

---

Twisted Intramolecular Charge-Transfer in  
den Modellsystemen  
4-(Diisopropylamino)benzonitril und  
einem neuartigen Hemithioindigoderivat

Florian Trommer

---



München 2017



---

Twisted Intramolecular Charge-Transfer in  
den Modellsystemen  
4-(Diisopropylamino)benzonnitril und  
einem neuartigen Hemithioindigoderivat

Florian Trommer

---

Dissertation

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

vorgelegt von  
Florian Trommer  
aus Dachau.

München, den 14. Juni 2017

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth

Zweitgutachter: PD Dr. Markus Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 2017



## Kurzfassung

Der Ladungstransfer zwischen unterschiedlichen Molekülen (intermolekular) oder innerhalb eines einzelnen Moleküls (intramolekular) ist einer der am häufigsten auftretenden photochemischen Prozesse. Er spielt z. B. eine große Rolle bei der Energiewandlung im Reaktionszentrum der Pflanzen, oder beim Design neuer Moleküle für zukünftige molekulare Maschinen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den direkten (ultraschnelle Röntgenbeugung) sowie indirekten (Fluoreszenzspektroskopie) Methoden zur Untersuchung der molekularen Struktur und der Stabilisierung des intramolekularen Ladungstransfers. Dabei wird das Modell des Twisted intramolecular charge transfer (TICT) verfolgt.

Im ersten Teil der Arbeit wird dazu ein zeitaufgelöstes Röntgenbeugungsexperiment erläutert, welches im Zuge der Arbeit aufgebaut wurde. Es liefert zuverlässig bei einer Wiederholungsrate von 10 Hz femtosekunden Röntgenimpulse mit ca.  $3 \cdot 10^{10}$  Photonen pro Sterad. Erste Testmessungen an 4-(Diisopropylamino)benzotrinitril (DIABN), das als Modellsystem für den TICT-Zustand gilt, zeigten die grundsätzliche Eignung des Aufbaus, die Dynamik eines Bragg-Reflexes mit einem Rauschen von unter 0,2% bei einer Zeitauflösung von wenigen Pikosekunden zu bestimmen.

Der zweite Teil widmet sich einem neu entwickelten Hemithioindigo (HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me) Photoschalter, welcher durch geeignete Substitutionen einen verdrillten Grundzustand besitzt. Durch temperaturabhängige stationäre Messungen der Emission in unterschiedlichen Lösungsmittel konnten erste Hinweise auf einen TICT-Zustand gefunden werden, welche durch zeitaufgelöste Messungen komplettiert wurden. Ein Vergleich mit charakteristischen Merkmalen von TICT-Zuständen in DMABN bzw. DIABN lässt eine eindeutige Identifizierung des neuen Reaktionspfades im HTI zu.

Es zeigt sich, dass damit dem bisher bekannten Schaltverhalten von HTI ein weiterer steuerbarer Reaktionskanal hinzugefügt wird. Somit kann durch die Wahl des Lösungsmittels, entweder eine Rotation um die zentrale Doppelbindung, welche zur Isomerisation führt, oder eine Drehung um die anschließende Einfachbindung, mit Bevölkung des TICT-Zustands, nach Anregung mit sichtbarem Licht ausgelöst werden. Beim Einbringen in ein unpolares Lösungsmittel wie Cyclohexan wird an diesem Molekül die bis heute höchste für ein HTI gefundene Isomerisationsquantenausbeute von 56% erreicht. Die Isomerisation findet innerhalb von 1,8 ps statt. In einer stark polaren Umgebung wie DMSO ist die Isomerisation fast vollständig unterdrückt und das Molekül wählt zu 90% den Pfad über die Drehung um die Einfachbindung zurück zum ursprünglichen Grundzustand. Damit ergibt sich eine beispiellose Kontrolle der intramolekularen Drehbewegung in diesen Photoschaltern. Das Derivat ist aufgrund seines ausgeprägten TICT-Zustands auch ein möglicher Kandidat für Messungen in einem zukünftigen zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperiment.

## Abstract

Charge transfer (CT), either taking place across different molecules (intermolecular) or inside one particular molecule (intramolecular), is among the most frequent photochemical processes. It plays a role in the harvesting of energy in the photosynthetic reaction center of plants or in the design of new compounds for future molecular machines.

In this thesis the structure and stabilisation of intramolecular charge transfer (ICT) states is investigated by direct as well as indirect experimental methods. This being ultrafast X-ray diffraction experiments on the one hand and time-resolved and stationary emission spectroscopy on the other hand. The assumed model is the twisted intramolecular charge transfer (TICT).

In the first part of this thesis a time-resolved X-ray diffraction (XRD) setup is introduced, which was assembled in the course of this project. This experiment runs with a repetition rate of 10 Hz and provides up to  $3 \cdot 10^{10}$  photons per steradians. First ultrafast experiments on 4-(diisopropylamino)benzonitrile (DIABN) confirm the suitability of the setup for the investigation of the inherent TICT-state. The dynamic of a single Bragg-peak is recorded with a signal-to-noise ratio of under 0,2 % on the picosecond timescale.

The second part of the thesis is dedicated to a newly developed hemithioindigo photoswitch (HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me). Its groundstate exhibits a substantial pretwist due to deliberate substitutions at the ortho positions of the silben fragment.

The temperature dependent stationary emission experiments gave the first indications of a TICT-state. This was further investigated by time-resolved emission spectroscopy. Because of the similarities of the results with already known characteristic properties of TICT-states in DMABN and DIABN a definite identification of the underlying process was possible.

The new HTI derivative shows, beside its previously known photoinduced isomerisation, a second distinctly addressable reaction-channel. Therefore, by changing the polarity of the surrounding the axis of rotation may be determined. In the nonpolar solvent cyclohexane the rotation around the central double bond is chosen and the molecule undergoes isomerisation in 1,8 ps with a quantum yield of 56 %. This is to date the highest isomerisation quantum yield reported in HTIs. In a polar solvent like DMSO rotation around the single bond dominates the deexcitation pathway by up to 90 % and isomerisation is strongly prohibited. This new compound could be, due to its pronounced TICT-state, a possible future candidate for time-resolved XRD experiments.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Absorption und Emission von Molekülen . . . . .	5
2.1.1. Absorption . . . . .	5
2.1.2. Fluoreszenz . . . . .	7
2.2. Raten der photochemischen Prozesse . . . . .	9
2.3. Lösungsmittelleffekte . . . . .	11
2.3.1. Polarität . . . . .	12
2.3.2. Viskosität . . . . .	20
2.4. Röntgenbeugung . . . . .	21
<b>3. Methoden</b>	<b>25</b>
3.1. Röntgenexperiment . . . . .	25
3.1.1. Lasersystem . . . . .	26
3.1.2. Röntgenerzeugung . . . . .	28
3.1.3. Probenort und Detektion . . . . .	30
3.2. Spektroskopische Messmethoden . . . . .	34
3.2.1. Stationäre temperaturabhängige Absorption . . . . .	35
3.2.2. Stationäre temperaturabhängige Fluoreszenz . . . . .	35
3.2.3. Bestimmung der Isomerisierungsquantenausbeuten . . . . .	36
3.2.4. Zeitaufgelöste und temperaturabhängige Fluoreszenzmessung mithilfe der Streak-Kamera . . . . .	37
<b>4. Der TICT-Zustand in DMABN und DIABN</b>	<b>39</b>
4.1. Eigenschaften von TICT-Zuständen . . . . .	40
4.2. Zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente an DIABN . . . . .	43
4.3. Vorstellung der Ergebnisse . . . . .	46
<b>5. Vorstellung der unterschiedlichen HTI-Derivate</b>	<b>51</b>
5.1. Photoschalter . . . . .	51
5.2. Der Hemithioindigo (HTI)-Photoschalter . . . . .	52
5.2.1. $Z \rightarrow E$ Isomerisation . . . . .	54
5.2.2. $E \rightarrow Z$ Isomerisation . . . . .	57
5.2.3. Optimierung der Isomerisationsgeschwindigkeit . . . . .	58

5.3. Vorstellung des Derivats: HTI-( <i>p</i> )NMe <sub>2</sub> -( <i>oo</i> )Me . . . . .	59
<b>6. Messungen und Diskussion der Ergebnisse der HTI-Derivate</b>	<b>63</b>
6.1. Stationäre Absorption und Fluoreszenz . . . . .	63
6.1.1. Solvatochromie . . . . .	63
6.1.2. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz . . . . .	64
6.1.3. Messung der Quantenausbeuten . . . . .	69
6.1.4. Messungen an HTI-( <i>p</i> )NMe <sub>2</sub> -( <i>oo</i> )Me Molekülkristallen . . . . .	71
6.2. Zeitaufgelöste Emissionmessungen mithilfe der Streak-Kamera . . . . .	73
6.3. Auswertung der Messungen . . . . .	78
6.3.1. Stokes-Verschiebung . . . . .	79
6.3.2. Strukturinformationen über die Intermediate im angeregten Zustand . . . . .	81
6.3.3. Isomerisationsquantenausbeuten . . . . .	83
6.3.4. Thermodynamische Eigenschaften des Übergangs . . . . .	84
6.3.5. Abhängigkeit der Zerfallsrate von der Polarität . . . . .	87
6.3.6. Einfluss der Viskosität der Lösungsmittel . . . . .	87
6.4. Diskussion der Ergebnisse – Entwicklung eines Reaktionsmodells . . . . .	88
6.4.1. Unpolare Lösungsmittel . . . . .	89
6.4.2. Mäßig polare Lösungsmittel . . . . .	90
6.4.3. Stark polare Lösungsmittel . . . . .	92
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>95</b>
<b>A. Anhänge</b>	<b>99</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>107</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>109</b>
<b>Literatur</b>	<b>111</b>

# 1. Einleitung

Nach der Aufklärung der Doppelhelixstruktur der Desoxyribonukleinsäure [WC53] stellte Francis Crick fest, dass für das Verständnis der Funktionsweise eines Moleküls dessen atomare Struktur aufgeklärt werden muss. Heute muss dieser Verständnisbegriff um die Reaktionsdynamik und die damit verbundenen strukturellen Veränderungen im reagierenden Molekül und seiner Umgebung erweitert werden. Eine besonders herausragende Rolle spielt dabei der elementare Vorgang des Elektronentransfers. Seine Bedeutung wird durch das breite Auftreten sowohl in der Biologie, wie beispielsweise während der Photosynthese im *Rhodobacter sphaeroides* [Hol90], als auch in neuartigen Systemen zur Photovoltaik, den *Perovskiten* [GHS14] unterstrichen.

Der Ladungstransfer findet zwischen zwei molekularen Einheiten statt. Sind der Elektronen-Akzeptor und der Elektronen-Donor dabei in einem Molekül verbunden, spricht man vom intramolekularen, andernfalls vom intermolekularen Ladungstransfer. Der Ladungstransfer ist jedoch immer mit einer Neuorientierung der molekularen Einheiten und aufgrund von Dipol-Wechselwirkung auch der Umgebung verbunden. Die Stabilisierung des mit dem Ladungstransfer einhergehenden Zustands und seine Struktur werden somit seit vielen Jahren diskutiert [GRR03].

Die typische Zeitskala für den Prozess bewegt sich im Bereich von Femto- bis Piko-sekunden. Dieser Zeitbereich wurde durch die ultraschnelle Spektroskopie zugänglich. Dadurch kann zunächst an Modellsystemen durch die Messung von Absorptions- bzw. Emissionsänderungen in sogenannten Anrege-Abtast-Experimenten die Besetzung und Dynamik elektronischer und vibronischer Zustände bestimmt werden. Unter Zuhilfenahme von Modellen ist es daher möglich, anhand der indirekten Strukturinformationen, Rückschlüsse auf die vorliegende intermediäre Struktur zu ziehen [Bra07]. Dabei haben sich in der Literatur oft unterschiedliche Modelle herausgebildet. Für den intramolekularen Ladungstransfer (ICT) sind das zum einen die Planarisierung (PICT) des Moleküls im ersten angeregten Zustand und zum anderen die Verdrehung<sup>1</sup> zwischen den beteiligten Entitäten.

In der jüngeren Vergangenheit hat sich auch die Zeitauflösung von strukturaufklärenden Methoden, wie der Röntgenbeugung, immer weiter verbessert. In Großforschungsanlagen konnte durch die Einführung des *Laser-Slicings* eine Zeitauflösung von bis zu 100 fs erreicht werden [Sch00]. Durch die Entwicklung des *Freien Elektronen Lasers* (XFEL) können nun kohärente Röntgenimpulse im Bereich weniger Femtosekunden im harten Röntgenbereich mit Wellenlängen von bis zu 1,2 Å für Einzelexperimente maßgeschneidert werden [Emm10]. Auch die Inbetriebnahme des

---

<sup>1</sup>engl.: twisted intramolecular charge transfer (TICT)

Europäischen XFELs schreitet weiter voran [XFE16]. Die Verfügbarkeit dieser Anlagen ist allerdings sehr stark begrenzt und technisch wie finanziell anspruchsvoll. Trotzdem weisen sie den Weg hin zur Aufnahme eines *molekularen Films* mit dem die Dynamik in Echtzeit direkt beobachtet werden kann [EW10]. Auf Universitäts-ebene wurden mit der Entwicklung der lasergetriebenen Plasma-Röntgenquelle auch Experimente machbar [MKF91]. Diese Quellen erreichen Impulsdauern von wenigen 100 fs allerdings mit weit geringerer Brillanz.

### Ziele und Gliederung dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden mithilfe zeitlich aufgelöster Experimente Verbindungen mit intramolekularem Ladungstransfer charakterisiert. Hierzu wurde eine Laser-Plasma Quelle aufgebaut und deren grundsätzliche Eignung für strukturbestimmende Experimente bestätigt. Das bereits bekannt Referenzmolekül 4-(Diisopropylamino)benzotrinitril (DIABN) diente dabei als Testobjekt für die Aufklärung eines Ladungstransfers mittels Röntgenbeugung. Darüber hinaus wurde ein neuartiger Photoschalter aus der Klasse der Hemithioindigos mit zeitaufgelöster Emissionsspektroskopie im Sichtbaren untersucht. An diesem Molekül wurden zwei einzeln ansteuerbaren Strukturdynamiken gefunden. Die Darstellung der Ergebnisse gliedert sich wie folgt:

- In *Kapitel zwei* werden die physikalischen Grundlagen der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie erklärt. Darüber hinaus wird auf das Ratenmodell chemischer Prozesse und auf den Einfluss der Umgebung auf die Dynamik eingegangen. Zur Charakterisierung von Lösungsmitelegenschaften werden von makroskopischen Stoffeigenschaften abgeleitete empirische Parameter vorgestellt. Mit deren Hilfe soll der Einfluss der Lösungsmittel systematisch behandelt werden. Zuletzt werden auch die Grundlagen für Röntgenbeugungsexperimente erörtert.
- Der Aufbau des zeitaufgelösten Röntgenexperiments (fs-XRD) liegt im *dritten Kapitel* im Fokus. Dazu gehören sowohl die technischen, als auch die physikalischen Herangehensweisen zur Erzeugung der Röntgenimpulse. Außerdem werden die Experimente zur Bestimmung der spektroskopischen Eigenschaften der Proben eingeführt und deren Durchführung im Einzelnen erläutert. Zuletzt wird das Vorgehen zur Bestimmung der Isomerisationsquantenausbeuten beschrieben.
- *Kapitel vier* fasst charakteristische Eigenschaften von TICT-Zuständen am Beispiel der bekannten Referenzmoleküle 4-(Dimethylamino)benzotrinitril (DMABN) und 4-(Diisopropylamino)benzotrinitril (DIABN) zusammen. Im Anschluss werden ultraschnelle zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente an DIABN-Kristallen vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert.
- In *Kapitel fünf* wird die Molekülklasse der Hemithioindigo Photoschalter vorgestellt. Zunächst wird auf das aktuelle Reaktionsmodell von unsubstituiertem

---

Hemithioindigo eingegangen und die Grundlagen für die spätere Interpretation der Messdaten zusammengefasst. Nach Bestimmung des Substituenteneinflusses und der Beschreibung der intermediären Struktur während der Isomerisation wird die Motivation für das Design des neuen Derivats HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me gegeben.

- Die stationären temperaturabhängigen Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen an HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me werden im *sechsten Kapitel* vorgestellt. Diese werden durch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen in ausgewählten Lösungsmitteln ergänzt. Die Bestimmung der Isomerisationsquantenausbeuten  $Z \rightarrow E$  in unterschiedlichen Lösungsmitteln vervollständigt die durchgeführten Experimente. Mit dem Wissen aus dem vorausgehenden Kapitel können die Ergebnisse interpretiert werden. Es ergibt sich ein Modell, welches die unterschiedlichen Reaktionspfade in HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me vereint. Stationäre Messungen an Molekülkristallen runden die spektroskopischen Vorarbeiten für zukünftige zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente ab.





## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden kurz die notwendigen physikalischen Grundlagen für das Verständnis der folgenden Experimente und deren Interpretation dargelegt. Dazu gehören die Erzeugung von angeregten Zuständen durch Absorption, die darauf folgende Dynamik im elektronisch angeregten Zustand  $S_1$ , sowie der Übergang in die möglichen Produktzustände. Ein konkretes Reaktionsmodell, das Moleküle auf ihrem Reaktionspfad durchlaufen können, basierend auf der molekularen Struktur, ist dabei von besonderem Interesse.

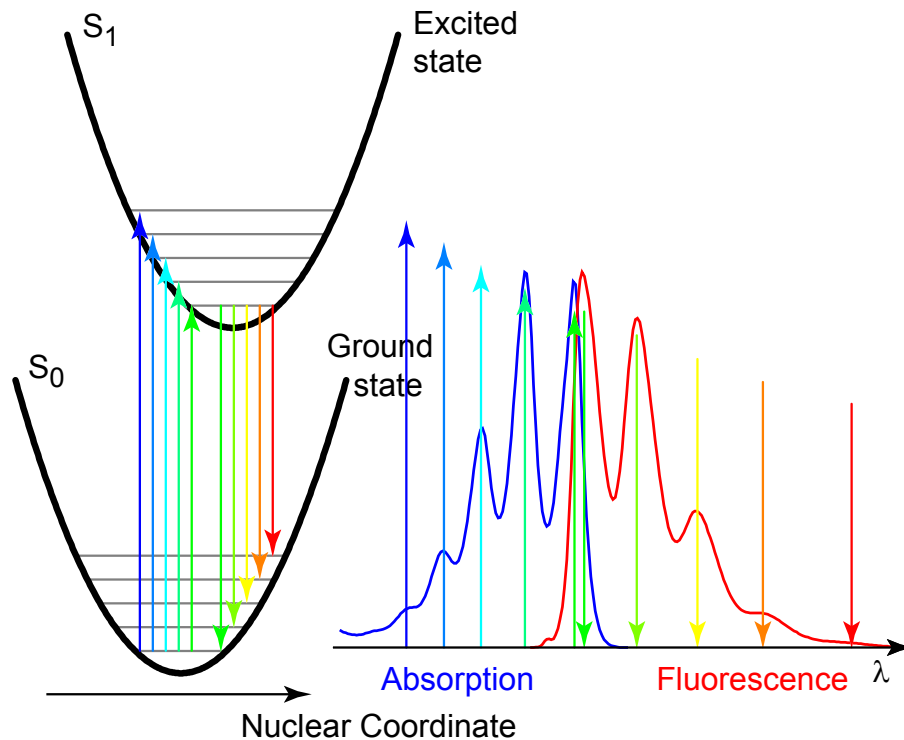
Die Werkzeuge der Experimentatoren haben sich dabei immer weiter verfeinert. Neben den indirekten Messmethoden, bei denen auf Grundlage der Messergebnisse Rückschlüsse auf die Dynamik gezogen werden und anhand derer ein Modell entwickelt wird, scheint jetzt auch eine direkte Aufzeichnung des sogenannten „molekularen Films“ greifbar. Sowohl die Messmethoden selbst, als auch die auf der Auswertung aufbauenden Interpretationen bedürfen einer theoretischen Grundlage.

### 2.1. Absorption und Emission von Molekülen

Die elektronischen Absorptions- und Emissionsspektren eines Moleküls lassen Rückschlüsse auf die Struktur, die Energien und die Dynamik des elektronisch angeregten Zustands zu. Bereits die Kenntnis der Absorption eines Photons aus dem Grundzustand  $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$  und  $S_0 + h\nu \rightarrow T_1$  sowie die der Emission aus dem angeregten Zustand  $S_1 \rightarrow h\nu + S_0$  bzw.  $T_1 \rightarrow h\nu + S_0$  reichen in einfachen Fällen aus, um ein komplettes Energiediagramm anzufertigen. Der Absorptionsprozess in das Triplett ist allerdings sehr stark verboten und im Allgemeinen zu vernachlässigen. Aus den Lebensdauern des Singulettzustands  $S_1$  und gegebenenfalls eines beteiligten Triplettzustands  $T_1$  sowie den Quantenausbeuten für die Emission kann auf die Dynamik der zugänglichen photophysikalischen bzw. photochemischen Reaktionspfade geschlossen werden [Tur91].

#### 2.1.1. Absorption

Abbildung 2.1 zeigt den Übergang zwischen einem parabelförmigen Grundzustand  $S_0$  und einem ersten angeregten Zustand  $S_1$ . Waagerechte Striche symbolisieren die vibronischen Anregungen innerhalb der elektronischen Zustände. An jedem einzelnen Absorptions- und Emissionsvorgang ist in der Regel genau ein Photon mit der Energie



**Abbildung 2.1.:** Schematische Darstellung der Absorption und Emission. Der Grundzustand  $S_0$  eines Moleküls und die möglichen Übergänge in vibronische Niveaus des ersten angeregten Zustands, sowie die umgekehrten emittierenden Übergänge sind im linken Teil der Abbildung illustriert. Die Pfeillängen und deren Farbe stellen die Energie der beteiligten Photonen dar. Der rechte Teil zeigt die Übergänge in Form eines an Dichloroanthrazen gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektrums. Mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [Led13].

