] G. J. Woolfe, M. Melzig, S. Schneider, F. Dörr, *Chem. Phys.* 77 (1983) 213.
- [204] T. Elsaesser, B. Schmetzer, *Chem. Phys. Lett.* 140 (1987) 293.
- [205] M. D. Cohen, S. Flavian, *J. Chem. Soc. B* 317 (1967) 321.
- [206] S. Arzhantsev, S. Takeuchi, T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000) 83.
- [207] A. Douhal, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien, *Chem. Phys.* 178 (1993) 493.
- [208] V. Schreiber, S. Melikova, K. Rutkowski, D. Shchepkin, A. Shurukhina, A. Koll, *J. Mol. Struct.* 381 (1996) 141.
- [209] A. V. Deshpande, A. Beidoun, A. Penzkofer, G. Wagenblast, *Chem. Phys.* 142 (1990) 123.
- [210] J. Stenger, D. Madsen, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, P. Hamm, T. Elsaesser, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 2929.
- [211] M. Gühr, M. Bargheer, N. Schwentner, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 085504.
- [212] M. Petković, O. Kühn, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 8458.
- [213] C. Su, J.-Y. Lin, R.-M. R. Hsieh, P.-Y. Cheng, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 11997.
- [214] D. Madsen, J. Stenger, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, P. Hamm, T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* 341 (2001) 56.

- [215] S. Lochbrunner, K. Stock, E. Riedle, J. Mol. Struct., im Druck.
- [216] M. Rini, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, Chem. Phys. Lett. 374 (2003) 13.
- [217] M. Mosquera, J. C. Penedo, M. C. R. Rodríguez, F. Rodríguez-Prieto, J. Phys. Chem. 100 (1996) 5398.
- [218] M. C. R. Rodríguez, M. Mosquera, F. Rodríguez-Prieto, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 10249.
- [219] G. Gamow, Zur Quantentheorie des Atomkerns, Z. Phys. 51 (1928) 204.
- [220] G. Gamow, Z. Phys. 52 (1928) 510.
- [221] S. Scheiner, Biochimica et Biophysica Acta 1458 (2000) 28.
- [222] M. Wiechmann, H. Port, W. Frey, F. Lärmer, T. Elsässer, J. Phys. Chem. 95 (1991) 1918.
- [223] T. Fournier, S. Pommeret, J.-C. Mialocq, A. Deflandre, R. Rozot, Chem. Phys. Lett. 325 (2000) 171.
- [224] J. Olmsted, J. Phys. Chem. 83 (1979) 2581.
- [225] T. Bizjak, Dissertation, LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Sektion Physik, in Vorbereitung.
- [226] W. Holzer, H. Gratz, T. Schmitt, A. Penzkofer, A. Costela, I. García-Moreno, R. Sastre, F. J. Duarte, Chem. Phys. 256 (2000) 125.
- [227] S. Nagaoka, U. Nagashima, Chem. Phys. 136 (1989) 153.
- [228] N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, California, 1991, 2nd ed., pp. 176-180.
- [229] S. Lochbrunner, T. Schultz, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, A. Stolow, J. Chem. Phys. 114 (2001) 2519.
- [230] C. Chudoba, S. Lutgen, T. Jentsch, E. Riedle, M. Woerner, T. Elsaesser, Chem. Phys. Lett. 240 (1995) 35.
- [231] M. J. Bearpark, F. Bernardi, S. Clifford, M. Olivucci, M. A. Robb, B. R. Smith, T. Vreven, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 169.