$E = h\nu$  beteiligt. Die Absorption erfolgt dabei aus dem niedrigsten vibronischen Niveau (oder aus einem thermisch angeregtem Schwingungsniveau) des Grundzustands. Die Absorption von Licht erfolgt instantan, wohingegen eine molekulare Schwingung Femtosekunden, die Umordnung der Kerne und Schwingungsrelaxationen sich bis in den  $\sim 10$  ps Bereich erstrecken. Das heißt, dass sich die Kernkonfiguration direkt nach Anregung nicht im Minimum der  $S_1$  Potentialhyperfläche befindet, sondern die Anregung in den sogenannten Frank-Condon-Bereich erfolgt [WTS12]. Die Anregung muss dabei nicht ausschließlich den ersten elektronisch angeregten Zustand erreichen [Bir70]. Bei Anregung höherer elektronischer Niveaus erfolgt häufig eine sehr schnelle Relaxation in den  $S_1$  Zustand.

Die Absorption einer Probe im Experiment wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$I = I_0 10^{-\epsilon_{\lambda} c z} \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnen  $I_0$  und  $I$  die Lichtintensitäten vor bzw. nach dem Probendurchgang,  $\varepsilon_\lambda$  den dekadischen Absorptionskoeffizienten bei der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $c$  die Stoffmengenkonzentration in mol/l und  $z$  die Schichtdicke der Probe [Gol14, Bee52].

Die Messgröße „optische Dichte“ ist darauf aufbauend als  $OD = -\log_{10}(I/I_0) = \varepsilon_\lambda c z$  definiert [Zin13]. Aus ihr kann unter Kenntnis des Absorptionskoeffizienten die Konzentration eines Moleküls ermittelt werden.

### 2.1.2. Fluoreszenz

In Abbildung 2.1 sind ebenfalls die optischen Übergänge aus dem ersten angeregten Zustand  $S_1$  in Schwingungsniveaus des  $S_0$  dargestellt. Die Emission erfolgt aufgrund der Kasha-Vavilov-Regel [Kas50] stets aus dem niedrigsten elektronischen Zustand gleicher Multiplizität, das heißt aus dem entsprechenden Singulett  $S_1$  oder Triplett  $T_1$ , da die Dissipation der überschüssigen Energie durch interne Konversion wesentlich schneller erfolgt als die darauf folgende Fluoreszenz. Sind sich der Grundzustand und der angeregte Zustand ähnlich, scheint sich das Fluoreszenzspektrum, wie in Abbildung 2.1 zu sehen, durch Spiegelung des Absorptionsspektrums am 0-0 Übergang zu ergeben [Par07].

**Stokes-Verschiebung** Zusätzlich findet eine Verschiebung des Fluoreszenzspektrums hin zu längeren Wellenlängen statt. Da sich das Elektron direkt nach der Absorption bzw. Emission nicht im jeweiligen vibronischen Grundzustand befindet, kommt es anschließend durch vibronische Relaxation (siehe auch Abbildung 2.2) zu einer strahlungslosen Desaktivierung. Die Energie wird an die Umgebung abgegeben und fehlt deshalb bei der Fluoreszenz. Der weitaus wichtigere Beitrag zur Verschiebung der Potentialfläche liegt in der Umorientierung der Lösungsumgebung des Moleküls (vergleiche Abbildung 2.1). Diese Rotverschiebung der Fluoreszenz wird heute nach ihrem Entdecker George Stokes benannt [Sto52]. Typischerweise nimmt das Dipolmoment im angeregten Zustand im Vergleich zum Grundzustand zu. Somit kann dieser mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels (siehe Kapitel 2.3.1) stärker stabilisiert werden und die Emissionswellenlänge nimmt weiter ab [Lak13].

**Natürliche Lebensdauer** Aus der Beziehung zwischen Absorption und Fluoreszenz haben Strickler und Berg eine Formel zur Abschätzung der „natürlichen Lebensdauer“  $\tau_N$  des fluoreszierenden Zustands abgeleitet:

$$k_N = \frac{1}{\tau_N} = 2,880 \cdot 10^{-9} n^2 \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu \cdot \frac{\int F(\nu) d\nu}{\int \frac{F(\nu)}{\nu^3} d\nu}. \quad (2.2)$$

„Natürlich“ bezieht sich darauf, dass es keine weiteren Möglichkeiten für das Molekül gibt den Zustand zu verlassen. Dabei bezeichnet  $n$  den Brechungsindex des Lösungsmittels,  $\int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu$  ist proportional zur Wahrscheinlichkeit eines Übergangs in

den angeregten Zustand und kann aus dem Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon(\nu)$  berechnet werden.  $F(\nu)$  ist die ebenfalls experimentell bestimmbare Photonendichte pro Frequenzintervall [SB62, Bir70]. Allerdings werden für die Herleitung einige Annahmen gemacht, die nicht immer erfüllt sind, sodass die Abschätzung oft fehlschlägt. Zum einen werden Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex im Bereich zwischen der Absorption und Emission und zum anderen die Veränderung der Struktur im angeregten Zustand vernachlässigt [Lak13].

Die (gemessene) Lebensdauer des  $S_1$  Zustands  $\tau_\Sigma$  weicht aufgrund anderer Deexcitationspfade oft von der natürlichen Lebensdauer ab. Diese setzt sich aus der Rate der Fluoreszenz  $k_N$  und allen strahlungslosen (radiationless) Raten  $k_R$  zusammen:

$$\frac{1}{\tau_\Sigma} = k_\Sigma = k_N + \sum k_R. \quad (2.3)$$

**Fluoreszenzquantenausbeute** Das Verhältnis aus der Anzahl der emittierten Photonen  $N_{\text{Photon}}$  und der angeregten Moleküle ergibt die Fluoreszenzquantenausbeute [Par07]

$$\Theta_{Fl} = \frac{N_{\text{Photon}}}{N_{\text{angeregte Moleküle}}}. \quad (2.4)$$

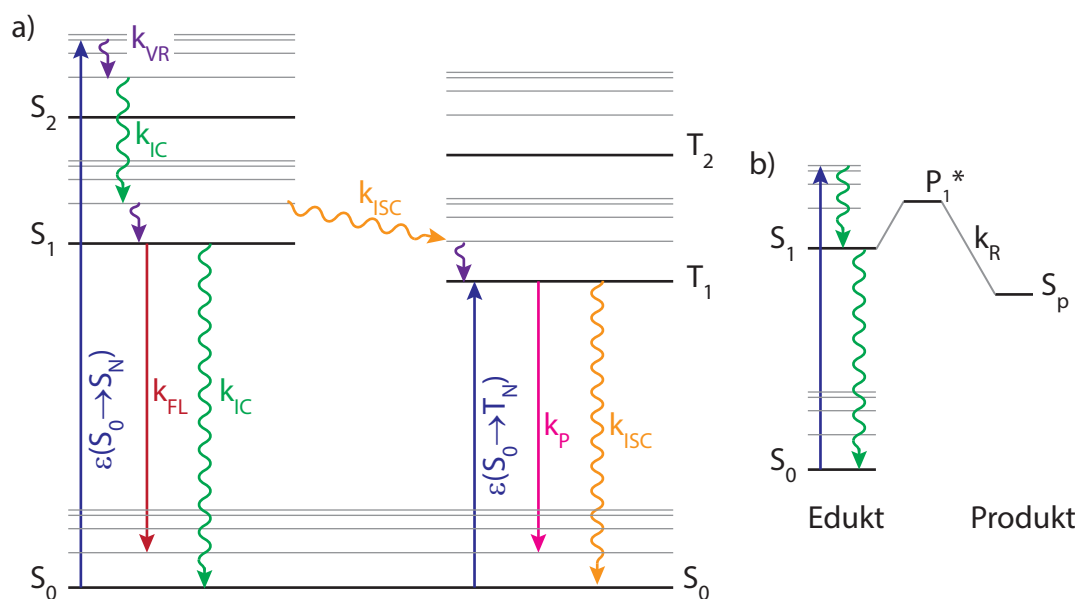
Gleichzeitig gilt, dass das Verhältnis aus der Rate  $k_N$  und der Gesamtrate  $k_\Sigma$  ebenfalls die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Theta_{Fl}$  ergibt [Tur91]:

$$\Theta_{Fl} = k_N \left( k_N + \sum k_R \right)^{-1} = k_N \tau_\Sigma = \frac{k_N}{k_\Sigma}. \quad (2.5)$$

Somit kann die tatsächliche Lebensdauer des angeregten Zustands  $\tau_\Sigma$  aus 2.2 und der experimentell (siehe Kapitel 6.1.3) zugänglichen Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Theta_{Fl}$  bestimmt werden [Lak13, SB62]:

$$\tau_\Sigma = \tau_N \Theta_{Fl}. \quad (2.6)$$

**Nicht-strahlende Übergänge** Eine Übersicht aller photophysikalischen Prozesse bietet Abbildung 2.2(a) in Form eines Jablonski-Diagramms. Darin sind radiative Übergänge durch gerade Pfeile, nicht-radiative durch gewellte Linien symbolisiert. Der jeweilige Beitrag kann im Fall der Absorption durch Angabe des jeweiligen Extinktionskoeffizienten geschehen. Die Relaxationen werden mit den Raten beschriftet: Die Fluoreszenz mit der bereits bekannten Rate  $k_N$  und die Phosphoreszenz aus dem Triplett  $T_1$  mit der Rate  $k_P$ . Auch strahlungslose Übergänge wie die durch „vibrational Relaxation“ (engl.: vibrational relaxation (VR)) [EK91] und die „innere Umwandlung“ (engl.: internal conversion (IC)) werden so gekennzeichnet. Der Übergang in einen Anregungszustand anderer Multiplizität wird Interkombination (engl.: intersystem crossing (ISC)) genannt.



**Abbildung 2.2.:** Photophysikalische Prozesse lassen sich übersichtlich in einem Jablonski-Diagramm darstellen. Hierbei werden die elektronischen Zustände sortiert nach Multiplizität horizontal und vertikal gegen ihre Energie aufgetragen. Vibronische Niveaus liegen schematisch über den jeweiligen Grundzuständen. [Tur91, AP13].

Das Jablonski-Schema verzichtet üblicherweise auf die Darstellung der tatsächlichen Kernkoordinaten und der Potentialhyperflächen der einzelnen Zustände. Die strukturelle Dynamik chemischer Reaktionen mit den Raten  $k_R$  in Form von Wanderungen auf der  $S_1$  Potentialfläche kann deshalb im Jablonski Diagramm nicht gezeigt werden [WTS12]. Jedoch ist es oft sinnvoll das einfache Jablonski Diagramm durch Zwischenzustände einer photochemischen Reaktion zu erweitern (siehe Abbildung 2.2(b)).

## 2.2. Raten der photochemischen Prozesse

Zur Aufklärung der dynamischen Prozesse stellt sich nun die Frage nach den oben erwähnten photochemischen Übergängen. Diese konkurrieren oft mit strahlenden Prozessen und erniedrigen somit beispielsweise die Fluoreszenzquantenausbeute. In Photoschaltern (siehe Kapitel 5.1) wiederum ist die Rate der nichtstrahlenden Übergänge oft dominierend für die Reaktionsquantenausbeute und die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktionskinetik kann anhand vereinfachter Modelle die Frage nach der Geschwindigkeit einer Reaktion beantworten. Dabei kann oft das Modell eines aktivierten Übergangszustandes angewendet werden.

**Theorie des Übergangszustandes** Hierbei wird ein vereinfachtes Energieschema angenommen (siehe Übergang in Abbildung 2.2(b)). Die Reaktanten im  $S_1$  sind von dem Produkt der Reaktion durch eine Barriere getrennt. Eine Reaktion erfolgt nur, wenn vorübergehend ein aktivierter Übergangszustand  $P^*$  eingenommen wird. Die Differenz zwischen der Energie des Edukts und dem aktivierten Übergangszustand bestimmt die nötige Aktivierungsenergie. Je niedriger die benötigte Aktivierungsenergie ist, desto schneller läuft die Reaktion ab [MBM15].

Eyring erkannte nun, dass der ausschlaggebende Parameter für die Rate einer chemischen Reaktion die Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  ist [Eyr35]. Für photoinduzierte intramolekulare Reaktionen, wie die in dieser Arbeit betrachteten, handelt es sich um Reaktionen erster Ordnung. Das sind Reaktionen, die nur von der Konzentration des Edukts – in diesem Fall der angeregten Moleküle – abhängen. Damit gilt die vereinfachte Eyring-Gleichung:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp \frac{-\Delta^\ddagger G^\circ}{RT} . \quad (2.7)$$

Die Rate  $k$  des Übergangs kann unter Berücksichtigung der Temperatur  $T$  aus der freien Aktivierungsenthalpie  $^\ddagger G^\circ$  mithilfe der Boltzmann-Konstante  $k_B$ , der allgemeinen Gaskonstante  $R$  und dem Planck'schen Wirkungsquantum  $h$  bestimmt werden. Der obere Index  $^\circ$  betont den Bezug zu einer Standardmolarität, einem Standarddruck oder einer Standardkonzentration. Das Symbol  $^\ddagger$  weist zusätzlich darauf hin, dass es sich um einen „aktivierten“ Zustand handelt. Durch eine Legendre-Transformation lässt sich die freie Aktivierungsenergie  $\Delta^\ddagger G^\circ$  auf die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie zurückführen:

$$\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T \cdot \Delta^\ddagger S^\circ . \quad (2.8)$$

**Arrhenius-Gleichung** Historisch wurde gefunden, dass die Raten für chemische Reaktionen oftmals stark von der Temperatur, und damit der zur Verfügung stehenden Energie, bei der sie stattfinden, abhängen. Die bekannteste empirische Gleichung wurde von Svante Arrhenius bereits 1889 vorgeschlagen [Arr89]:

$$k = A \cdot \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) . \quad (2.9)$$

Diese leitet die Rate  $k$  aus dem sogenannten Frequenz- oder präexponentiellen Faktor  $A$  und der Aktivierungsenergie  $E_a$  ab.  $A$  wiederum entspricht dem Produkt aus der Stoßzahl  $Z$  und dem Orientierungsfaktor  $P$  [BJ05]. Die Stoßzahl ist dabei das Maß dafür wie oft gegen die Barriere angelaufen wird.  $P$  berücksichtigt, ob für das Überschreiten eine bestimmte Orientierung vorliegen muss. Der Faktor  $\exp(-E_a/RT)$  gibt den Anteil der Moleküle an, die eine ausreichende thermische Energie besitzen, um die Aktivierungsbarriere zu überwinden [MBM15]. Anhand von Gleichung 2.9 wird

auch offensichtlich, dass die Reaktionsrate mit steigender Temperatur bei einfachen Reaktionen immer zunimmt. „In manchen Fällen findet man [jedoch] eine negative Aktivierungsenergie — die Geschwindigkeit solcher Reaktionen nimmt bei steigender Temperatur ab, was als Hinweis auf einen komplexen Mechanismus gewertet werden kann.“ [AP13]

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_a$  wird oftmals eine ganze Versuchsreihe bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und die Ergebnisse im Arrhenius-Plot ausgewertet. Ist der präexponentielle Faktor nicht von der Temperatur abhängig genügt die Bestimmung zweier Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  bei zwei unterschiedlichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ . Dann stellt man die beiden entsprechenden Arrhenius-Gleichungen auf und eliminiert den präexponentiellen Faktor  $A$ .

$$E_A = R \cdot \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = R \cdot \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (2.10)$$

Der Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie  $E_a$  und der inneren Energie  $U$  lautet:

$$E_a = \Delta^\ddagger U^\circ + RT \quad (2.11)$$

Für die Enthalpie gilt  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$  und bei unimolekularen Reaktionen oder Reaktionen ohne Volumenänderung folgt unmittelbar:

$$E_a = \Delta^\ddagger H^\circ + RT \quad (2.12)$$

Somit kann zusammen mit den Gleichungen 2.8 und 2.7 der präexponentielle Faktor mit der Entropie verknüpft werden:

$$A = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right). \quad (2.13)$$

Der präexponentielle Faktor  $A(T)$  lässt sich nun auch dahingehend interpretieren, dass er eine Anforderung an die Entropieänderung einer Reaktion stellt. Nehmen die Freiheitsgrade bei einer Reaktion zu, so wird  $A$  sehr groß ( $\sim 10^{12}$  bis  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ ). Bei einer Abnahme der Freiheitsgrade wird  $A$  eher klein ( $\sim 10^6$  bis  $10^8 \text{ s}^{-1}$ ) [Tur91].

## 2.3. Lösungsmittelleffekte

Chemische Reaktionen lassen sich nicht von der Umgebung trennen [Men87, Men90a, Men90b], in der sie stattfinden. Sowohl die Geschwindigkeit der Reaktion als auch der Mechanismus und damit die Produkte einer chemischen Reaktion werden von Umgebungsparametern bestimmt. Dabei unterliegen Teilchen in Gasphase kaum Einflüssen aus der Umgebung und können oft als isolierte Moleküle betrachtet werden. In Lösung werden sie von der solvatisierenden Hülle stabilisiert und erfahren

Zwänge aufgrund der Wechselwirkung mit den benachbarten Teilchen. So wurden dem Lösungsmittel bereits im 18. Jahrhundert die größten Effekte auf die chemische Reaktion zugesprochen [BS53]. Heute hat sich eine ganze Reihe von Lösungsmittelparametern als Maß unterschiedlicher Einflüsse der Umgebung durchgesetzt, welche nun vorgestellt werden.

### 2.3.1. Polarität

Besonderes Augenmerk legt diese Arbeit auf den Einfluss der Polarität auf die Wahl des Reaktionspfads, aufgrund von Änderungen der Struktur der beteiligten Zustände. Die Polarität des Lösungsmittels wird weitgehend als die Fähigkeit verstanden eine bestimmte geladene oder neutrale, unpolare oder polare Spezies in Lösung zu überführen [RW11]. Sowohl die radiativen als auch die nicht-radiativen Zerfallsraten können durch die Wahl des Lösungsmittels massiv beeinflusst werden. [Lak13].

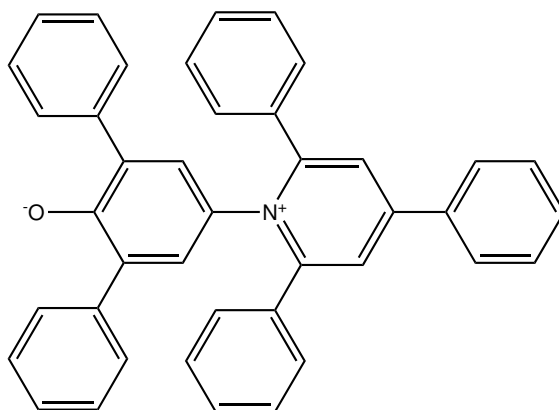
Zusätzlich kann sich in verschiedenen Fluorophoren ein interner Ladungstransfer (engl.: internal charge transfer (ICT)) oder ein verdrillter interner Ladungstransfer (engl.: twisted internal charge transfer (TICT)) ausprägen [Ret86a]. Zwei dieser Moleküle werden in den Kapiteln 4 und 5.2 vorgestellt. Nach Anregung vergrößert sich in diesen Verbindungen die Ladungstrennung. In polaren Lösungsmitteln überwiegt nun die Spezies mit ausgeprägter Polarität. Diese Moleküle zeigen daraufhin duale Fluoreszenz (siehe Kapitel 4.1). In unpolaren Lösungsmitteln besetzt der lokal angeregte (engl.: locally excited (LE)) Zustand die niedrigste Energie und der ICT-Zustand wird nicht weiter bevölkert.

Für die Untersuchung solcher Substanzen muss das Konzept der Polarität quantitativ fassbar werden. Dazu wurden zunächst physikalische Eigenschaften wie die Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$ , das Dipolmoment  $\mu$  und der Brechungsindex  $n$  herangezogen. Idealisierte Theorien sahen  $\mu$  oft als Kandidat eines quantitativen Maßes an. In einigen Lösungsmitteln scheint diese Herangehensweise nicht ausreichend, da sie von einem unstrukturierten isotropen Kontinuum ausgeht und die Interaktion zwischen den gelösten und lösenden Molekülen, wie beispielsweise das Ausbilden von Wasserstoffbrücken und Wechselwirkungen aufgrund höherer Multipolmomente, vernachlässigt [RW11, Rei65].

**Dimroth–Reichardt  $E_T(30)$ -Parameter** Reichardt und Dimroth haben einen empirischen Ansatz vorgeschlagen und ziehen als Maß der Polarität die Lage des Absorptionsmaximums  $\tilde{\nu}_{\max}$  eines ausgewählten und besonders solvatochromen Farbstoffes (siehe Abbildung 2.3) zu Rate [RH83, Dim63]. Dieser erfährt ein Abbild aller Wechselwirkungen zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel [Rei94]. Über die Gleichung

$$E_T(30)(\text{kcal/mol}) = h \cdot c_0 \cdot N_A \cdot \tilde{\nu}_{\max} = 2,859 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}, \quad (2.14)$$





**Abbildung 2.3.:** Der Farbstoff 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat besitzt eine ausgeprägte negative Solvatochromie. Er dient als Referenzmolekül der empirischen  $E_T(30)$ -Skala für die Polarität von Lösungsmitteln [Rei94].

mit dem Planck'schen Wirkungsquantum  $h$ , der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$  und der Avogadrokonstante  $N_A$ , wird nun die  $E_T(30)$ -Skala definiert.

Die Abhängigkeit des ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Absorptionsspektrums einer Verbindung vom umgebenden Medium wurde von Hantzsch [Han22] „Solvatochromie“ genannt, im Besonderen die Lage, Form und Intensität der Banden.

Ein bathochromes<sup>1</sup> Verhalten mit steigender Polarität der Umgebung wird im Allgemeinen als *positive* Solvatochromie bezeichnet. Es beruht auf der unterschiedlichen Stabilisierung des Grund- sowie des ersten angeregten Zustands. Dabei nimmt das Dipolmoment nach Anregung zu ( $\mu_E > \mu_G$ , siehe auch Abbildung 2.4) und die Franck–Condon Region kann durch die Wechselwirkung mit dem polaren Lösungsmittel stabilisiert werden. Der hier verwendete Referenzfarbstoff zeigt eine ausgeprägte positive Solvatochromie [Rei94].

Nachdem die Einheit kcal/mol unüblich wurde, haben Reichardt und Harbusch-Görnert [RH83] den *normierten*  $E_T^N$ -Wert vorgeschlagen:

$$E_T^N(\text{Lsgm}) = \frac{E_T(\text{Lsgm}) - E_T(\text{SiMe}_4)}{E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{SiMe}_4)} = \frac{E_T(\text{Lsgm}) - 30,7}{32,4}. \quad (2.15)$$

Dieser ist dimensionslos und bewegt sich zwischen 1,0 für Wasser als polarstes und 0,0 für Tetramethylsilan als sehr unpolares Lösungsmittel.

Da die  $E_T(30)$ -Skala nur eine einzelne Substanz als Referenzstandard verwendet, funktioniert sie offensichtlich genau dann zufriedenstellend, falls das Probenmolekül sich in Lösung ähnlich zu dem von Reichardt verwendeten Farbstoff verhält.

<sup>1</sup>Die Verschiebung des Absorptionsspektrums hin zu längeren Wellenlängen wird Rotverschiebung oder bathochrome Effekt genannt.

**Einfluss der Temperatur auf die  $E_T(30)$ -Skala** Das Vermögen eines Lösungsmittels ein Molekül zu stabilisieren, hängt von der Temperatur ab, da auch die Polarität temperaturabhängig ist. Der Thermochromismus des Reichardt-Farbstoffes bildet auch diesen Einfluss ab. So findet mit sinkender Temperatur eine Blauverschiebung der Absorption statt. Infolgedessen steigt der  $E_T(30)$ -Wert und damit das Lösungsvermögen an. [Rei92]

Die Größenordnung dieses Effekts liegt, am Beispiel von Ethanol, im Bereich von bis zu 10 % für eine Temperaturdifferenz von 150 K [Dim63]. In dieser Arbeit werden ausschließlich die Werte von Dimethylsulfoxid (DMSO) quantitativ benötigt. Dazu geben Bosch et al. [Bos96] folgende Näherungsformel an:

$$E_T^N = a + b/T \quad \text{mit} \quad a = 0,245 \quad \text{und} \quad b = 58,8 \frac{1}{\text{K}}.$$

Daraus ergeben sich die in Tabelle 2.1 zu findenden Werte.

**Tabelle 2.1.:** Temperaturabhängigkeit des  $E_T(30)$ -Parameters von Dimethylsulfoxid.

Temperatur [°C]	$E_T(30)$
80	44,03
50	44,53
40	44,72
30	44,92
20	45,14

Diese decken das gesamte im Messaufbau zugängliche Intervall ab und zeigen, dass die Polarität im untersuchten Temperaturbereich nur um 2,5 % variiert.

**Kamlet–Taft Parameter** Aufbauend auf den Werten einzelner Referenzfarbstoffe wurde eine universellere Skala zur Beschreibung der lösungsmittelabhängigen Eigenschaften benötigt.

Kamlet und Taft zogen die solvatochromen Merkmale einer Vielzahl von Farbstoffen (z. B. Reichardt-Farbstoff s. oben, Brookers Merocyanin und andere) heran, um eine möglichst breite Anwendbarkeit ihrer Skala zu gewährleisten. Mit ihr sollten Reaktionsraten, Gleichgewichtskonstanten, die Position oder Intensität einer Absorption und eine Vielzahl weiterer physikalischer und chemischer Beobachtungsgrößen in unterschiedlichen Lösungsmitteln vorhergesagt werden können.

In einer Sammlung von insgesamt 46 Veröffentlichungen [KT76, Kam88] haben sie unter anderem die Parameter  $\pi^*$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  extrahiert:

- $\pi^*$  beschreibt die Dipolstärke bzw. die Polarisierbarkeit [KAT77]. Durch sie lässt sich die Fähigkeit eines Lösungsmittels messen, eine Ladung oder einen

Dipol durch den dielektrischen Effekt zu stabilisieren. In Lösemitteln ohne weitere Wechselwirkung ist der Wert  $\pi^*$  proportional zum Dipolmoment. Die Skala reicht von 0 bis 1 für die Lösungsmittel Cyclohexan bzw. Dimethylsulfoxid. In einer Reihe von Veröffentlichungen wurden die  $\pi^*$  Werte hunderter Lösungsmittel zusammengefasst [Lau94, Taf85, AN99].

- $\alpha$  ist ein Maß für die Donorstärke der Wasserstoffbrückenbindung (engl.: hydrogen-bond donor (HDB)) [TK76]. Damit wird das Vermögen bezeichnet ein Proton für eine Wasserstoffbrücke zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz beizusteuern.  $\alpha$  nimmt den Wertebereich [0,1] für Cyclohexan bzw. Methanol an.
- Im Gegenzug dazu bestimmt  $\beta$  die Akzeptorstärke für eine Wasserstoffbrücke (engl.: hydrogen-bond acceptor (HDA)) [KT76].  $\beta$  beschreibt somit die Tendenz Protonen anzunehmen bzw. ein Elektronenpaar zur Wasserstoffbrücke beizutragen. Die  $\beta$ -Skala reicht von 0 für Cyclohexan bis hin zu 1 für Hexamethylphosphorsäuretriamid.

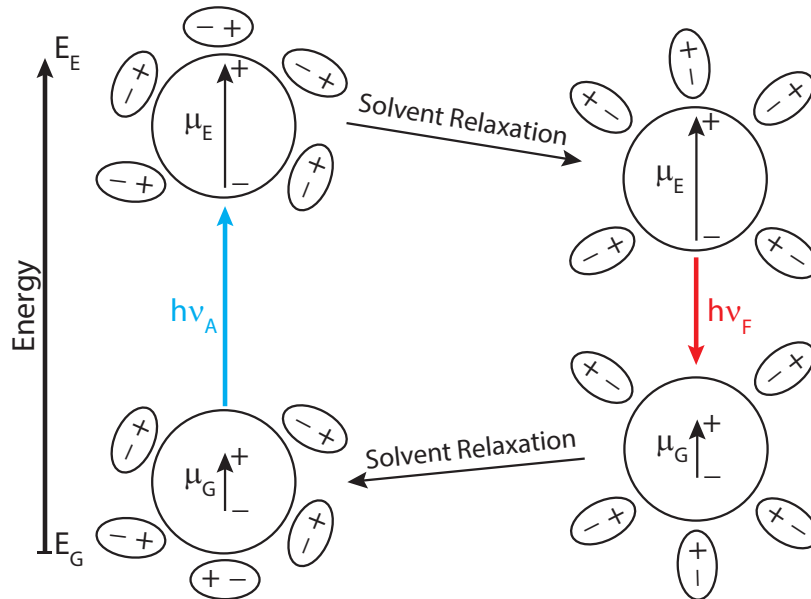
Diese können nun verwendet werden, um jeden lösungsmittelabhängigen Parameter XYZ mithilfe der sogenannten „linearen Solvationsenergie-Beziehung“ (engl.: linear solvation energy relationship (LSER)) zu quantifizieren:

$$XYZ = XYZ_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta. \quad (2.16)$$

Die Anpassungskoeffizienten  $s$ ,  $a$  und  $b$  bestimmen die Abhängigkeit der jeweiligen Größe von den zu Grunde liegenden Kamlet-Taft-Parametern. Durch die Normierung von  $\pi^*$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  ist es möglich die Anteile der Beiträge quantitativ zu bestimmen [RW11, Kam83].

Die Kamlet-Taft Parameter selbst wurden durch Mittelung der zu Grunde liegenden Lösungsmittelleffekte auf eine Vielzahl davon abhängiger Parameter unterschiedlicher solvatochromer Farbstoffe abgeleitet. Daher basieren sie nicht länger direkt auf den Lösungsmittelleffekten eines einzelnen Farbstoffs, sondern sind vielmehr statistische Werte, die auf einer Reihe aufeinander aufbauender Näherungen beruhen [RW11, Kam83]. Dieses Vorgehen wurde bereits früh in der Literatur kritisiert, da es oft einfacher scheint einen wohl definierten und gut verstandenen Referenzstandard zu verwenden [NL86, LNH86]. Zudem ergibt sich nur eine schwache Korrelation zwischen dem Parameter  $\pi^*$  und der  $E_T(30)$ -Skala aufgrund der unterschiedlichen Gewichtung von Polarität und Polarisierbarkeit [KAT77]. Daher beschränkt sich diese Arbeit weitestgehend auf die Verwendung der  $E_T(30)$ -Skala.

**Ooshika-Lippert-Mataga Gleichung** Die empirischen Parameter lassen zudem keine Rückschlüsse auf zu Grunde liegende physikalische Effekte zu. Im Hinblick auf die Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften der beiden Probenmoleküle in



**Abbildung 2.4.:** Einfluss der Polarität und der Orientierung von Lösungsmittelmolekülen auf die Energie eines Dipols in Lösung. Zunächst befindet sich das Molekül mit dem Dipolmoment  $\mu_G$  im Grundzustand und mit der Umgebung im Gleichgewicht. Nach Anregung nimmt das Dipolmoment des angeregten Moleküls zu  $\mu_E > \mu_G$ . Die Elektronenwolke folgt der Anregung instantan, wohingegen die Umorientierung der Umgebung auf einer längeren Zeitskala stattfindet. Die Stabilisierung erfolgt zunächst, d. h. im Frank-Condon-Bereich, nur aufgrund elektronischer Wechselwirkungen. Erst danach findet die Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle statt. Bei der Emission ist dann die Energie des Franck-Condon-Bereichs im Grundzustand aufgrund der Konformation erhöht und die Fluoreszenz rotverschoben. Bildidee entnommen aus [Lak13].

den folgenden Kapiteln, ermöglicht hier die Ooshika-Lippert-Mataga-Gleichung ein tieferes Verständnis. Sie stellt einen Zusammenhang zwischen der Stokes-Verschiebung  $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$  in Lösung und der effektiven Differenz  $\Delta\mu = \mu_E - \mu_G$  der molekularen Dipolmomente<sup>2</sup> im Grundzustand sowie im angeregten Zustand her [Oos54, Lip57, MKK56]<sup>3</sup>.

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2}{hc_0} \Delta f \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} + C, \quad (2.17)$$

<sup>2</sup> Ein Dipolmoment von 4,8 Debye entspricht in etwa der Ladungstrennung einer Elementarladung über einen Abstand von 1 Å.

<sup>3</sup>In der hier dargestellten ursprünglichen Form wird das Gaußsche Einheitensystem verwendet. Darin sind das Planck'sche Wirkungsquantum  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  erg s und die Lichtgeschwindigkeit  $c_0 = 2,99 \cdot 10^{10}$  cm/s. Die Stokes-Verschiebung wird in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, der Onsager-Radius  $a$  in cm. Die Differenz der Dipolmomente ergibt sich damit zu  $(\mu_E - \mu_G) = 1 \text{ statC cm} = 10^{18}$  Debye.

Alternativ kann die Gleichung durch Multiplikation der rechten Seite mit  $1/4\pi\epsilon_0$  in das internationale Einheitensystem überführt werden [VB13, Fil10].

wobei  $h$  und  $c_0$  das Planck'sche Wirkungsquantum sowie die Lichtgeschwindigkeit bezeichnen.  $a$  ist der Onsager-Radius [Ons36], der die Größe der Kavität, in der das Molekül eingebaut wird, beschreibt. Die Konstante  $C$  enthält als weitere Messgröße die Stokes-Verschiebung in der Gasphase. Die Orientierungspolarisation  $\Delta f$  berechnet sich aus dem Brechungsindex  $n$  und der Permittivität  $\varepsilon_r$  des Lösungsmittels zu

$$\Delta f = \underbrace{\frac{\varepsilon_r - 1}{2\varepsilon_r + 1}}_{f(\varepsilon_r)} - \underbrace{\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}}_{f(n^2)}. \quad (2.18)$$

Die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels wird zum einen durch die Beweglichkeit der Elektronen und zum anderen durch das Dipolmoment der Moleküle bestimmt. Der Term  $f(n^2)$  beschreibt die Umlagerung der Elektronenhülle, welche im Wesentlichen instantan erfolgt. Er wird auch als „Hochfrequenzanteil“ bezeichnet. Die Orientierung der Lösungsmittelmoleküle wird durch den Term  $f(\varepsilon_r)$  berücksichtigt. Da diese sich nur langsam neu ausrichten wird er auch „Niederfrequenzanteil“ genannt [Lak13].

Insgesamt erweitert die Gleichung 2.17 den Begriff der Stokes-Verschiebung (siehe Kapitel 2.1.2) um den Einfluss des Lösungsmittels. Ein Molekül mit dem Dipolmoment  $\mu_G$  befindet sich zunächst noch mit der Umgebung im Gleichgewicht. Die Anregung erfolgt in den Franck–Condon Bereich. Dieser kann zunächst nur durch eine elektronische Reaktion des elektronischen Dipolmoments stabilisiert werden, da die Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle auf einer größeren Zeitskala stattfindet. Normalerweise nimmt das Dipolmoment  $\mu_E$  im angeregten Zustand zu und die Lösungsmittelmoleküle richten sich in Form einer Solvationshülle neu aus (siehe Abbildung 2.4). Ähnlich findet die Fluoreszenz aus einem relaxierten ersten angeregten in einen Grundzustand statt, dessen Lösungsmittelumgebung sich nicht im Gleichgewicht befindet. [RW11, Lak13].

Die Ooshika–Lippert–Mataga-Gleichung kann nur angewendet werden, wenn die Umorientierung des Lösungsmittels schnell im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer abläuft [BOF84]. Zudem berücksichtigt sie nur die Effekte aufgrund der Lösungsmittelpolarität, vernachlässigt allerdings die Bildung von Wasserstoffbrücken und den polaritätsabhängigen internen Ladungstransfer [Lak13]. Ein Nachteil der Verwendung von  $f(\varepsilon_r)$  und  $f(n^2)$  im Vergleich zu  $\pi^*$  ist, dass diese makroskopische Eigenschaften sind, wohingegen  $\pi^*$  durch die Messung elektronischer Übergänge auf molekularer Ebene innerhalb der Solvationshülle gemessen wurde [RW11, KAT77].

Zur Durchführung der Auswertung wurde in einem Lippert–Mathaga-Plot (siehe Abbildung 6.15) die Stokes-Verschiebung  $\Delta\bar{\nu}$  gegen die Orientierungspolarisation  $\Delta f$  aufgetragen und anhand der Steigung der Unterschied der Dipolmomente im Grund- und dem angeregten Zustand bestimmt. Zur großen Ungenauigkeit dieser Abschätzung trägt maßgeblich der Onsager-Radius  $a$  bei, da sich dieser nur schwer für elongierte Moleküle mit einer ellipsoiden Form bestimmen lässt [RW11].

In Tabelle 2.2 sind alle die Polarität betreffenden Parameter der verwendeten Lösungsmittel zusammengestellt.

**Tabelle 2.2.:** Zusammenstellung verschiedener Parameter zur Beschreibung der Polarität von Lösungsmitteln. Reichardts  $E_T(30)$ -Werte wurden aus [Rei94, MSR14, RS95] entnommen. Die Dipolmomente  $p$  aus [Lec92, Hay16], der Kamlet-Taft-Parameter  $\pi^*$  aus [Lau94], sowie der Brechungsindex  $n$  und die relative Permittivität  $\epsilon_r$  aus [Hay16].  $\Delta f$  wurde anhand von Gleichung 2.18 bestimmt.

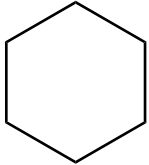
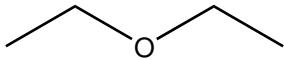
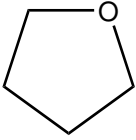
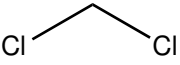
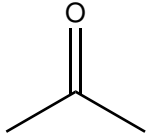
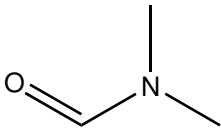
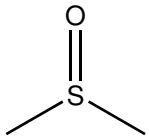
		$E_T(30)$ kcal/mol	$p$ D	$p$ $10^{-30}$ C m	$\pi^*$	$n$	$\epsilon_r$ A s/(V m)	$\Delta f$
Cyclohexan	 <chem>C6H12</chem>	30,9	0	0	0	1,4235	2,0243	-0,0002 <sup>4</sup>
Diethylether	 <chem>C4H10O</chem>	34,5	1,15	3,83	0,27	1,3526	4,2666	0,16
Tetrahydrofuran	 <chem>C4H8O</chem>	37,4	1,75	5,70	0,58	1,4050	7,52	0,21
Dichlormethan	 <chem>CH2Cl2</chem>	40,7	1,6	5,27	0,82	1,4242	8,93	0,22

Tabelle 2.2.: (Fortsetzung)

		$E_T(30)$ kcal/mol	$p$ D	$p$ $10^{-30}$ C m	$\pi^*$	$n$	$\epsilon_r$ A s/(V m)	$\Delta f$
Aceton	 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	42,2	2,88	9,37	0,71	1,3588	21,01	0,28
Dimethylformamid	 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	43,2	3,82	12,74	0,88	1,4305	38,25	0,28
Dimethylsulfoxid	 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	45,1	3,96	13,20	1	1,4793	47,24	0,26

<sup>4</sup>Der kleine negative Wert wurde in der Auswertung auf exakt 0 gesetzt.

### 2.3.2. Viskosität

Neben der Polarität kann die Viskosität (die Zähigkeit) des Lösungsmittels einen großen Einfluss auf die Reaktionsraten und somit auch auf die Reaktionspfade nehmen. Eine Bewegung findet zwischen benachbarten, „verzahnten“ Molekülen statt. Um die Bewegung ausführen zu können müssen diese Verzahnungen durch eine Kraft überwunden werden. Die Viskosität<sup>5</sup> stellt nun den Zusammenhang zwischen der Kraft und den inneren Eigenschaften des Lösungsmittels her. Sie ist definiert über die Kraft  $F$ , die nötig ist, um ein Platte mit der Fläche  $A$  und dem Abstand  $d$  zu einer zweiten, feststehenden, parallelen Platte in einer Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit  $v$  parallel zur Plattenoberfläche zu bewegen [66]:

$$\eta = \frac{F \cdot d}{A \cdot v} \quad (2.19)$$

Auf den Einfluss der Viskosität auch auf die in dieser Arbeit untersuchten photochemischen Prozesse wird in der aktuellen Literatur [Sin13, HT07, SS89] hingewiesen. Dabei können einzelne Reaktionspfade bei hoher Viskosität der Umgebung vollständig unterdrückt werden [Lak13].

Der Einfluss der Viskosität auf die Übergangsraten kann allgemein durch Verwendung einer modifizierten Arrhenius-Gleichung 2.9 berücksichtigt werden [Hic87]

$$k = Af(\eta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (2.20)$$

In einer ganzen Reihe von Studien wurde für die Isomerisation in verschiedenen Stilbenen [RNH83, Sin13] und für die Reaktion in DMABN [Hic87] eine gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten Raten mit der Funktion

$$f(\eta) = \eta^{-\alpha} \quad (2.21)$$

gefunden, wobei  $\alpha$  eine Anpassungskonstante, den sogenannten Förster-Exponenten [FH71] darstellt. Dieser gilt als Maß für Abhängigkeit von Reaktionen von der Viskosität.

Da die Reaktionsraten oftmals durch Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen stattfinden, ist es notwendig die Temperaturabhängigkeit der Viskosität mit zu berücksichtigen. Die dynamische Viskosität vieler Flüssigkeiten kann über große Temperaturbereiche näherungsweise durch die Arrhenius-Andrade-Beziehung beschrieben werden:

$$\ln(\eta) = \ln(A_\eta) + \frac{E_\eta}{RT} \quad (2.22)$$

Dabei ist  $A_\eta$  eine Materialkonstante sowie  $E_\eta$  die Platzwechsellenergie, welche überwunden werden muss um den elementaren Fließprozess zu starten. Allerdings kann

---

<sup>5</sup>oft auch dynamische Viskosität genannt



diese Näherung bei einigen Lösungsmitteln von den tatsächlichen Viskositätswerten abweichen. In Tabelle 2.3 sind zur Verdeutlichung des großen Variationsbereichs der Viskosität Werte von Dimethylsulfoxid aufgeführt.

**Tabelle 2.3.:** Temperaturabhängigkeit der Viskosität von DMSO im Temperaturbereich von 25 °C bis 100 °C [Che14]. Dabei fällt besonders der große Dynamikbereich auf. Die Viskosität ändert sich wesentlich stärker als die Polarität (vgl. Tabelle 2.1)

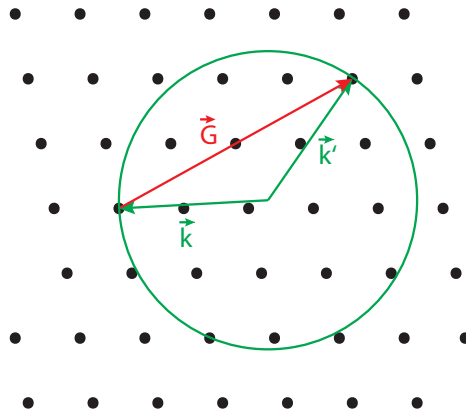
Temperatur °C	Viskosität $\rho$ cP
25	1,991
30	1,808
40	1,511
50	1,286
75	0,916
100	0,691

## 2.4. Röntgenbeugung

In Festkörpern sind die Moleküle in einem festen Teilchenverband eingebunden und sind daher oft in ihrer Bewegung stark eingeschränkt. Die Einflüsse einer hochviskosen Umgebung wurden bereits im vorhergehenden Abschnitt behandelt. Beim Übergang von einer wenn auch zähflüssigen Lösung zum starren Kristallgitter muss besonders darauf geachtet werden, dass sie zu untersuchende Reaktion weiterhin stattfindet. Diese Überprüfung kann auch mit spektroskopischen Methoden geschehen. Läuft die Reaktion im Kristall ab, ermöglicht die Röntgenbeugung die Beantwortung einer Vielzahl von molekulardynamischen Fragestellungen direkt, ohne weitere Modellrechnungen, die für die Interpretation von spektroskopischen Messdaten nötig wären.