-
- [232] C. A. Taylor, M. A. El-Bayoumi, M. Kasha, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 63 (1969) 253.
- [233] R. M. Macfarlane, S. Völker, Chem. Phys. Lett. 69 (1980) 151.
- [234] H. Bulska, Chem. Phys. Lett. 98 (1983) 398.
- [235] A. L. Sobolewski, L. Adamowicz, Chem. Phys. Lett. 252 (1996) 33.
- [236] P. Borowicz, A. Grabowska, R. Wortmann, W. Liptay, J. Lumin. 52 (1992) 265.
- [237] R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz, A. Grabowska, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9724.
- [238] V. Barone, C. Adamo, Chem. Phys. Lett. 241 (1995) 1.
- [239] H. Zhang, P. van der Meulen, M. Glasbeek, Chem. Phys. Lett. 253 (1996) 97.
- [240] F. V. R. Neuwahl, P. Foggi, R. G. Brown, Chem. Phys. Lett. 319 (2000) 157.
- [241] P. Toebe, H. Zhang, and M. Glasbeek, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 3651.
- [242] D. Marks, P. Proposito, H. Zhang, M. Glasbeek, Chem. Phys. Lett. 289 (1998) 535.
- [243] D. Marks, H. Zhang, M. Glasbeek, P. Borowicz, A. Grabowska, Chem. Phys. Lett. 275 (1997) 370.
- [244] A. P. Scott, L. Radom, J. Phys. Chem. 100 (1996) 16502.
- [245] N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, V. Farztdinov, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 3443.
- [246] J. Weiß, V. May, N. P. Ernsting, V. Farztdinov, A. Mühlfordt, Chem. Phys. Lett. 346 (2001) 503.
- [247] P. Borowicz, O. Faurskov-Nielsen, D. H. Christensen, L. Adamowicz, A. Les, J. Waluk, Spectrochim. Act. Part A 54 (1998) 1291.
- [248] A. Mordzinski, K. Kownacki, A. Les, N. A. Oyler, L. Adamowicz, F. W. Langkilde, R. Wilbrandt, J. Phys. Chem. 98 (1994) 5212.
- [249] J. M. Hollas, Modern Spectroscopy, 3rd edition, ISBN 0-471-96523-5, J. Wiley, Chichester (1996).
- [250] T. Elsaesser, W. Kaiser, Annu. Rev. Phys. Chem. 42 (1991) 83.

- [251] S. L. Schultz, J. Qian, J. M. Jean, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 1000.
- [252] E. Pandurski, T. Fiebig, *Chem. Phys. Lett.* 357 (2002) 272.
- [253] S. Mintova, V. de Waele, U. Schmidhammer, E. Riedle, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1611.
- [254] J. A. Organero, I. García-Ochoa, M. Moreno, J. M. Lluch, L. Santos, A. Douhal, *Chem. Phys. Lett.* 328 (2000) 83.
- [255] O. M. Sarkisov, A. N. Petrukhin, F. E. Gostev, A. A. Titov, *Quant. Electr.* 31 (2001) 483.
- [256] S. Takeuchi, T. Tahara, in *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science*, M. M. Martin and J. T. Hynes, eds., Elsevier B. V., Amsterdam (2004) p. 295.
- [257] S. Lochbrunner, K. Stock, C. Schrieffer, E. Riedle, in *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science*, M. M. Martin and J. T. Hynes, eds., Elsevier B. V., Amsterdam (2004) p. 193.

12 Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich mich bei allen Leuten bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Riedle für die freundliche Aufnahme in seine Gruppe, die Möglichkeit, in professioneller Umgebung und gut ausgestatteten Labor zu arbeiten, sowie die engagierte Betreuung. Durch viele gute Ideen, seinen großen Erfahrungsschatz auf dem Gebiet der Molekülphysik und lehrreiche Diskussionen, in denen nicht nur Weisheiten der Physik besprochen wurden, hat er die Arbeit enorm bereichert und zur Erweiterung meines Horizonts beigetragen.

Prof. Zinth für die Überlassung der Nutzung des Labors Z23, in dem die überwiegende Teil der Messungen stattgefunden hat, sowie zahlreicher anderer „Infrastruktur“.

PD Dr. Stefan Lochbrunner, der „Mann für alle Fälle“: Sei es im Labor, bei der Interpretation von Messdaten oder zum Korrekturlesen von Veröffentlichungen und dieser Arbeit, zu jeder Zeit durfte ich ohne Murren seine knappe Zeit mit kniffligen Fragen strapazieren. Und das beste ist: er hatte aufgrund seines tiefgehenden physikalischen Wissens und seiner Erfahrung auch fast immer eine hilfreiche Antwort parat!