Ein Kristall besteht mathematisch aus einem Gitter, das seine periodische dreidimensionale Struktur widerspiegelt, und aus der Basis, welche die Verteilung der Grundbausteine (Atome, Moleküle und deren Elektronen) innerhalb einer Elementarzelle beschreibt. An diesem Kristall wird ein einfallender Röntgenstrahl mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  in Richtung eines ausfallenden Strahls mit Wellenvektor  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}$  gebeugt. Die fundamentale Gleichung der Röntgenbeugung ist die Laue-Bedingung, die besagt: wenn die Änderung des Wellenvektors mit einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  zusammenfällt, tritt ein Maximum im Beugungsbild, ein sogenannter Bragg-Peak auf.

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (2.23)$$



**Abbildung 2.5.:** Illustration der Laue-Bedingung anhand der Ewald-Kugel. Im reziproken Raum wird von einem beliebigen Atom der Wellenvektor des einfallenden Strahls  $k$  eingezeichnet. Um den Fußpunkt wird eine Kugel bzw. ein Kreis mit Radius  $|k|$  gezogen. Für alle weiteren auf dieser Kugel liegenden Gitterpunkte entspricht die Differenz zwischen ein- und ausfallendem Strahl (Wellenvektor) einem reziproken Gittervektor. Nach der Laue-Bedingung (Gleichung 2.23) kommt es genau für diese Richtungen zu konstruktiver Interferenz und ein Bragg-Peak wird sichtbar.

Die Laue-Bedingung lässt sich mithilfe der Ewald-Kugel (siehe Abbildung 2.5) anschaulich darstellen. Das zu beobachtende Beugungsmuster folgt direkt aus der Geometrie des Kristallgitters. Die Reflexe werden mit den Laue-Indizes  $hkl$  durchnummeriert, welche die Lage der streuenden Netzebenen im Kristallgitter angeben und somit den zugehörigen reziproken Gittervektor bestimmen [War91]. Die Intensität eines einzelnen Bragg-Reflexe  $I$  ergibt sich aus dem Quadrat des an der Elektronendichte  $\rho(r)$  gebeugten Felds  $A$

$$I \propto A^2 \text{ mit } A = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2.24)$$

Für Bragg-Peaks ( $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$ ) von einem Kristall bestehend aus  $N$  Einheitszellen kann diese Gleichung zu

$$A = N \int_{\text{Zelle}} \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) dV = N \cdot F_{hkl} \quad (2.25)$$

vereinfacht werden und es ergibt sich dabei der Strukturfaktor  $F_{hkl}$ . Das Feld ist durch die Summe aller in die Richtung eines  $hkl$ -Reflexes gebeugten Wellen bestimmt und ergibt sich durch eine Fourier-Transformation der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  innerhalb der Einheitszelle [Kit13]. Da sich die meisten Elektronen in der Nähe der Atomrümpfe

aufhalten, kann auch die Position der Atome in der Einheitszelle unmittelbar bestimmt werden.

### Debye–Waller-Faktor

Die Intensität der einzelnen Bragg-Reflexe ist auch von der Temperatur abhängig. So beschreibt der Debye–Waller-Faktor die zeitlich gemittelte Intensität  $\bar{I}$  von kohärent elastisch gestreuter Strahlung in einer Kristallstruktur in Abhängigkeit der Temperatur.

$$\bar{I} = I_0 \exp \left[ -\frac{1}{3} |\mathbf{G}|^2 \overline{|\mathbf{u}|^2} \right] \quad (2.26)$$

Hier bezeichnet  $I_0$  die statische Intensität im ungestörten Kristallgitter und  $\overline{|\mathbf{u}|^2}$  die mittlere quadratische Auslenkung der Atome von ihrer Gitterposition aufgrund der thermischen Bewegung. Erhöhte Temperatur führt folglich zu einer Verringerung der Intensität. Die Breite der Reflexe ist nicht betroffen, allerdings erhöht sich aufgrund der Energieerhaltung der diffuse Streuuntergrund [Deb13].

### Zeitaufgelöste Röntgenbeugung

Allgemein lässt sich feststellen, dass dynamische Änderungen im Kristallgitter sowohl Auswirkungen auf die Position einzelner Bragg-Reflexe als auch auf deren Intensität haben. Unter Beschränkung auf die kinematische Beugungstheorie ergeben sich nach Bargheer et al. [Bar06] für Molekülkristalle folgende mögliche Beobachtungen in zeitaufgelösten Beugungsexperimenten:

- Zunächst können sich die Abstände im Kristallgitter aufgrund von thermischer Ausdehnung oder durch Anregung akustischer Phononen ändern. Daraufhin wird sich der Winkel unter dem ein bestimmter Bragg-Reflex erscheint ändern.
- Die Anregung eines optischen Phonons wird sich durch strukturelle Änderungen innerhalb einer Einheitszelle äußern. Damit ändert sich der Strukturfaktor und die Intensität einzelner Reflexe könnte sowohl zu- wie auch abnehmen. Zudem können neue Reflexe, die zuvor unterdrückt waren auftauchen. Auch induzierte Strukturänderungen von Molekülen in Kristallen fallen in diese Kategorie.
- Wird zusätzliche Unordnung durch Energiezufuhr in die Basis des Kristalls induziert, verringert sich die Intensität der Reflexe aufgrund des Debye–Waller-Faktors.



## 3. Methoden

Die zum Teil ultraschnellen Vorgänge in (Bio-)Molekülen, supramolekularen Systemen oder Festkörpern lassen sich mit hoher Zeitauflösung mittels sogenannter Anrege-Abfrage-Experimente untersuchen. Dabei zählen spektroskopische Untersuchungen mittlerweile zur Standardvorgehensweise. Mittels einer lichtinduzierten Triggerung wird dabei eine Photoreaktion gestartet und danach elektronische Übergänge, Schwingungsmoden oder die resultierende Emission aufgezeichnet. Ein Abtast-Prozess durch harte Röntgenstrahlung ermöglicht die direkte Aufzeichnung struktureller Dynamik mit zeitlicher Auflösung im Bereich von hunderte Femtosekunden und örtlicher von 0,1 Nanometer.

Zur Durchführung der Beugungsexperimente an Molekülkristallen wurde am Lehrstuhl ein neues Experiment aufgebaut. Um die nötige Synchronisation zwischen Anrege und Abfrage Impuls zu erreichen hat es sich bewährt einen Ultrakurzzeitlaser als gemeinsame Quelle zu verwenden. Dabei wird der Laserimpuls durch einen Strahlteiler aufgespaltet. Die beiden Anteile werden geeignet für Anregung und Abtasten konvertiert und auf der Probe wieder zum Überlapp gebracht. Die zeitliche Auflösung wird durch Verzögerung eines der Laserimpulse im Bezug zum Anderen erreicht, indem die optische Weglänge mechanisch angepasst wird. Innerhalb der einzelnen Lichtpfade kann der Anregungsimpuls an die experimentellen Bedürfnisse, z. B. durch parametrische optische Prozesse an die Absorption der Probe angepasst werden. Die Abfrage erfolgt in diesem Fall durch Konversion in den Röntgenbereich in einer Röntgen-Plasma-Quelle. Diese stellt dem Experimentator unkohärente Röntgenstrahlung mit der charakteristischen Wellenlänge von Kupfer  $K_\alpha$  und Pulsdauern von wenigen 100 fs zu Verfügung. Die technischen Details des Röntgenexperiments stehen im Fokus dieses Kapitels.

Viele Parameter photochemischer Prozesse können auch indirekt durch spektroskopische Methoden bestimmt werden. Das Vorgehen zur Messungen der temperaturabhängigen Absorption und Emission, sowie das Experiment zur Bestimmung der Isomerisationsquantenausbeute werden im Anschluss beschrieben. Eine knappe Erläuterung des zeitaufgelösten Fluoreszenzexperiments bildet den Abschluss dieses Kapitels.

### 3.1. Röntgenexperiment

Der von Grund auf neu realisierte Aufbau eines Röntgenbeugungsexperiments ist durch drei maßgebliche Komponenten bestimmt. Zunächst stellt ein Lasersystem

die benötigten Laserimpulse an zwei Ausgängen zur Verfügung. Der eine dient nach erfolgter Frequenzkonversion der Anregung der Probe. Der andere Ausgang wird zum Betrieb der Röntgenplasmaquelle benötigt. Dies ist die zweite, vollständig am Lehrstuhl entwickelte, Kernkomponente des Experiments. Nach erfolgter Erzeugung des ultrakurzen Röntgenblitzes, wird die Strahlung auf die Probe fokussiert. Aus dem Beugungsbild können Aussagen über die intermediäre Struktur nach erfolgter Anregung abgeleitet werden. Die Detektion, Referenzierung und Signalauswertung dieses Beugungsbildes stellen die dritte Komponente des Experiments dar.

#### 3.1.1. Lasersystem

Das CentaurusX Lasersystem wurde durch die Firma Amplitude Technology konzipiert und bereitgestellt. Es liefert mit einer Wiederholungsrate von 10 Hz Pulse mit mehr als 200 mJ Energie. Die Impulsdauern an den zwei getrennten Ausgängen beträgt ca. 60 fs. Um die auftretenden hohe Flächenleistungsdichten zu erreichen ist es im Allgemeinen erforderlich zum Schutz der optischen Komponenten das Verfahren der „Chirped puls amplification“<sup>1</sup>[SM85] anzuwenden. Dazu wird der Laserimpuls in einem Strecker vor der Verstärkung zeitlich verlängert und danach im sog. Kompressor, bei gleichzeitig erhöhtem Bündeldurchmesser, fast bis zu seiner ursprünglichen Dauer rekomprimiert.

#### Oszillator

Als Laserquelle dient das Synergy20 Ti:Sa<sup>2</sup>-System der Firma Femtolaser. Dabei handelt es sich um ein durch den Kerr-Linsen-Effekt passiv Moden-gekoppelten Oszillator mit einer Zentralwellenlänge von 790 nm mit einer spektralen Breite von ca. 40 nm. Daraus ergeben sich Impulsdauern von weniger als 20 fs. Bei einer Repetitionsrate von 75 MHz liefert das System eine Impulsenergie von 5,3 nJ.

#### Strecker

Bevor diese Impulse verstärkt werden können, muss sichergestellt sein, dass die Zerstörschwelle der weiteren Optischen Komponenten nicht überstiegen wird. Die Impulse werden dazu durch Variation der optischen Weglänge für einzelne Wellenlängenkompenten zeitlich in einer Gitteranordnung gestreckt. Besonderes Beachtung findet dabei die Spektrale Bandbreite des Designs, höhere Terme in der Dispersion der Gruppengeschwindigkeit sowie geringst mögliche Abbildungsfehler was durch die Geometrie und die verwendeten Optiken erreicht wird. Dadurch wird eine ausreichend gute spätere Rekomprimierbarkeit und ein hoher Kontrast zwischen den verstärkten Impulsen und dem davor und danach auftretenden Untergrund sichergestellt [Che96].

---

<sup>1</sup>CPA

<sup>2</sup>ein mit Titan-Ionen dotierter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristall [Mou86]

Hierzu werden im Strecker reflektierende Elemente in der sogenannten „Öffner“-Geometrie verwendet [Öff73]. Bei einem Streckungsfaktor von  $\sim 10000$  weist dieser eine hohe spektrale Bandbreite und geringe Aberrationen auf. Eine Pockels-Zelle wählt daraufhin die Impulse für die nun folgende Verstärkung aus und reduziert dabei die Repetitionrate auf 10 Hz.

#### Verstärkung

Für hohen Verstärkungsfaktoren durchlaufen die Impulse zunächst einen regenerativen Verstärker. Dazu werden die Impulse, elektronisch durch Pockels-Zellen gesteuert, in einem Resonator mit einem Verstärkermedium eingeschlossen und nach mehrfachem Umlauf und Abbau der gespeicherten Besetzungsinversion mit einer Energie von ca.  $290 \mu\text{J}$  ausgekoppelt. Durch die Bauweise als eigener Resonator kommt es in diesem Verstärkertyp auch zum Ausbilden von Vor- bzw. Nachimpulsen. Diese werden durch eine weitere Pockelszelle bestmöglich unterdrückt.

Darauf folgt nun ein Multipassverstärker. Wieder wird als Medium ein Ti:Sa-Kristall verwendet. Der Strahlengang ist so ausgelegt, dass die Impulse den Kristall fünfmal durchlaufen und danach eine Energie von ca. 25 mJ besitzen.

Nun erfolgt die Aufteilung des Bündels durch einen polarisationsabhängigen Strahlteiler in den Anrege- und Abtastimpuls. Der Anregeimpuls wird nach Aufweitung des Bündeldurchmessers direkt einem Kompressor zugeführt.

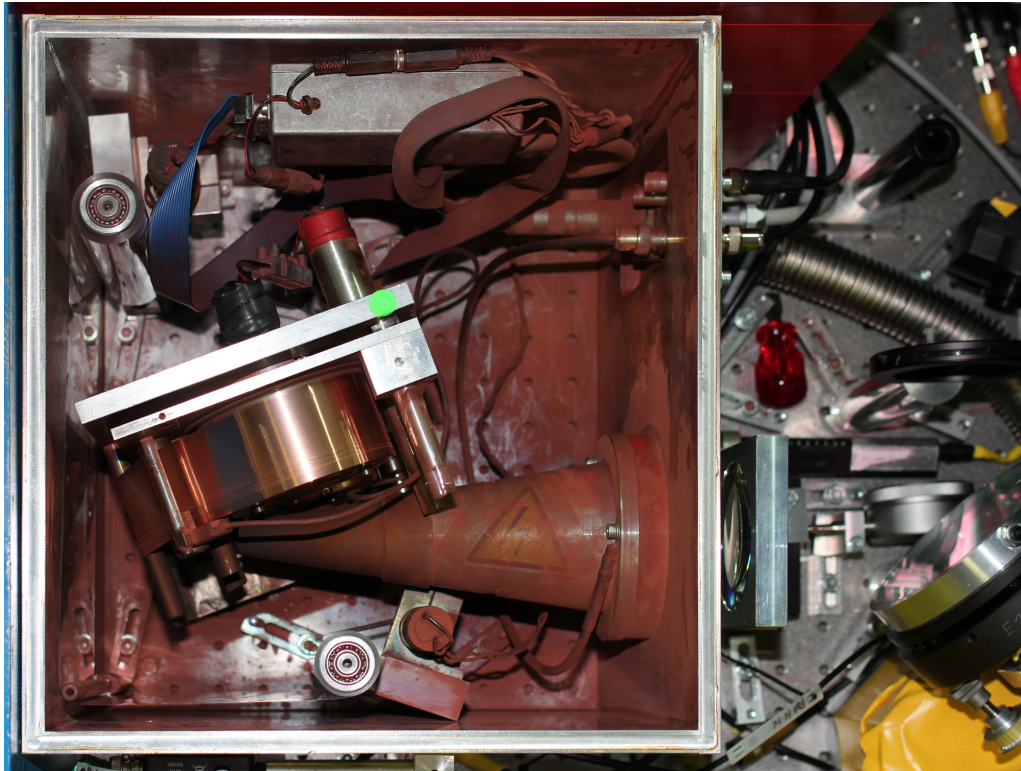
Der Abtastimpuls erfährt eine weitere Verstärkung durch einen zweiten Multipassverstärker. Abermals wird dazu ein Ti:Sa-Medium verwendet, welches mit einem Nanosekunden-Nd:YAG-Laser mit insgesamt 1 J Impulsenergie bei 532 nm gepumpt wurde. Dabei ändert sich das Intensitätsprofil vom ursprünglichen Gaußprofil hin zu einem Rechteckprofil. Vor der anschließenden Rekomprimierung in einem zweiten Kompressor wird der Bündeldurchmesser auf nun 4 cm vergrößert.

#### Kompressor

Das Lasersystem besitzt für den Anrege- und Abtastimpuls zwei getrennte Kompressoren. Beide bestehen aus einem parallelem Gitterpaar, dessen Abstand und Winkel variabel sind, und einem Retroreflektor. Die Anordnung wird auch in Osvey und Ross [OR94] beschrieben. Die Oberfläche der Gitter sind derart ausgelegt, dass der größte Anteil der Intensität in die erste Beugungsordnung abgelenkt wird<sup>3</sup>. Dadurch erreicht der Kompressor eine Effizienz von ca. 70%. Die Impulsdauern nach der Komprimierung liegen bei etwa 45 fs. Zur Kontrolle der Impulsdauer am Ausgang des Kompressors dient für den Anrege-Arm ein nichtlinearer optischer Prozess. Für den Abtast-Arm kann die Effizienz der Röntgenerzeugung herangezogen werden.

---

<sup>3</sup>sog. Blazegitter (von engl. *to blaze* = *funkeln*)



**Abbildung 3.1.:** Blick von oben in die Vakuumkammer der Röntgen-Plasma-Quelle. Der hochenergetische Laserimpuls wird noch außerhalb der Kammer durch eine Linse der Brennweite  $f = 30$  cm (rechts im Bild) auf das Kupferband fokussiert. Danach tritt er durch ein Fenster in der Vakuumkammer, das durch einen Konus vor umherfliegendem Kupfer-Debris geschützt wird. Das Bandlaufwerk (Bildmitte) sorgt für einen ständigen Austausch der Kupferfolie im Fokus. Die Röntgenphotonen treten durch eine Öffnung gegenüber des Eintrittsfensters aus, welches mit einer Kaptonfolie abgedichtet wird. Ein Plastikband schützt die Austrittsöffnung vor Kupferablagerungen.

#### 3.1.2. Röntgenerzeugung

Die Röntgenquelle ist in Form einer sogenannten „laser-getriebene Plasmaquelle“ ausgeführt. Das Grundprinzip ist dem einer herkömmlichen Röntgenröhre sehr ähnlich, in der Elektronen auf ein Zielmaterial hin beschleunigt und dort Elektronen aus inneren Schalen der Cu-Atome herausschlagen werden. Bei der Rekombination werden die für jedes Element charakteristischen Linien emittiert. Zusätzlich tritt Bremsstrahlung auf. Häufig dient Kupfer als Zielmaterial, da hier die charakteristische Kupfer- $K_{\alpha}$ -Linie mit einer Wellenlänge von  $1,54 \text{ \AA}$  [Tho09] große Ablenkwinkel bei der Röntgenbeugung und keine weitere Fluoreszenz der untersuchten Molekülkristalle erwarten lässt.



Die entscheidenden Unterschiede der Laser-Plasmaquelle zur klassischen Röntgenröhre bestehen in der Erzeugung der freien Elektronen und die Art deren Beschleunigung. Röntgenröhren verwenden normalerweise eine Kathode, bestehend aus einer Glühwendel, welche durch starkes Aufheizen, die Elektronen thermisch aus der Metalloberfläche freisetzt. Die Beschleunigung erfolgt daraufhin durch ein statisches elektrisches Feld zwischen Kathode und Zielanode. In der, während dieser Arbeit aufgebauten, Laser-Plasma-Quelle (siehe auch Abbildung 3.1) dient ein Laserpuls sowohl zur Erzeugung der freien Elektronen, als auch zu deren Beschleunigung. Der experimentelle Aufbau wurde wie folgt durchgeführt.

Der hochenergetische Laserimpuls wird mit einer „Bestform“-Linse der Brennweite  $f = 30 \text{ cm}$  auf das Zielmaterial fokussiert. Die Fokalebene kann durch eine Motorisierung aus der Ferne nachjustiert werden. So kann die Fläche und damit die Flächenleistungsdichte im Bereich des Kupfer-Ziels variiert werden. Die erreichbare Flächenleistungsdichte liegt im Bereich von  $10^{15}$  bis  $10^{16} \text{ W/cm}^2$  und kann bereits die umliegende Luft ionisieren. Daher ist es notwendig die Röntgenquelle unter einem starken Unterdruck von weniger als  $5 \cdot 10^{-7} \text{ bar}$  zu betreiben. Das Kupferziel selbst stellt eine Band mit  $20 \mu\text{m}$  Dicke dar, welches nach jedem Impuls automatisiert verfahren wird. Die Geschwindigkeit des Bands beträgt ca.  $2 \text{ mm/s}$ , somit ist gewährleistet, dass jeder Laserimpuls auf eine unversehrte Kupferfläche trifft.

Zunächst wird bereits durch die Intensitäten eines Vorpulses, oder der ansteigenden Flanke des Hauptpulses das Material an der Eintrittsoberfläche des Kupfer-Bandes verdampft und ionisiert [Lu09]. Somit entsteht ein Plasma mit freien Elektronen und Kupfer-Kationen. In der Röntgen-Plasma-Quelle erfolgt die Beschleunigung der Elektronen durch das Wechselfeld des Laserimpulses. Die in der Plasmaphysik diskutierten Modelle (inverse Bremsstrahlung, resonante Absorption und Brunel-Effekt [Bru87, WK97, MB10, Kru88]) zur Absorption von elektromagnetischen Wellen bei den hier erreichten Laserintensitäten wurden ausführlich in der Dissertation von Julian Schauseil [Sch15] behandelt. Die Energie des Laserfelds wird in eine Temperatursteigerung des Plasmas und damit zu einer höheren Geschwindigkeit der Elektronen umgesetzt. Die Emission der charakteristischen  $K_\alpha$ -Strahlung erfolgt beim Auftreffen der Elektronen auf das Kupfer im hinteren Teil des Bandes. Wie bei der klassischen Röntgenröhre ist die Emission ungerichtet und nicht kohärent.

Der nach der Röntgenerzeugung vom Kupferband (zumeist senkrecht) herausgeschlagene Debris aus freiem Kupfer muss aufgefangen werden, da er sich sonst in der Austrittsöffnung der Vakuumkammer und auf dem Eintrittsfenster ablagert und dadurch die Effizienz der Anlage mit der Zeit abnimmt. Dazu wurde zunächst vor beiden Öffnungen ein Plastikband angeordnet, welches kontinuierlich seitlich ausgetauscht wurde. Allerdings ergaben sich durch die ungleichmäßige Dicke des Bandes und die daraus folgende Verformung der räumlichen Impulsform starke Intensitätsschwankungen im Fokus und damit auch ein hohes Rauschen der Plasmaquelle. Daher wurde das Band vor der Eintrittsöffnung durch den in Abbildung 3.1 gezeigten Konus ersetzt. Nur noch Debris aus einem kleinen Raumwinkel kann jetzt auf das

Eintrittsfenster gelangen. So konnten starke Ablagerungen an dem Fenster über einen Messzyklus von 8 bis 10 Stunden verhindert werden. Nach diesem Umbau zeigt die Röntgenintensität einen RMSE<sup>4</sup> von 5 % bis 10 % und eine kontinuierliche Abnahme von 2%/h [Sch15].

Die aus der Austrittsöffnung austretende Strahlung ist ungerichtet und die Intensität nimmt folglich mit dem Quadrat des Abstandes ab. Erst durch eine geeignete Abbildung der Quelle auf die Probe lässt sich eine ausreichende Photonenzahl auf der Probe erreichen. Bargheer et al. [Bar05] und Shymanovich et al. [Shy08] haben dazu unterschiedliche Konzepte untersucht (mehrlagige einfach-reflektive Spiegel, torodial gebogene Germaniumkristalle, ellipsoide Kapillaren, Polykapillaren, sowie mehrlagige Montel-Optiken). Dabei traten besonders Unterschiede im Aufsammelwinkel, Arbeitsabstand und den erreichbaren Impulsdauern auf. Die hier verwendete *Montel*-Optik [Mon54] lässt die größte Photonenzahl im Fokus erwarten. Zudem ermöglicht sie einen großen Arbeitsabstand und somit einen sehr spitzen Winkel zwischen Anregung und Abtastung. Außerdem liegt ihre zeitliche Dispersion im Bereich weniger Femtosekunden und verringert folglich die Zeitauflösung des Experiments nicht wesentlich. Die Optik besteht aus zwei elliptischen Spiegeln, die senkrecht zueinander angebracht sind. Nur Strahlen, die von beiden Spiegeln abgelenkt werden, kreuzen sich im Bildpunkt der Optik. Strahlen die nur jeweils einen der Spiegel überstreichen, sind als Linien, in deren Kreuzungspunkt der Fokus liegt in der Fokalebene sichtbar (siehe Abbildung 3.4). Sie können zur Referenzierung des Röntgenflusses (s. u.) herangezogen werden. Mit dem in diesem Experiment verwendete Modell wurde ein Photonenfluss von  $3,8 \cdot 10^9$  Photonen/s bei einer Vergrößerung der Quelle ( $\varnothing \approx 0,1$  mm) um den Faktor 3 erreicht. Der Konvergenzwinkel der Röntgenstrahlung nach der Optik beträgt  $0,7^\circ$  [Sch15].

#### 3.1.3. Probenort und Detektion

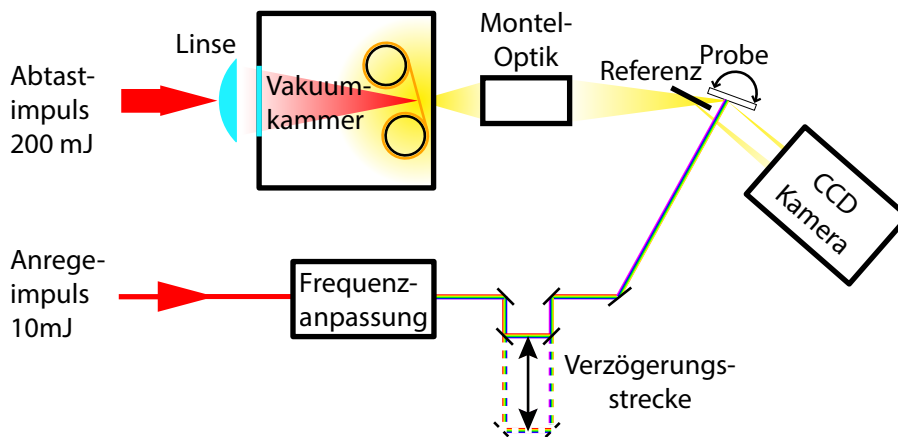
In Abbildung 3.2 ist der Aufbau des Anrege-Abtast-Experiments dargestellt. Um die hohe zeitliche Auflösung zu erreichen werden der frequenzkonvertierte Anregungsimpuls und der Röntgen-Abfrage-Impuls am Probenort überlagert. In diesem Experiment erfolgt die zeitliche Abtastung durch Variation der optischen Weglänge im Anregearm. Das Experiment wird bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten wiederholt, bis ein kompletter Zeitverlauf aufgezeichnet ist. Die Steuerung der Verzögerungsstrecke und die jeweilige Aufzeichnung des Beugungsbildes erfolgt durch eine selbst entwickelte Labview-Software weitgehend automatisiert.

#### Räumlicher und zeitlicher Überlapp

Der Probenkristall wird auf einem Goniometer gehalten, welches auch vom Messrechner gesteuert wird. So lässt sich das Experiment auch für unterschiedliche

---

<sup>4</sup>engl.: root-mean-square error



**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung des Aufbaus für das zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperiment. Aus einer gemeinsamen Quelle stammende Laserimpulse werden durch einen Strahlteiler (nicht im Bild) in Anrege-Impuls und einen synchronen Abtast-Impuls aufgespalten. Die Anregeimpulse werden optional frequenzkonvertiert und dabei an die Absorptionseigenschaften der Probe angepasst. Danach können durch eine mechanische Verzögerungsstrecke unterschiedliche Verzögerungszeiten eingestellt werden. Die Anregung der Probe erfolgt möglichst im spitzen Winkel zur Abtastung. Die Abtastung findet mittels ultrakurzer Röntgenimpulse statt, deren Erzeugung im Absatz 3.1.2 erläutert wurde. Die Montel-Optik bildet die Röntgenquelle auf die Probe ab. Eine Referenz, bestehend aus HOPG, dient der Bestimmung der momentanen Röntgenintensität im betrachteten Raumwinkel. Sowohl die Intensität der Referenz- als auch die des untersuchten Röntgenreflexes der Probe werden mit einer CCD-Kamera detektiert.

Bragg-Reflexe bzw. Beugungswinkel wiederholen. Der Drehpunkt des Goniometers wird bei der Justage des Messaufbaus in den durch die Montel-Optik zuvor festgelegten Fokus gefahren. Den späteren Probenort markiert dabei eine repositionierbare Lochblende, durch die das Röntgenstrahlenbündel geführt wird. Erst danach wird auch der Strahlengang der Anregung durch die Lochblende geführt.

Nun muss der Punkt des zeitliche Überlapp, also die Position der Verzögerungsstrecke für gleichzeitiges Eintreffen von Anrege- und Abtastimpuls am Probenort bestimmt werden. Dieser Nullpunkt definiert den Start der angestoßenen Reaktion und ist für die Interpretation der Messdaten unabdingbar. Für dessen Bestimmung existieren für optische Anregung zum einen und Röntgenabtastung zum anderen unterschiedliche Verfahren. Allerdings sind diese meist selbst experimentell aufwendig, da sie einen speziellen Aufbau oder nicht-kommerziell erhältliche Halbleiterheterostrukturen benötigen. Daher wurde hier auf ein rein optisches Verfahren mittels nichtlinearer Optik gesetzt, das die Summenfrequenz aus dem Anregeimpuls und dem zur Röntgenerzeugung verwendeten Impuls setzt. Dazu wird das Kupferband der Quelle entfernt und die Montel-Optik derart ersetzt, dass die optische Weglänge des verwendeten Abtastimpulses bestmöglich der des Röntgenimpulses entspricht. Ein BBO-Kristall dient als nichtlineares Medium der Summenfrequenzerzeugung.

#### Nullpunktsbestimmung mit GaAs

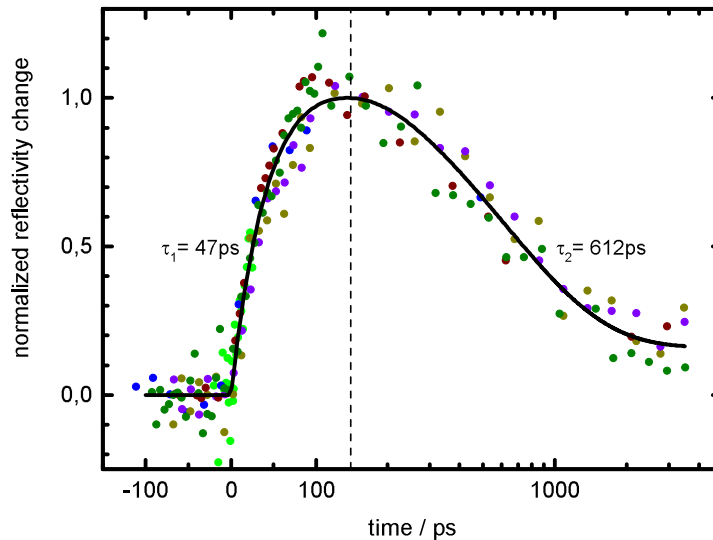
Danach wird das zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperiment wiederhergestellt (Kupferband und Montel-Optik), ein GaAs-Kristall an die Probenposition gebracht und sowohl der zeitliche als auch der räumliche Überlapp mit den Röntgenimpulsen bestätigt [Ros99]. Dazu wurde die Intensitätszunahme des (1 1 1)-Reflexes nach Anregung mit fs-Lichtimpulsen der Wellenlänge 800 nm betrachtet. Die Bestimmung des zeitlichen Nullpunkts erfolgte anhand der Anpassung an die steigende Flanke.

Dabei ergaben sich Abweichungen des zeitlichen Nullpunkts zwischen den beiden Verfahren von bis zu  $t_0 = 25$  ps, welche auf die leicht abweichende optischen Weglängen zurückzuführen sind. Es müssen folglich unabhängige Messungen, um vergleichbar zu sein, entweder nullpunktskorrigiert ( $t \rightarrow t - t_0$ ), oder mit nur einer einzigen Justage durchgeführt werden. Dabei ist zu bemerken, dass die Nullpunktskorrektur nur bei ausreichend großen Signalen durchführbar ist. In Abbildung 3.3 sind die normierten und nullpunktskorrigierten Messungen, die vor den weiteren Experimenten durchgeführt wurden, zusammengestellt. Es ergaben sich für das Ansteigen des Signals eine Zeitkonstante von  $\tau_1 = 47$  ps. Der Abfall erfolgt mit einer Zeitkonstante von  $\tau_2 = 612$  ps, wobei ein Offset von  $\Delta y = 0,12$  ermittelt wurde.

Durch diese Experimente konnte sowohl die Funktionsfähigkeit der Anlage bestätigt, als auch ihre zeitliche Auflösung bestimmt werden. Eine ausführliche Interpretation der Messung findet sich in [Sch15].

#### Detektion und Signalaufbereitung

Die Aufnahme der Röntgensignale erfolgte mit einer CCD-Kamera (siehe Abbildung 3.4 a) des Modells SCX:1300 vom Hersteller Princeton Instruments [Ins06]. Sie besitzt ein Eintrittsfenster aus Beryllium, welches für Röntgen-Strahlung transparent ist. Direkt danach werden die Röntgenphotonen, zur Steigerung der Detektionseffizienz im harten Röntgenbereich, in einem Szintillator-Schirm in sichtbares Licht ( $\sim 550$  nm) gewandelt. Eine Optik, bestehend aus einem Glasfaserbündel verkleinert das Bild den Faktor 1,5 und bildet es auf dem CCD-Chip ab. Allerdings erzeugt es auf den Aufnahmen ein Wabenmuster, welches in der späteren Signalaufbereitung korrigiert werden muss. Dazu wurde einmalig für jedes Pixel eine effektive Empfindlichkeit, durch Aufnahme eines Bildes bei gleichmäßiger Ausleuchtung, bestimmt (siehe Abbildung 3.4 b). Der Sensor selbst besitzt einer Auflösung von  $1340 \times 1300$  bei einer Pixelgröße von  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ . Somit beträgt seine empfindliche Fläche  $26,8 \text{ mm} \times 26,0 \text{ mm}$ . Die Temperatur des Sensor wird durch ein wassergekühltes Peltier-Element bei  $-35^\circ\text{C}$  gehalten. Dadurch wird ein geringer Dunkelstrom von  $0,5e^-/\text{s}/\text{Pixel}$  erreicht. Der aus dem Dunkelstrom resultierende Hintergrund kann durch einfaches Abziehen eines unbelichteten Bildes mit gleicher Aufnahmedauer korrigiert werden.



**Abbildung 3.3.:** Zeitaufgelöste Röntgenbeugung an Gallium-Arsenid ((111)-Reflex) nach Anregung mit 800 nm. Durch Anpassung der vorderen Flanke konnte der zeitliche Nullpunkt bestimmt werden und die justageabhängige Verschiebung  $t_0$  bestimmt werden. Nach einer Nullpunktskorrektur ( $t \rightarrow t - t_0$ ) liegen die einzelnen normierten Messungen gut übereinander und es ergeben sich für den Anstieg eine Zeitkonstante von 47 ps und für den anschließenden Abfall der Intensität eine Zeitkonstante von 612 ps. Nach langen Zeiten bleibt ein kleiner Offset von  $\Delta y = 0,12$ .

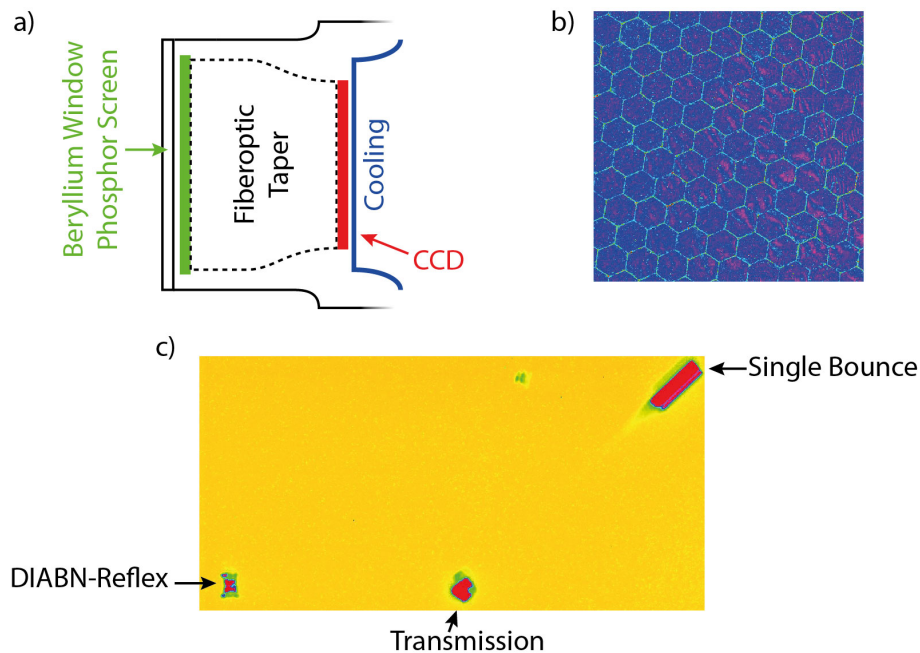
### Referenzierung

Die große Detektionsfläche macht es möglich gleichzeitig mehrerer Bragg-Reflexe oder zusätzlich einen der in der Montel-Optik nur einfach abgelenkten Strahlen aufzuzeichnen. Hier wurde zusätzlich eine HOPG<sup>5</sup>-Scheibe in den Röntgenstrahlengang eingebracht (siehe Abbildung 3.2) und der Bragg-Reflex detektiert.

Da die Emission der Röntgenphotonen hochgradig anisotrop in den Raum erfolgt, ist es notwendig die Intensität, welche in den Akzeptanzwinkel der Probe fällt genau zu bestimmen. Dafür haben sich drei Verfahren herauskristallisiert. Erstens zeigen die Randbereiche der in der Montel-Optik einfach abgelenkten Strahlen (engl. single bounce) eine hohe Korrelation zu der Intensität im Fokus des Experiments<sup>6</sup> (siehe Abbildung 3.4 c). Besser ist es, nur den Teil des Röntgenbündels mit einer Schlitzblende auszuwählen, der in den Akzeptanzwinkel der Probe fällt und diesen mit dem HOPG-Strahlteiler zu referenzieren. Allerdings erfordert die Justage der

<sup>5</sup>hochorientiertes pyrolytisches Graphit

<sup>6</sup>Diese Art der Referenzierung eignet sich besonders für Messungen der Transmission, da in dieser Geometrie weitere Bragg-Reflexe nur schwer auf der Sensorfläche abzubilden sind.



**Abbildung 3.4.:** a) Aufbau der Röntgen-Kamera. Das Eintrittsfenster aus Beryllium ist für die eintreffenden Röntgen-Photonen transparent. Danach werden die Photonen von einem GdOS:Tb-Szintillator in sichtbares Licht konvertiert ( $\sim 550$  nm). Eine Faseroptik bildet das Bild auf die CCD ab, deren Konstruktion eine in b) abgebildete, wabenförmige Intensitätsverteilung in den Aufnahmen erzeugt. c) Aufnahme einer zeitgleichen Beugungs- sowie Transmissionsmessung an DIABN. Auch ein durch die Röntgenoptik auftretender einfach abgelenkter Strahlen (engl. single bounce) ist zu sehen, welcher zur Referenzierung der momentanen Röntgenintensität herangezogen werden kann.

Schlitzblende zusätzlichen Aufwand und benötigt wertvolle Messzeit. Schließlich war es auch möglich eine ähnliches Vorgehen mit der Auswertesoftware nachträglich zu realisieren. Dazu wird aus dem, in der Aufnahme wesentlich breiteren, Reflex der HOPG-Referenz nur ein Teil zur Referenzierung herangezogen. Die Auswahl der entsprechenden Region erfolgt durch Minimierung des Rauschens bzw. Maximierung der Korrelation zwischen der Intensität innerhalb der Teilregion und der Intensität des Bragg-Peaks der Probe in einer gesonderten Referenzmessung.

Weitere Details des Versuchsaufbaus finden sich auch in [Tro10, Hof13, Led13] und [Sch15].

## 3.2. Spektroskopische Messmethoden

Es ist anhand der obigen Schilderung deutlich, dass die zeitaufgelöste Röntgenstrukturanalyse mit einem enormen experimentellen Aufwand verbunden ist. Oft ist es einfacher sich der Problemstellung zunächst mit spektroskopischen Untersuchungen

anzunähern. Leider ist auch die Durchführung der zeitaufgelösten Messungen bei verschiedenen Temperaturen und in unterschiedlichen Lösungen oft nicht weniger anspruchsvoll. Sie sollten daher auch erst nach Ermittlung vielversprechender Parameterkombinationen begonnen werden. Daher folgen hier zunächst die Beschreibung der stationären temperaturabhängigen Absorptions- und Emissionsmessung sowie der Aufbau zur Bestimmung der zugehörigen Quantenausbeuten. Im Anschluss findet die Darstellung der Streak-Kamera und des Experiments zur zeitaufgelösten Fluoreszenz statt.

### 3.2.1. Stationäre temperaturabhängige Absorption

Für temperaturabhängige Messungen der Absorption stehen am Lehrstuhl ein *Shimadzu UV-1800* mit dem Temperierungseinschub qChanger der Firma Quantum Northwest und der zugehörigen Kontrolleinheit TC1 zur Verfügung. Dabei wird die Temperatur der Probe durch einen Peltierelement eingestellt. Es zeigte sich, dass die Kühlung der Rückseite dieses Peltierelements den erzielbaren Temperaturbereich beschränkte. Somit wurde diese durch einen Wasserkreislauf erweitert. Messungen bei unter 10 °C erfordern außerdem eine Spülung der Probenkammer mit Trockenluft, da sich sonst Kondenswasser an den Küvettenoberflächen niederschlägt und ggf. dort sogar gefriert. Die Menge der durch die Trockenluftspülung eingebrachten Wärme begrenzt allerdings den Temperaturbereich bei minimal –20 °C. Die Probe wurde während der gesamten Messung stetig durchmischt und 10 minütiges Warten zwischen den Messungen der einzelnen Spektren stellte eine ausreichend gleichmäßige Temperierung sicher. Das Erreichen sehr tiefer Temperaturen dauert aufgrund der Trockenluftspülung bis zu 30 min. Die Reihenfolge der Temperaturen einer Messreihe wird zufällig gewählt und jeweils ein Spektrum zu Beginn und nach Ende der Messreihe bei 20 °C durchgeführt. So wird sichergestellt, dass keine Fehler aufgrund von photoinduzierten Änderungen der Probe durch das Messlicht, oder Änderung der Probenkonzentration aufgrund von Verdampfen das Ergebnis systematisch verfälschen.

### 3.2.2. Stationäre temperaturabhängige Fluoreszenz

Auch das für die Fluoreszenzmessungen verwendete Spektrometer *Fluorolog* der Firma Horiba Jobin Yvon kann mit eine Temperiereinheit von Quantum Northwest (TC125) erweitert werden. Das Vorgehen bezüglich der Temperierung unterscheidet sich somit kaum von dem bei der temperaturabhängigen Absorption. Alle hier gemessenen Proben wurden bei 390 nm mit einer Spaltbreite von 1 nm angeregt. Die relativ hohe Belichtungsleistung von 0,17 mW führte zu einer nicht zu vernachlässigenden Anreicherung von Photoprodukten. Daher wurde die Equilibrierungszeit zwischen den Temperaturschritten für eine Rückbelichtung der Proben direkt im Spektrometer durch entsprechende Wahl der Anregungswellenlänge genutzt. Der Austrittsspalt

wurde auf 5 nm Breite eingestellt und jeder Messpunkt über 1 s integriert. Die Steuerung eines Messzyklus konnte innerhalb der mitgelieferten Softwareumgebung von Horiba Scientific weitgehend automatisiert werden und temperaturabhängige Emissionsmessungen stehen nun unkompliziert zur Verfügung.