Meinem Diplomanden **Christian Schriever** für das hohe Engagement bei den Deuterierungs- und Pulsformexperimenten sowie seinen großen Erfahrungsschatz mit Povray, der zur Erstellung der Molekülbilder sehr wertvoll war, und jede Form von C- oder Labview-Programmierung.

Dr. Matthias Beutter und **Johannes Piel**, die mich zu Anfang der Doktorarbeit sehr gut in die Laborarbeit und die NOPAs einwiesen und keine Fragen offen ließen.

Dr. Vincent de Waele für die Einführung in Theorie zur Berechnung der Eigenmoden und die Anwendung der dafür nötigen Programme.

Dr. Torsten Fiebig für die Überlassung interessanter Proben sowie die gemeinsame Interpretation der Kurven, bei der ich viel von seinem tiefgehenden Wissen über Elektrontransfer profitieren konnte.

Prof. Langhals für die unbürokratische Synthese und Zusendung interessanter Proben sowie Diskussionen zum Thema Protontransfer.

Dr. Armin Ofial vom Institut für Organische Chemie der LMU (Lehrstuhl Mayr) für die Unterstützung und den Erfahrungsaustausch zum Thema Deuterierung sowie die dazugehörige NMR-Charakterisierung.

Peter Baum, Tanja Bizjak, Ida Koszma, Uli Schmidhammer aus unserer Arbeitsgruppe für die Hilfe bei verschiedenen Messungen zum Thema UV-Impulsformung, Protontransfer und Breitbanddetektion.

Helmut Satzger und **Christopher Root** für die Überlassung ihrer Anlage und Unterstützung zur Aufnahme und Auswertung von transienten Spektren.

Der Werkstattcrew mit **Rudi Schwarz, Alfons Stork** und **Christian Hausmann**, die jeden noch so ausgefallenen und unpräzise beschriebenen Mechanikwunsch fachgerecht und schnell umsetzten, bei allen außerplanmäßig aufgetretenen Arbeiten sofort zur Stelle waren und immer wieder für Aufmunterung sorgten.

Harald Hoppe für seine präzisen Optikarbeiten, die für unsere Experimente unerlässlich waren.

Meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe für das gute Klima. Insbesondere möchte ich dabei **Martin Zissler, Uli Schmidhammer, Patrizia Krok** und **Dr. Matthias Beutter** erwähnen, die mit mir das Büro teilten.

Allen anderen aktuellen und ehemaligen Institutskollegen von den Nachbarlehrstühlen Zinth und Tavan für die gute Atmosphäre und zahlreiche Tee- und Mensagespräche auch abseits der Physik.

Meinen **Eltern** und meinem Bruder **Dr. Konrad Stock** für die Unterstützung in allen Lebensbereichen abseits der Physik und viele gute Ratschläge.

Lebenslauf

Name: Kai Uwe Stock
Geburtsdatum: 3. 3. 1976
Geburtsort: München
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig
Eltern: Andreas Stock, Dipl. Kfm.
Renate Stock, geb. Hengelhaupt, Apothekerin

Schulbildung:

1982 - 1986 Martin-Kneidl-Schule in Grünwald
1986 - 1987 Albert-Einstein-Gymnasium München
1987 - 1992 Gymnasium Unterhaching
1992 - 1994 Albert-Einstein-Gymnasium München
1994 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium:

11/1994 - 12/1999 Allgemeine Physik mit Nebenfach Mathematik an der Technischen Universität München, Diplom
12/1998 - 12/1999 Diplomarbeit in einer Kooperation der Lehrstühle Prof. G. Abstreiter (TU München) und Prof. J. Feldmann (LMU München): *Optische Verstärkung und Rekombinationsdynamik in selbstorganisierten InGaAs-Quantenpunkten*
Seit 1.4.2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik in der Gruppe von Prof. E. Riedle