#### 3.2.3. Bestimmung der Isomerisierungsquantenausbeuten

Die Messungen zur Bestimmung der Isomerisierungsquantenausbeuten wurden mithilfe des *Shimadzu* Absorption-Spektrometers (s. o.) durchgeführt. Das Vorgehen beruht darauf ein Probenmolekül, welches zu Beginn der Messung ausschließlich als Edukt der Photoreaktion, z. B. in Form des Z-Isomers, vorliegt, mit einer genau definierten Photonenanzahl zu beleuchten. Die Anzahl der Moleküle, welche eine photoinduzierte Reaktion ausführen, lässt sich daraufhin durch Beobachten der Absorptionsänderung bei einer Abfragewellenlänge abschätzen. Die Extinktionen der Edukte und Produkte (z. B. Z/E-Isomere) sollten sich bei dieser Wellenlänge möglich stark unterscheiden.

Die Optische Dichte der Probe muss so gewählt werden, dass die Photonen der verwendeten Anregungswellenlänge vollständig in der Probe absorbiert werden. Allerdings darf es lokal nicht zu einer Anreicherung von geschalteten Molekülen kommen. Dazu wird die Probe mithilfe eines Magnetrührers ständig ausreichend durchmischt. Ein zu großes Volumen lässt sich in der Küvette nicht schnell genug austauschen. In den Messungen konnte eine vollständige Durchmischung in unter 2 s erreicht werden.

Zu Beginn der Messung kann noch davon ausgegangen werden, dass die Konzentration des Photoprodukts (E-Isomers) gleich null ist. Daher nimmt nach Zuschalten der Belichtung die Absorption mit konstanter Steigung zu. Erst wenn eine nicht länger zu vernachlässigende Anzahl der Moleküle auch als Produkt vorliegen und damit auch zurück geschaltet werden können, wird ein nicht linearer Verlauf deutlich.

Durch Beschränkung der Auswertung auf den linearen Teil der Absorptionsänderung kann die Anzahl der von  $Z \rightarrow E$  geschalteten Moleküle bestimmt werden. Wird diese mit der Anzahl der absorbierten Anregungsphotonen ins Verhältnis gesetzt, so erhält man die Isomerisierungsquantenausbeuten [Bri14].

$$\phi_{Z \rightarrow E} = \frac{h \cdot c \cdot N_A \cdot V}{P \cdot \lambda_{\text{exc}} \cdot (\varepsilon_E - \varepsilon_Z) \cdot z} \cdot \frac{\Delta A}{\Delta t} \quad (3.1)$$

Dabei sind  $V$  das Probenvolumen,  $P$  die absorbierte Leistung,  $\lambda_{\text{exc}}$  die verwendete Anregungswellenlänge ( $\varepsilon_E - \varepsilon_Z$ ) die Differenz der Extinktion bei der Abtastwellenlänge,  $z$  die Schichtdicke im Abtaststrahlengang und  $\frac{\Delta A}{\Delta t}$  die zeitliche Änderung der Absorption bzw. die ermittelte Steigung aus der Messung.

Konkret wurde die Isomerisierungsquantenausbeuten von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me und HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub> in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht (siehe Kapitel 5.3 und 6.1.3). Jeweils 1 cm<sup>3</sup> der Lösungen befand sich in QS-Küvetten der Firma Hellmann und wurde direkt durch die Einfüllöffnung belichtet. Ein Deckglas schloss die Küvette ab, um Volumenänderungen aufgrund von Verdunstung der Probe zu



verhinderte. Die optische Dichte der Probe wurde bei der verwendeten Anregungswellenlängen auf etwa 3 eingestellt, sodass die gesamte eingestrahlte Leistung absorbiert wurde. Die Füllhöhe und damit die Schichtdicke für die Anregung betrug 1 cm. Zur Belichtung standen Laser mit 405 nm, 442 nm und 473 nm zur Verfügung. Vor der Messung muss das Spektrum auf Bestandteile der Fundamentalen der Lasererzeugung überprüft werden. Die Belichtungsleistung wurden mit einem Thorlabs Powermeter mit Si-Detektor direkt am Probenort auch hinter einem Deckglas gemessen, sodass die Werte nur, aufgrund der Reflektion an der Flüssigkeitsoberfläche um 4% korrigiert werden mussten. Das Powermeter selbst vollzog dabei eine wellenlängenabhängige Korrektor für den verwendeten Detektor.

Die Messung der Absorptionsänderung erfolgte zeitgleich durch den senkrecht zur Anregung ausgerichteten Strahlengang des Shimadzu-Spektrometers. Das Anregungslicht wurde je nach verwendetem Laser durch zusätzliche Transmissionsfilter der Firma Schott Glas GmbH vor den Eingängen des Spektrometers unterdrückt.

### 3.2.4. Zeitaufgelöste und temperaturabhängige Fluoreszenzmessung mithilfe der Streak-Kamera

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden an einer Hamamatsu Streak-Kamera (dt.: Schmierbildkamera) (C5680-24-C) wie bereits durch Franziska Graupner [Gra15] beschrieben durchgeführt. Die Anregung erfolgte mittels eines femtosekunden CPA (engl.: chirped pulse amplification) Lasersystem (Clark CPA 2001, 180 fs, 778 nm, 1 kHz). Direkt nach dem Ausgang des Lasersystems wurde die Repetitionsrate durch ein Unterbrecherrad (3501 Optical Chopper, Newport Corporation) auf ein elftel reduziert, um die Akkumulation von Photoschäden aufgrund der Anregung weitgehend zu unterdrücken. Die Anregungswellenlänge betrug nach Frequenzverdopplung in einem Beta Barium Borat(BBO) Kristall 390 nm und war somit optimal an die Absorption des Probenmoleküls angepasst. Nach Reduktion der Impulsenergie auf 100 nJ, erfolgte die Fokussierung mit einem Durchmesser von 70  $\mu\text{m}$  auf die Probe, welches durch eine Quarzglas-Küvette mit einer optischen Pfadlänge von 0,5 mm gepumpt wurde. Ein vollständiger Austausch der Probe zwischen zwei aufeinander folgenden Impulsen wurde mittels einer Spritzenpumpe (Nanopump der Duratec Analysetechnik GmbH) sichergestellt.

Nach der Zubereitung von jeweils 3 ml Probenlösung in den unterschiedlichen Lösungsmitteln wurden die Konzentration so eingestellt, dass die Optisch Dichte in der Durchflussküvette 0,1OD betrug. Das Temperiergeräte ministat cc3 der Huber Kältemaschinenbau AG stellte die Temperatur des Vorratsgefäßes, der Leitungen und des Probenhalters sicher. Durch Spülen der Küvetten-Umgebung mit gekühlter Trockenluft wurde Kondenswasser an den Oberflächen verhindert. Zudem wurden die Moleküle im Vorratsgefäß durch Belichtung mit der Kaltlichtlampe KL2500 LCD

### 3. Methoden

---

(Schott AG) unter Verwendung des Wärmeschutzglases KG4 und entsprechender Orange- und Gelbgläser kontinuierlich zurückbelichtet.

Ein UV-Achromat ( $f = 80$  mm,  $\varnothing = 20$  mm, OUV 4.20, B. Halle Nachfl. GmbH) kollimiert die Emission. Um anisotropische Effekte auszuschließen wurde die Fluoreszenz unter magischen Winkel der Polarisation gemessen. Dazu wurde ein Drahtgitter-Polarisator von Moxtek Inc. Model UBB01C im Strahlengang eingebaut. Ein GG435-Filter unterdrückt zusätzlich Streulicht der Anregung und die Ramanbande des Lösungsmittels. Ein zweiter Achromat ( $f = 75$  mm; NUV, Edmund Optics) bildet die Fluoreszenz auf den Eintrittspalt des Spektrographen ( $f = 300$  mm, 50 Linien pro mm, Blaze-Wellenlänge: 600 nm, Eintrittsspalt: 100-150  $\mu$ m, Acton Series SP2356, Princeton Instruments) ab.

Die Datenaufzeichnung erfolgte im Einzelphotonenzählmodus der Streak-Kamera mit teils über 600 000 aufsummierten Einzelschüssen. Unterschiedliche Zeitfenster im Bereich von 2 ns bis 0,2 ns wurden verwendet, um eine den Proben angepasste Zeitauflösung zu erreichen. Nach der Datenerhebung konnten die Daten mit der HPD-TA8 Software Jitter-korrigiert werden.

## 4. Der TICT-Zustand in DMABN und DIABN

Seit der Entdeckung der dualen Fluoreszenz in Dimethylaminobenzonitril (DMABN) Anfang der 60er Jahre durch Lippert et al. [Lip62, Lip61] wird deren Ursache in der Literatur fortlaufend diskutiert [GRR03, Lip87]. Dabei stellt dieses Molekül eines der einfachsten Systeme dar, in denen ein Elektronen-Donor (D) und ein Elektronen-Akzeptor (A) durch eine C–C-Einfachbindung kombiniert sind. Dadurch ergeben sich für diese Verbindung stark eingeschränkte Freiheitsgrade. Die beiden Fluoreszenzbanden hängen sowohl von der Temperatur, als auch der Wahl des Lösungsmittels ab. Daraus ergibt sich, dass diese aus zwei unterschiedlichen Minima der Potentialhyperfläche des ersten angeregten Zustands stammen müssen (siehe Abbildung 4.3). Der Übergang aus dem Charge-Transfer-Zustand (CT) ist mit einer starken Änderung des Dipolmoments ( $\mu_A^* \approx 17 \text{ D}$  [Gal05]) verbunden und findet vermehrt in polarer Umgebung statt [Lip62], woraus sich auf eine Umverteilung der Ladung im Molekül schließen lässt (engl.: intramolecular charge transfer (ICT)).

Die Strukturen des Moleküls direkt nach der Absorption eines Photons, im lokal angeregten Zustand, und nach dem Ladungstransfer in den ICT-Zustand sind dabei von besonderem Interesse, da sie die Stabilisierung erklären könnten. In der Literatur wurden dazu einige Modelle diskutiert [GRR03]. Nur zwei davon sind bis heute aktuell: das planare ICT (PICT) und das „twisted“ (dt.: verdrillt) ICT (TICT)-Modell (siehe Abbildung 4.2).

Der Vorschlag von Zachariasse [Zac00] umfasst eine Änderung der Konfiguration der Aminogruppe. Das Molekül soll sich gegenüber der Struktur des Grundzustands im ICT-Zustand, einhergehend mit einer Änderung der Bindungslängen, planarisieren.

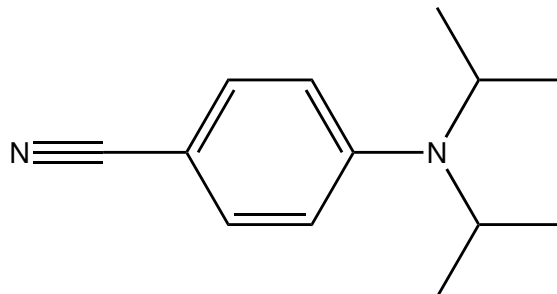
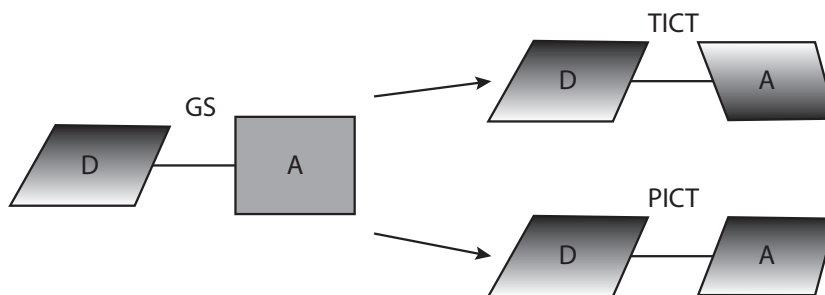


Abbildung 4.1.: Strukturformel von DIABN



**Abbildung 4.2.:** Schemata zu den PICT und TICT Modellen: Im Grundzustand (GS) sind der Elektronen-Donor (D) und ein Elektronen-Akzeptor (A) entlang einer zentralen C–C-Einfachbindung bereits leicht verkippt. Beispielsweise liegt in DIABN im Grundzustand eine Verdrehung um  $\sim 33^\circ$  vor [PK01, Kwo02]. Die Stabilisierung nach Anregung erfolgt nun durch eine Drehung um die zentral C–C-Einfachbindung. Im PICT-Modell erfährt das Molekül eine Planarisierung. Im TICT-Modell wird der Elektronen-Akzeptor weiter aus der Ebene des Elektronen-Donors herausgedreht, sodass die beiden Molekülfragmente senkrecht aufeinander stehen.

Wohingegen das TICT-Modell von einer Drehung der Dimethyl-gruppe aus der Ebene des Phenylrings um  $90^\circ$  ausgeht [RGG73, GRA79].

Für eine endgültige Entscheidung zwischen den beiden Vorschlägen wurde eine Vielzahl an spektroskopischen Untersuchungen und theoretischen Rechnungen an DMABN und seinen Derivaten durchgeführt. Das Review von Grabowski et al. [GRR03] liefert eine Zusammenfassung und einen umfassenden Überblick. Die jüngste Literatur bevorzugt dabei das TICT-Modell mehrheitlich [PKJ13, Geo15].

Zusätzlich ist durch das neu entstandene Feld der zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperimente eine direkte Beobachtungsmethode für Strukturdynamiken in Molekülen verfügbar geworden, die eventuell in der Zukunft eines der Modelle bestätigen kann. Als Probenmolekül eignet sich das Derivat 4-(Diisopropylamino)benzonnitril (DIABN) (siehe Abbildung 4.1), da von Druzhinin et al. [DDZ01] die duale Fluoreszenz – im Gegensatz zu DMABN [DZ03] – auch in seiner kristallinen Form nachgewiesen werden konnte. Sie schlossen, anhand der Stokes-Verschiebung der ICT-Fluoreszenz, auf eine polare Umgebung innerhalb des Kristalls, ähnlich der einer Lösung in Ethylacetat oder Tetrahydrofuran. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Röntgenexperimente an dem Derivat DIABN finden sich am Ende dieses Kapitels.

### 4.1. Eigenschaften von TICT-Zuständen

Ein ähnliches Verhalten wie in DMABN wurde auch in wenig verwandten Molekülklassen beobachtet [Sas14, Sin13, MRS16]. Hier sollen zunächst typische Eigenschaften des TICT-Zustands zusammengefasst werden, um anhand des im den nächsten Ka-

piteln untersuchten Hemithioindigo-Derivat überprüfen zu können, ob auch hier ein TICT-Zustand vorliegt.

**Duale Fluoreszenz** Eine der ersten Beobachtungen dualer Fluoreszenz erfolgte von [Lip62] an dem Molekül Dimethylaminobenzonitril (DMABN) im Jahr 1962. In polaren Lösungsmitteln (siehe Kapitel 2.3.1) zeigten sich zwei Fluoreszenzbanden. Abbildung 4.3 stellt den schematischen Verlauf der Potentialfläche und der Übergänge dar. Die Emission erfolgt zunächst aus dem *lokal angeregten*<sup>1</sup> Zustand (LE). Dieser weist eine schwach ausgeprägte Stokes Verschiebung auf und wird oft als die „normale“ Emissionsbande  $F_B$ , B oder  ${}^1L_b$  [Pla49] bezeichnet. Die zweite „anormale“ Emission  $F_A$ , A oder  ${}^1L_a$  erfolgt nach dem Übergang in einen Ladungs-Transfer<sup>2</sup>-Zustand (CT). Ihre Intensität hängt von der Temperatur sowie der Polarität und Viskosität der Umgebung ab. Die  $F_A$ -Emissionsbande ist meist deutlich stärker rotverschoben. Nach Zachariasse et al. [Zac97] wird dies durch die starke Anhebung des Grundzustands  $S_0$  in der Franck-Condon Region der  $F_A$ -Fluoreszenz begründet [Zac96, Zac97, Roo06]. Die vermutete Ursache liegt in der Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle aufgrund des bei der Ladungstrennung [Ret86b] entstehenden großen Dipols im  $S_1$  (siehe nächster Paragraph). Die Relaxation erfolgt nun in einen Grundzustand, der als unpolarer Zustand durch die Lösungsumgebung nicht stabilisiert ist (vgl. Kapitel 2.3.1)

**Dipol Moment des angeregten Zustands** Die Ladungstrennung in DMABN, DIABN und den verwandten Molekülen im TICT Zustand führt zu einer starken Zunahme des Dipolmoments. Daher kann dieser oft nur in polarer Umgebung gebildet werden.

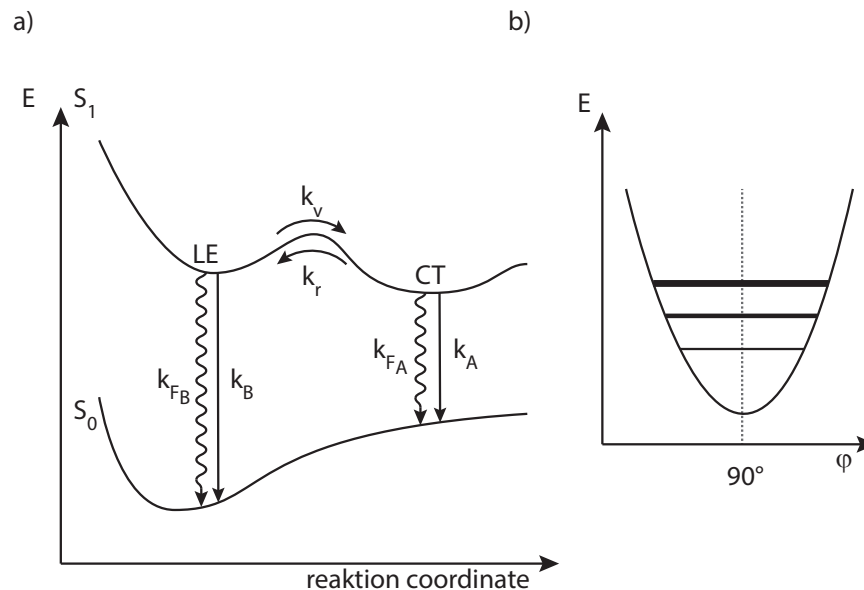
Das Dipolmoment konnte sowohl durch Simulation bestimmt als auch experimentell bestätigt werden. Experimentell wird dazu die Stokes-Verschiebung in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen und mithilfe von Gleichung 2.17 das Dipolmoment berechnet. Für DMABN ergibt sich im Grundzustand ein Dipolmoment von 6,6 D welches im ICT auf 17 D ansteigt [Gal05]. Auch für DIABN wurde die starke Zunahme des Dipolmoments von 6,78 D [Gal05] im Grundzustand auf 16 – 18 D im angeregten Zustand beobachtet [Dem00].

Für DMABN ist das Dipolmoment des ICT-Zustands in schwach bis stark polaren Lösungsmitteln näherungsweise unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel, was auf eine geringe Polarisierbarkeit des ICT-Zustands zurückzuführen ist [GRR03].

**Niedrige Fluoreszenzquantenausbeute von  $F_A$  und lange Lebensdauer** Da der strahlende Übergang aus dem TICT-Zustand in den Grundzustand zwischen zwei aufeinander senkrecht stehenden  $\pi$ -Systemen stattfindet, ist dieser verboten.

<sup>1</sup>engl.: locally excited

<sup>2</sup>engl.: charge transfer



**Abbildung 4.3.:** Die Potentiallandschaft dual fluoreszierender Moleküle weist entlang der Reaktionskoordinate zwei durch eine Barriere getrennte Minima auf. Die jeweiligen Fluoreszenzbanden werden die „normale“ Bande  $F_B$  und die sekundäre Fluoreszenz  $F_A$  bezeichnet. Der starke Stokes-Shift der zweiten Bande wurde durch das Ansteigen des  $S_0$  Grundzustand entlang der Reaktionskoordinate und nicht durch ein starkes Absenken des CT-Zustands begründet [Zac96, Zac97]. Die Abbildung rechts ist an das Modell von Van der Auweraer et al. [VGR91] angelehnt. Aus dem niedrigsten vibronischen Niveau erfolgt aufgrund der senkrechten Geometrie nur eine sehr geringe Fluoreszenz. Findet nun aufgrund von thermischer Anregung eine Besetzung höherer vibronischer Zustände mit von  $90^\circ$  abweichendem Bindungswinkel statt, nimmt das Übergangsmoment (dargestellt durch die dickere Strickstärke) zu.

Daraus folgt unmittelbar eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit und eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute [Ret86b]. Zudem wird somit die Lebensdauer des TICT-Zustand von strahlungslosen Übergängen dominiert (siehe Gleichung 2.5) und es ergeben sich oft lange Zerfallszeiten [VGR91].

**Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz und „heiße“ Fluoreszenz** Das ungewöhnliche Verhalten der Fluoreszenz in Abhängigkeit der Temperatur wurde bereits sehr früh für TICT-Zustände beobachtet. Dabei ergibt sich eine charakteristische Abhängigkeit zwischen dem Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten  $F_A/F_B$  und der Temperatur: Zunächst zeigt sich – offensichtlich durch einen thermisch aktivierten Prozess – bei niedrigen Temperaturen eine Zunahme der  $F_A$ -Fluoreszenz. Anschließend erreicht das Verhältnis  $F_A/F_B$  ein Maximum. Bei noch höheren Temperaturen

kehrt sich das Verhalten um. Im sogenannten „thermodynamischen Regime“ wird mit steigender Temperatur das Verhältnis  $F_A/F_B$  wieder kleiner [GRR03, IKZ98].

In der Literatur werden zur Erklärung dieser Beobachtungen zum einen von [Ret86b, SKP82, Ret81] ein Ratenmodell und zum anderen von Van der Auweraer et al. [VGR91] ein Modell, welches sich unterschiedlicher Übergangsmomente der beteiligten vibronischen Zustände (siehe Abbildung 4.3b) bedient, diskutiert.

**TICT-Zustand in vorgedrehten Molekülen** Für eine ganze Reihe von Molekülen zeigte sich in der Vergangenheit, dass eine Vorverdringung des Moleküls im Grundzustand die Bildung eines TICT begünstigt [MR02, Sas14, Mau99, Sin13]. Jedes aus zwei Chromophoren zusammengesetzte System, welches über eine zentrale Einfachbindung verbunden ist, weist für die senkrechte Konformation (siehe Abbildung 4.2) auch einen oder mehrere TICT-Zustände auf. Dieser kann energetisch höher liegen, als der erste angeregte Zustand der planaren Geometrie. Kann das Molekül allerdings aufgrund sterischer Wechselwirkungen eine planare Konformation nicht einnehmen, so wird der TICT-Zustand nun zum energetisch Günstigsten [Ret86b]. Die nicht vorgedrehten Moleküle weisen dagegen oft keine Ladungstrennung auf [Mau99].

**Abhängigkeit von der Donor- und Akzeptorstärke** Die energetische Lage des TICT hängt dabei auch von Substitutionen der beteiligten Molekülfragmente ab, die die Elektronenverteilung beeinflussen können. So kann mit steigender Akzeptor- und Donorstärke der Substitutionen die Rotverschiebung der  $F_A$  stärker beeinflusst werden als die der  $F_B$ -Bande [GRR03]. Insgesamt wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Donor-Akzeptor-Stärke der Substitutionen die Ausbildung von TICT-Zuständen begünstigt [Bra97, RW85].

## 4.2. Zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente an DIABN

Röntgenexperimente an DIABN wurden in der Vergangenheit stationär und mit Zeitaufösungen von einigen 10 Pikosekunden durchgeführt. Ein kurzer Überblick über die Literatur soll hier zur Motivation der Experimente führen.

Die kristalline Struktur von DIABN ist monoklin, wobei die Einheitszelle aus 16 Molekülen besteht, welche sich paarweise parallel oder anti-parallel in vier Schichten senkrecht zur C-Achse ausrichten [Fre04, Bra09, Bra07].

Bereits Techert und Zachariasse [TZ04] haben in zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperimenten unter anderem ein starkes positive Signaländerung des (004)-Reflexes mit einer relativen Zunahme von 8 % gefunden. Die Experimente wurden mit einer Zeitauflösung von 70 ps an einem Pulver durchgeführt, um möglichst homogene Anregung zu gewährleisten.

Durch die damals verwendete Anregungswellenlänge von  $\lambda_{exc} = 267$  nm nahe des Absorptionsmaximums und der damit einhergehenden geringen Eindringtiefe, kam es offensichtlich zu bimolekularen Wechselwirkungen der angeregten Moleküle aufgrund der hohen Anregungsdichte [Roo09]. Anrege-Abtast-Experimente im Sichtbaren bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm führten zu einer wesentlich homogeneren Anregungsdichte und ermittelten eine Zerfallszeit von  $\approx 10$  ps [Roo06].

Neuere Röntgenbeugungsexperimente bei angepasster Anregungsenergie ergaben eine Abnahme der Intensität des (006) Reflexes sowie der in gleicher Geometrie gemessenen Transmission um insgesamt 10 % innerhalb der ersten 10 ps. Nach 20 ps hatte die Intensität des Bragg-Reflexes wiederum seine volle Stärke erreicht. Sowohl während der kurzzeitigen Dynamik als auch auf längerer Zeitskala zeigte sich eine schwache überlagerte Schwingung, die auf die Anregung von Gitterschwingungen hinwies. Der (004)-Reflex und die abermals zeitgleich gemessene Transmission unter dem Winkel  $\theta_{(004)}$  ergaben jeweils eine Intensitätszunahme um 6 % mit gleicher Dynamik. Eine Signalzunahme schloss dabei Effekte aufgrund von Erwärmung der Probe und der daraus resultierenden Minderung des Debye-Waller-Faktors (siehe Gleichung 2.26) aus.

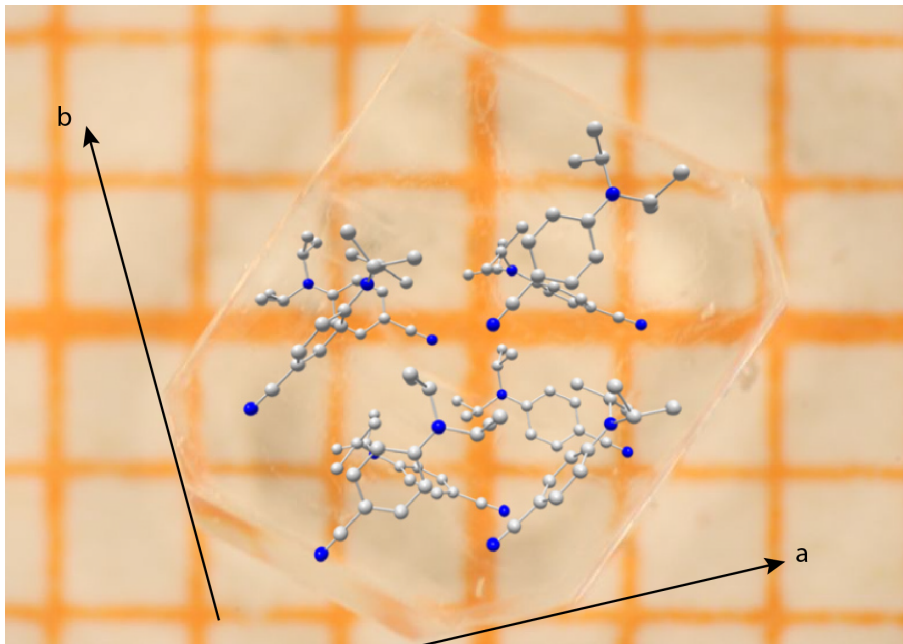
Bei diesen Ergebnissen steht die hohe Amplitude der Signaländerung im Widerspruch zu einer lediglich lokalen Änderung der Molekülgeometrie. Zum anderen weisen gleiches Vorzeichen und ähnliche Amplitude der Signale an den beiden untersuchten Geometrien darauf hin, dass sie allein durch den Extinktionsfaktor für Röntgenstrahlung bestimmt sein könnten.

Durch Simulationen konnte gezeigt werden, dass eine Änderung der Orientierung mehrerer Moleküle im Kristall aufgrund der drastischen Zunahme der Dipolstärke eines einzelnen angeregten Moleküls zu einer Abnahme der Anisotropie des Extinktionsfaktors führt. Dieser auf Dipol-Dipol Solvation beruhende Prozess könnte unmittelbar die beobachtete hohe Signaländerung, als auch die Winkelabhängigkeit des Vorzeichens verursachen. Änderungen in der Geometrie der Einheitszelle können nicht eindeutig identifiziert werden [Bra07, Bra09, EW10, vKor08, Roo06].

In dieser Arbeit soll versucht werden, die oben vorgestellten Ergebnisse mit dem, am Lehrstuhl aufgebauten, zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperiment zu verifizieren und gleichzeitig die Dynamik eines Moleküls vom Hintergrund durch die Umorientierung im Kristall zu trennen. Zudem sollten weitere Bragg-Reflexe unter weiteren Winkeln betrachtet werden, um die Anisotropie-Hypothese zu bestätigen, und eine genauere Analyse des oszillatorischen Verhaltens durchgeführt werden. Die Experimente an DIABN wurden in enger Zusammenarbeit der Arbeitsgruppe durchgeführt, wodurch Teile der Ergebnisse bereits in [Sch15, Led13, Hof13] veröffentlicht wurden.

**Probenherstellung, Kristallzucht** Die DIABN Kristalle wurden durch Zucht aus einer Lösung in Cyclopentan gewonnen. Dazu wurde ca. 30 ml gesättigte Lösung in





**Abbildung 4.4.:** DIABN Kristall inklusive schematischer Darstellung der Kristallbasis. Hier ein typischer DIABN-Kristall, wie er durch Zucht aus einer gesättigten Lösung gewonnen werden kann. Die Kristalle erreichen bei guter optischer Qualität eine Größe von 4 mm mal 4 mm und eine geringe Dicke von unter 0,5 mm. Charakteristisch ist auch, dass sich die Kristallachsen nur in den abgeflachten Ecken des Kristalls äußern. Die Kanten des Kristalls wachsen in  $[1\bar{1}0]$  und  $[110]$ -Richtung. Die Kristalle können daher oft anhand Ihrer äußeren Ausmaße richtig für die Experimente ausgerichtet werden. Überblendet ist die Anordnung der Moleküle in der Basis dargestellt.

einem abgedeckten Becherglas angesetzt. Dieses wurde in einem Exsikkator aufbewahrt und für einige Wochen unter konstanter Stickstoffzufuhr von ca. 25 ml/min erschütterungsfrei gelagert. Danach lassen sich farblose Kristalle (wie in Abbildung 4.4) von  $4 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}^3$  mit guten optischen Eigenschaften ernten. Die Identifikation der Orientierung der Kristalle für die weiteren Experimente ist aufgrund der typischen Wachstumsrichtungen einfach möglich, solange man sich auf Bragg-Reflexe der a-b-Ebene konzentriert, da diese der flachen Seite der Kristalle entspricht.

**Anregungswellenlänge und Eindringtiefe** Davaasambuu et al. [DDT04] haben unter anderem die Probleme durch eine unterschiedliche Eindringtiefe zwischen optischem Anregungs- und Röntgen-Abfrage-Wellenlänge betont. Aufgrund der starken Abweichung im Wechselwirkungsquerschnitt von Röntgenphotonen ( $\approx 10^{-15} \text{ cm}^2$ ) und optischen Photonen ( $\approx 10^{-13} \text{ cm}^2$  im Absorptionsmaximum) muss sichergestellt werden, dass die Probe so homogen wie möglich optisch angeregt wird.

Dazu wurde der DIABN-Kristall weit außerhalb des Absorptionsmaximums (270 nm) bei 400 nm angeregt. Durch die Wahl dieses weit im roten liegenden Ausläufers der Absorption konnte sichergestellt werden, dass die Eindringtiefe über die der Röntgenstrahlung hinausreicht und die angeregten Chromophore gleichmäßig und in niedriger Dichte vorliegen [Bra07].

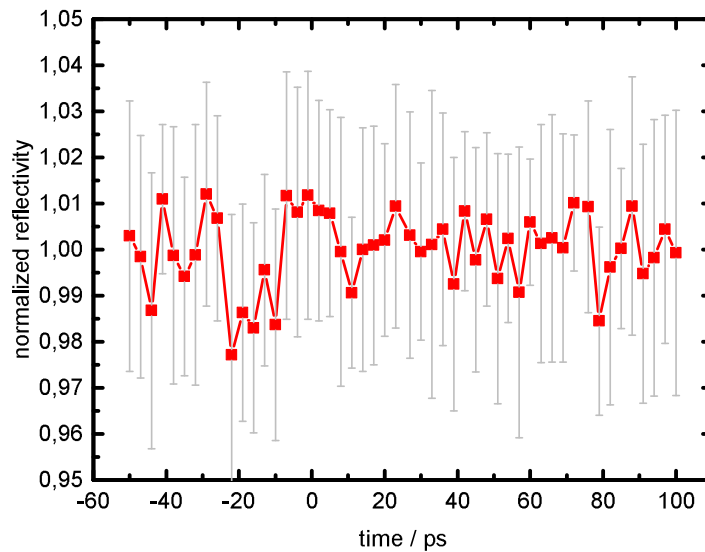
### 4.3. Vorstellung der Ergebnisse

Unmittelbar nachdem der experimentelle Aufbau abgeschlossen war und mittels der bereits im Kapitel 3.1.3 behandelten Methoden der räumliche Überlapp sowie der zeitliche Nullpunkt sichergestellt werden konnte, wurden bereits erste vielversprechende Experimente an DIABN-Molekülkristallen durchgeführt. Dabei stand noch nicht die später erreichte Zuverlässigkeit und Stabilität der Röntgenerzeugung zur Verfügung. Anhand der während dieser Messungen gesammelten Erfahrungen konnte die Anlage weiter entwickelt werden, sodass für spätere Versuche eine wesentliche Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis erwartet werden konnte. Die nun vorgestellten Messungen wurden auch bereits in [Sch15] diskutiert.

**Erste Testmessungen** In diesen Experimenten wurden zeitgleich die Signale für die Intensität des (006)-Reflexes und die Transmission durch den Kristall für unterschiedliche Verzögerungszeiten aufgenommen. Die zur Auswertung nötige Referenzierung erfolgte anhand des in Kapitel 3.1.3 vorgestellten Verfahrens über die in der Montel-Optik einfach abgelenkten Röntgenstrahlen. Eine typische Aufnahme, die einen DIABN-Reflex, die Transmission sowie den zur Referenzierung verwendete Single Bounce zeigt, findet sich in Abbildung 3.4.

Der zeitliche Verlauf der Intensität der Röntgenbeugung am (006)-Reflex nach Anregung mit 400 nm Anregungslicht findet sich in Abbildung 4.5, sowie die Änderung der Transmission in Abbildung 4.6. In jeweils einer Messreihe wurden die unterschiedlichen Verzögerungszeiten in zufälliger Reihenfolge angesteuert und jeweils eine Aufnahme der Beugung und Transmission aufgezeichnet. Die dargestellten Messwerte sind nun Mittellungen aus elf solcher, direkt hintereinander durchgeführter Messreihen. Die Standardabweichung liegt bei beiden beobachteten Größen im Bereich zwischen 2,5 % bis 3 %. Der zeitliche Verlauf ähnelt sich in beiden Fällen stark. So findet sich im Zeitbereich zwischen  $-25$  ps bis  $-5$  ps eine Abnahme der Intensität, deren Ausmaß bei der Röntgenbeugung bei ca. 2 % liegt und in der Transmission etwas geringer ausfällt. Die Signatur dieser Abnahme und die besonders in der Transmission auffällige anschließende Oszillation stimmen mit denen von Braun et al. [Bra07, Bra09] gemachten Beobachtungen überein. Die gemessene Änderung fällt allerdings um den Faktor 5 geringer aus.

Als möglichen Ursachen für die beobachteten Unterschiede lassen folgende Punkte identifizieren: Wie bereits in Kapitel 3.1.3 dargestellt, kann der zeitliche Nullpunkt

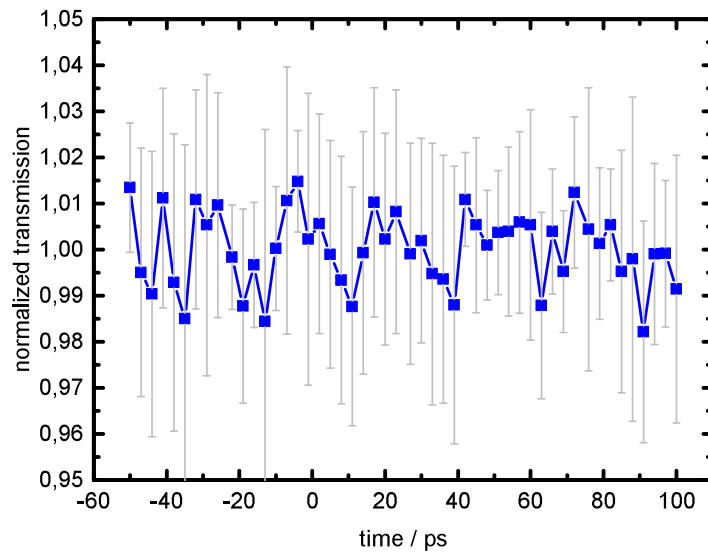


**Abbildung 4.5.:** Zeitaufgelöste Messung der XRD am DIABN-(006)-Reflex. Jeder Messpunkt ergibt sich durch Mittelung elf aufeinander folgender Messreihen, die die einzelnen Verzögerungszeiten in randomisierter Reihenfolge abfragen. Aufgrund der zum damaligen Zeitpunkt zur Verfügung stehenden Stabilität der Anlage, liegt die Standardabweichung noch im Bereich von 2,5 % bis 3 %.

für jede Justage um bis zu  $t_0 = 25$  ps abweichen. Somit ist es durchaus plausibel, dass das Signal um diesen Wert zu früheren Zeiten verschoben ist. Die unterschiedliche Signalamplitude lässt sich zum einen auf Unterschiede in der Anregungsdichte, aufgrund unterschiedlicher Polarisierung und Flächenleistung des Anregimpulses, und zum anderen auf bereits angereicherte Fehlstellen im Kristall durch den Anregungs- und Abtastprozess zurückführen.

**Experimente mit optimiertem Aufbau** Weitere zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperimente an DIABN wurden an der bezüglich Stabilität und Photonenfluss optimierten Anlage durchgeführt (siehe Seite 30). Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.7 und 4.8 dargestellt. Der parallel aufgezeichnete Reflex einer ungepumpten HOPG Probe diente diesmal zur kontinuierlichen Überwachung des Röntgenflusses. Die Messung zeigt ein Rauschen von 0,2 %. Trotzdem zeigt sich keine eindeutige Signatur eines Messsignals ähnlich der von Braun et al. [Bra07, Bra09] veröffentlichten Dynamik.

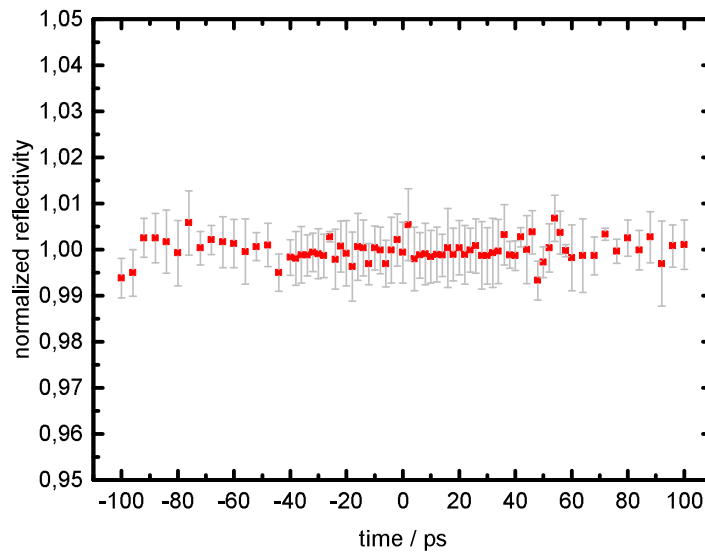
Mögliche Erklärungen für das Ausbleiben der Intensitätsänderung sollen im Folgenden diskutiert und mögliche Ansatzpunkte für weitere Experimente aufgezeigt werden.



**Abbildung 4.6.:** Zeitaufgelöste Messung der Transmission am DIABN-(006)-Reflex. Wieder wurden über elf aufeinander folgende Messreihen gemittelt, um das ein Standardabweichung von 2,5 % zu erreichen.

Zunächst stellt sich die Frage nach der Genauigkeit von örtlichem und zeitlichem Überlapp zwischen Anrege- und Abtastimpuls. Der räumliche Überlapp wird durch das in Kapitel 3.1.3 beschriebene Verfahren erreicht. Die dabei verwendete Lochblende hat einen Durchmesser von  $200\ \mu\text{m}$ . Die Genauigkeit quer zur Strahlrichtung kann damit auf ca.  $50\ \mu\text{m}$  genau erfolgen. Beim Einbau der Probe wird die Lochblende samt Halterung gegen eine zweite mit aufgeklebtem Kristall getauscht. Die Halterungen wurden alle identisch gefertigt und weisen nur geringe Abweichungen im Bereich weniger Zehntel Millimeter auf. Ein Versatz um einen Millimeter parallel zur Strahlrichtung, hätte bei der spitzen Geometrie des Aufbaus von  $10^\circ$  einen seitlichen Versatz von  $180\ \mu\text{m}$  zur Folge. Insgesamt liegt das Abtastvolumen der Probe weiterhin im angeregten Volumen, da der Bündeldurchmesser der Anregung am Probenort um  $0,5\ \text{mm}$  bis  $1\ \text{mm}$  größer als der Röntgenfokus mit  $300\ \mu\text{m}$  gewählt wurde. Der Verlust des räumlichen Überlapps während der Justage des Experiments oder dessen Durchführung kann damit weitgehend ausgeschlossen werden.

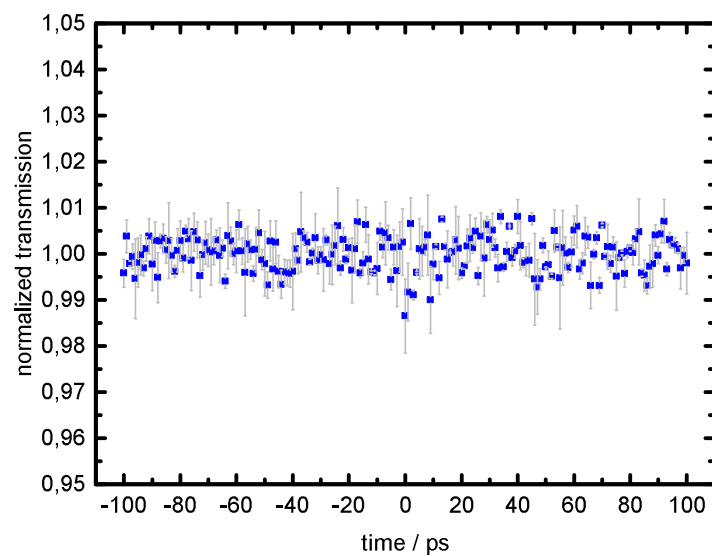
Außerdem könnte eine ungenaue Bestimmung des zeitlichen Nullpunkts der einzelnen Messungen einen Grund für das Ausbleiben des Messsignals darstellen. Das in Kapitel 3.1.3 behandelte Verfahren, den Nullpunkt im optischen Spektralbereich durch die Summenfrequenzbildung zwischen Anregungsimpuls und dem im Regelbetrieb zur Röntgenerzeugung dienenden Impuls zu bestimmen, weist gegenüber den Referenzmessungen an GaAs [Ros99] für jede neu durchgeführte Justage Abweichun-



**Abbildung 4.7.:** TRXDR-Messung am DIABN-(006)-Reflex. Dabei stand nun eine bezüglich der Röntgenintensität und der Stabilität optimierter experimenteller Aufbau zur Verfügung. Dadurch konnte die Standardabweichung auf 0,2% verbessert werden und ist somit gegenüber den frühen Experimenten um den Faktor vier geringer. Die in den ersten Experimenten (siehe Abbildung 4.5) noch erkennbare Signatur konnte dabei aber nicht bestätigt werden.

gen im Bereich von  $-8$  ps bis  $18$  ps auf. Allerdings lässt sich wie in Schauseil [Sch15] gezeigt, das initiale Signalanstieg der GaAs Messungen mit einer Genauigkeit von ca.  $3$  ps bestimmen. Damit ist der Nullpunkt bei der erwarteten Signaldauer von über  $20$  ps [Bra07, Bra09] auch für eine Mittelung über mehrere Messzyklen ausreichend genau definiert.

Zuletzt könnten sich in den verwendeten DIABN-Kristallen sowohl durch die optische Anregung, als auch durch die im Laufe der Messungen im Probenvolumen akkumulierte Strahlungs dosis Schäden in der Kristallstruktur und den Einzelmolekülen entwickelt haben, welche die gewünschte strukturelle Dynamik unterdrücken. Die Kristalle wurden zwar vor und nach jeder Messung visuell auf Eintrübungen hin untersucht, allerdings müssen sich solche Schäden nicht zwingend optisch äußern. Daher sollten in Zukunft zum einen die Probenkristalle durch Emissionsmessungen überprüft und zum anderen des Probenvolumen kontinuierlich während der Messung ausgetauscht werden.



**Abbildung 4.8.:** Zeitaufgelöste Transmissionsmessung am DIABN-(006)-Reflex. Die Standardabweichung beträgt nach Verbesserung der Stabilität und Intensität der Röntgenerzeugung nunmehr 0,4 %. Das Signal der ersten Testexperimente (siehe Abbildung 4.6) konnte auch in der Transmission nicht verifiziert werden.

## 5. Vorstellung der unterschiedlichen HTI-Derivate

Die zweite Reihe von Experimenten diente der Suche nach möglichen weiteren Kandidaten für die zeitaufgelöste Röntgenbeugung und den Untersuchungen neuer Photoschalter. Dafür wurde ein Molekül charakterisiert, welches einen TICT-Zustand mit hoher Stabilität und einer Anregungsmöglichkeit im sichtbaren Spektralbereich vereint und durch Variation äußerer Parameter effizientes Photoschalten ermöglicht.

Bei dem dazu erwogenen Molekülklasse Hemithioindigo handelt es sich um Photoschalter, denen in jüngster Vergangenheit vermehrte Aufmerksamkeit zuteil wurde [Kit16, WD15]. Hier soll zunächst allgemein auf Photoschalter eingegangen und einige Anforderungen an diese gestellt werden. Daraufhin wird der Hemithioindigo-Photoschalter vorgestellt und dessen bekanntes Reaktionsmodell eingeführt. Die Motivation, ein im Grundzustand vorverdrilltes Derivat zu synthetisieren, findet sich am Ende dieses Kapitels. Die stationären wie zeitaufgelösten spektroskopischen Messungen schließen sich im nächsten Kapitel an, die auch der Vorbereitung zukünftiger zeitaufgelöster Röntgenbeugungsexperimente dienen.

### 5.1. Photoschalter

Molekulare Schalter können durch einen äußeren Stimulus, wie beispielsweise durch Licht, elektrische Spannung oder eine chemische Reaktion, von einem Zustand in einen anderen überführt werden [FB01]. In Photoschaltern finden unterschiedliche chemische Reaktionen nach Absorption eines oder mehrerer Photonen statt: pericyclische Reaktionen, Elektronentransfer, intramolekularer Gruppentransfer, intramolekularer Wasserstoffatomtransfer, Dissoziationsprozesse und cis-trans(E/Z)-Isomerisierungen [Dür04]. Ein Photoschalter lässt sich folglich dadurch charakterisieren, dass er sich effizient und reversibel durch lichtinduzierte Reaktionen zwischen mindestens zwei (meta)stabilen Isomeren umschalten lässt. Die beteiligten Isomere sollen unterschiedliche Eigenschaften besitzen — sie sollen sich beispielsweise in ihren Absorptionsspektren unterscheiden, wodurch die Isomerisierung selektiv gesteuert werden kann [RH10]. Die lichtinduzierte Farbänderung wird auch Photochromie genannt [Dür04].

Photoschalter werden in einem weiten Feld in der Forschung zur Steuerung molekularer Vorgänge in allen naturwissenschaftlichen Disziplinen eingesetzt [Bri12]. Ihre Anwendung reicht von den Materialwissenschaften [BF09] und Technik, in der sie beispielsweise als optische Speicher eingesetzt werden, über die Chemie, die mole-

kulare Motoren entwickelt [BF06, Kou99], bis hin zur Medizin, die das Sehvermögen von Mäusen wiederherstellen konnte, [Cap11] und Biologie, die neuronale Aktivität durch Licht steuerbar macht [SI10].

Für jede dieser Anwendungen scheinen geeignete Photoschalter zu existieren. Trotzdem wird der zur Verfügung stehende „Werkzeugkasten“ ständig durch neue Photoschalter erweitert, um optimal auf die jeweiligen Anwendungen einzugehen. Photoschalter müssen eine ganze Reihe von Anforderungen erfüllen [RH10]:

- Die Effizienz des Schalters muss hoch sein. So sollte beispielsweise die Z/E-Isomerisation nicht nur im isolierten Photoschalter hohe Quantenausbeuten erreichen, sondern auch falls der Schalter in größere Systeme eingebaut wird.
- Der Schaltvorgang sollte mit niederenergetischem sichtbarem oder sogar nah-infrarotem Licht ausgelöst werden können, da so Alterungserscheinungen aufgrund der Ansammlung von UV-Photoschäden minimiert werden.
- ein Schaltermolekül muss sehr viele Schaltzyklen überstehen.
- Die einzelnen erreichbaren Zustände sollten thermisch stabil sein, damit Rückreaktionen unabhängig von der Umgebungstemperatur gering sind.
- Die Eigenschaftsänderung muss so maximiert sein, dass sich entweder die Geometrie ausgeprägt umorientieren oder sich die elektronischen Eigenschaften erheblich ändern.

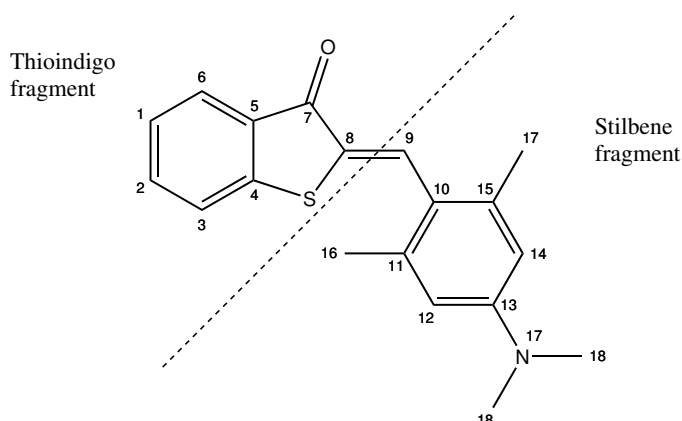
Zudem hat sich für viele Anwendungen eine zusätzliche Anforderung an die Photoschalter ergeben [Mae14, Cor09]:

- Da sich das wissenschaftliche Interesse oft auf die Reaktion eines größeren Systems verlagert hat, soll die Reaktion des Photoschalters auf das Lichtsignal möglichst instantan erfolgen. So kann die Dynamik von komplexeren System direkt beobachtet werden ohne unerwünschte Störungen durch den Photoschalter.

### 5.2. Der Hemithioindigo (HTI)-Photoschalter

Ein in der jüngeren Vergangenheit vermehrt aufkommender Photoschalter ist das in dieser Arbeit untersuchte Hemithioindigo [WD15]. Dabei handelt es sich um ein unsymmetrisches Molekül aus der Kombination zweier bereits bekannter Photoschalter. Es besteht aus einem Thioindigo- und einem Stilbenfragment, welche über eine zentrale C=C Doppelbindung verbunden sind (siehe Abbildung 5.1 für die Strukturformel des hier untersuchten Derivats: HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me). Die erste Synthese des unsubstituierten Farbstoffs gelang Friedländer [Fri06] bereits 1906. Ichimura





**Abbildung 5.1.:** Strukturformel von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me. Dieses besteht aus einem Thioindigo-Fragment und einem Stilben-Fragment, welche über eine Doppelbindung verbunden sind. Die hier gezeigte *Z*-Form isomerisiert durch Drehung um die zentrale Doppelbindung in das *E*-Isomer. Im Gegensatz zum unsubstituierten Hemithioindigo besitzt das hier untersuchte Derivat an den ortho-Positionen (11 und 15) jeweils eine Methylgruppe und an der para-Position (13) eine Dimethylamin-Gruppe.

et al. [Ich90] konnten zeigen, dass der Farbstoff gegenüber Alterungsprozessen durch den Schaltvorgang eine hohe Resistenz aufweist und mehrere tausend Schaltzyklen unbeschadet übersteht. Die Photoisomerisation findet durch Drehung um die zentrale Doppelbindung statt [RO77]. Erste theoretische Rechnungen zeigen, dass bei einem Drehwinkel von 90° eine konische Durchschneidung zwischen dem ersten angeregten und dem Grundzustand in der *Z*- bzw. *E*-Form auftritt [PD09].

Das *Z*-Isomer stellt die thermisch stabile, das *E*-Isomer die metastabile Form dar [IM61, RO77, Cor08c, Cor08d]. Die Barriere für die thermische *E/Z*-Isomerisation im Grundzustand ist bei Hemithioindigos typischerweise größer als 27 kcal/mol, woraus eine hohe Bistabilität des Photoschalters mit einer typischen Lebensdauer des *E*-Zustands von Tagen folgt [WD15]. Die Barrierrhöhe ist allerdings von möglichen Substituenten abhängig. Eine frühe Untersuchung der Absorptions- und Emissionseigenschaften an HTIs findet sich in [Bha06]. Typische HTIs sind photochrom und die Absorption des *E*-Isomers weist eine bathochrome Verschiebung auf. Dadurch wird es möglich die *Z* → *E* Isomerisation getrennt von der *E* → *Z* Isomerisation zu schalten. Trotz der vergleichsweise geringen Quantenausbeute der Photoisomerisation bisher untersuchter HTIs ( $\phi_{Z/E} = 14\% - 23\%$ ,  $\phi_{E/Z} = 5\% - 33\%$ ) ist es durch stete Belichtung möglich, einzelne Isomere auf bis zu 95% anzureichern [WD15].

Aus dem ursprünglichen Hemithioindigo Grundmolekül wurde eine ganze Reihe von Derivaten entwickelt, die sich in ihrer Anwendung äußerst breitgestreut zeigen:

Durch die Substitution mit jeweils einer Carboxy- und Aminogruppe konnte HTI zu einer  $\omega$ -Aminosäure erweitert werden [Cor07, Cor06]. Und es gelang darüber

hinaus diesen Schalter in Peptide einzubauen und deren sekundäre Struktur mit Licht zu schalten [Reg12, Cor09, Her12, Kit16].

Guentner et al. [Gue15] haben kürzlich einen von Licht getriebenen molekularen Motor mit fester Drehrichtung auf Basis des HTIs entwickelt. Dieser erreicht bei Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Spektralbereich bei 20 °C Drehfrequenz im kHz-Bereich.

Durch Untersuchungen an einer Vielzahl weiterer Substitutionen und der Dynamik in unterschiedlichen Lösungsmitteln [Cor06, Cor07, Cor08c, Mae14] sowie theoretischen Betrachtungen an unsubstituiertem HTI [PD09, Nen10] konnte ein umfangreiches Reaktionsmodell für die Z/E-Isomerisation, die E/Z-Isomerisation, die beteiligten Reaktionskoordinaten und den Einfluss der Substitutionen aufgestellt werden. Die Beschreibung des Reaktionsmodells erfolgt nun am Beispiel von unsubstituiertem HTI.

### 5.2.1. Z → E Isomerisation

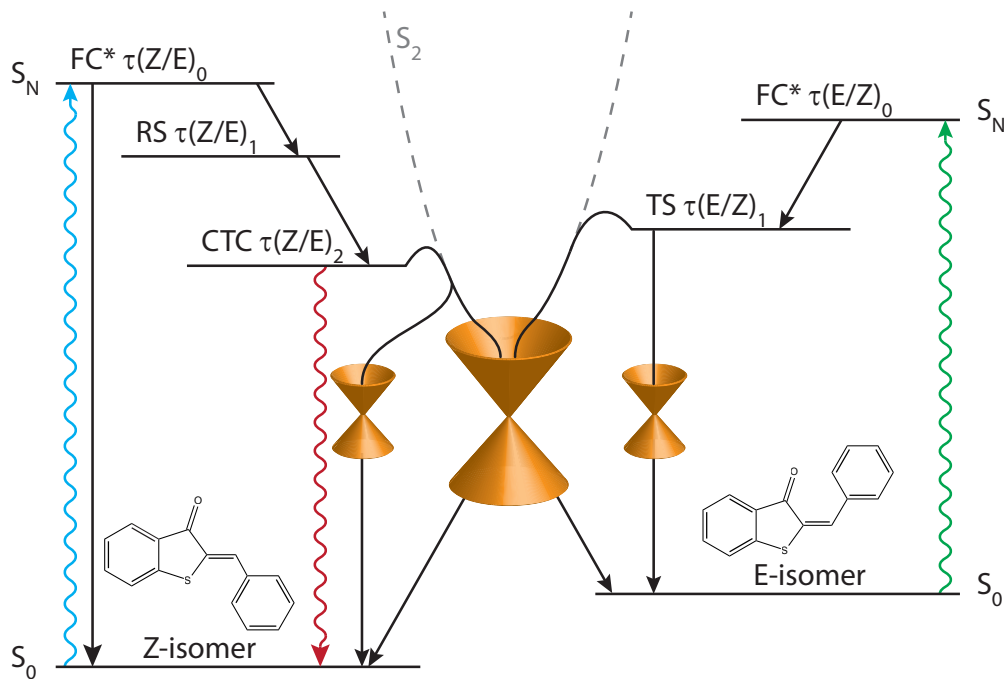
Die Isomerisierung von HTIs aus der Z-Form findet nach Anregung mit blauem Licht statt. Charakteristisch sind hier Wellenlängen um 420 nm, die zu einer Besetzung des Franck-Condon-Bereichs mit großer Oszillatorstärke führen.

Um den weiteren Mechanismus der Photoisomerisation beschreiben zu können sind drei reaktive Koordinaten nötig. Diese beruhen auf den quantenchemischen Berechnungen von Nenov et al. [Nen10] und sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Dies ist einerseits die Torsion um die zentrale C=C-Doppelbindung sowie andererseits die Pyramidalisierung und die Neigung des Stilben-Fragments.

Die Rechnungen zeigen zudem, dass der  $\pi\pi^*$  Zustand sowie der dunkle  $n\pi^*$ -Zustand im Franck-Condon-Bereich nahezu gleiche Energien besitzen [Nen10]. Die Autoren mutmaßen, dass beide Zustände durch Anregung mit einem spektral breiten Femtosekunden-Lichtimpuls teilweise besetzt werden. Sie vermuten eine Relaxationskaskade aus der dunklen  $n\pi^*$  Singulett im  $S_1$  über interne Konversion in den  $\pi\pi^*$ -Triplett und über eine weitere interne Konversion in den  $\pi\pi$ -Grundzustand. Reguero et al. [Reg94] haben diesen Singulett-Triplett-Singulett Übergang bereits für das strukturell verwandte Acrolein vorgeschlagen. Tatsächlich offenbaren die Experimente eine große Zeitkonstante bei  $(650 \pm 200)$ ps, welche einem Triplett zugeordnet wurde. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Pfad lässt sich zu 23 % abschätzen.

Die Relaxation aus dem  $\pi\pi^*$  Franck-Condon Bereich im  $S_1$  findet durch Anpassung der Bindungslängen, besonders der Bindungslänge der zentralen C=C Bindung statt. Hierbei ändert sich das Dipolmoment des Moleküls, woraufhin sich die Lösungsumgebung umorientiert [Her12].

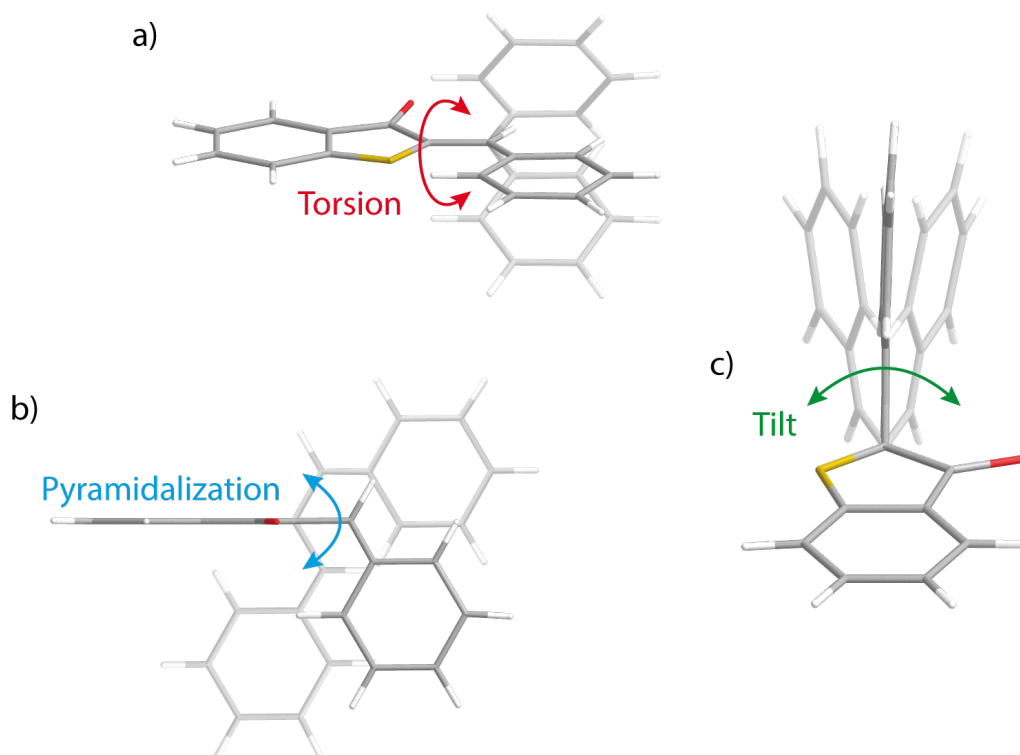
Die weitere Reaktion folgt der flachen Potentialhyperfläche des angeregten Zustands in das lokale Minimum  $S_{1min,Z}$ . Die Struktur des Moleküls erfährt bis hier eine Torsion um die zentrale Doppelbindung (30°) und eine Pyramidalisierung von 10° [Nen10,



**Abbildung 5.2.:** Reaktionsmodell von unsubstituiertem HTI nach Nenov et al. [Nen10] . Nach Anregung des Z-Isomers in den Franck-Condon (FC)-Bereich findet ein erster Übergang in einen relaxierten Zustand (RS) statt. Woraufhin ein Zustand mit Charakteristika eines Ladungstransfers (CTC) bevölkert wird. Dieser weist eine schwache Fluoreszenz auf. Nach Überwinden einer Aktivierungsbarriere, eröffnen sich mehrere konische Durchschneidungen, wobei eine direkt zurück in den Grundzustand des Z-Isomers führt und weitere in etwa der Hälfte der Fälle eine Isomerisation zulassen.

Die Rückisomerisation findet nach Anregung in den FC-Bereich des E-Isomers über einen verdrehten Zustand (engl.: twisted state (TS)) statt. Der TS kann direkt über eine konische Durchschneidung schnell in den Grundzustand des E-Isomers relaxieren oder über eine Barriere den Reaktionspfad in die konische Durchschneidung gelangen, die zur Isomerisation führt.

## 5. Vorstellung der unterschiedlichen HTI-Derivate



**Abbildung 5.3.:** Reaktive Koordinaten der Isomerisation von HTI. a) zeigt die Torsion um die zentrale C=C Doppelbindung aus der Molekülebene heraus. Dies stellt zugleich den dominierenden Reaktionspfad für die Photoisomerisation dar. b) zeigt die Pyramidalisierung für einen Torsionswinkel von 90° und c) die Neigung des Stilben-Fragments für einen Torsionswinkel von 90°. Bildidee entnommen aus [Nen10]

Kit16]. Die Existenz und Lage des Minimum  $S_{1min,Z}$  konnte auch aufgrund seiner Fluoreszenzemission experimentell verifiziert werden.

Die weitere Relaxation findet mit einer Zeitkonstante von  $\tau = (10 \pm 1)$ ps über eine geringe Barriere aus dem  $S_{1min,Z}$  in den  $S_2$  statt. Hierbei ändert sich das Dipolmoment des Moleküls drastisch. Die Polarisation des Moleküls im  $S_1$  verläuft verkippt zur langen Molekülachse – der Schwefel im Thioindigo-Fragment hat einen großen Elektronenmangel, während die Carbonyl- und die Stilbengruppe einen Elektronenüberschuss besitzen. Der  $S_2$  ist „horizontal“ zur Molekülachse polarisiert. Dem Stilben-Fragment fehlt es hier an Ladung, wohingegen sich der Schwefel neutral verhält und die Carbonylgruppe weiterhin eine hohe Elektronendichte aufweist [WD15]. Die Einflussmöglichkeiten auf die Ladungsverteilung in diesem Übergang werden im weiteren Text (siehe Kapitel 5.2.3) ausführlich behandelt [Mae14].

Aus dem  $S_2$  führt ein Saum aus konischen Durchschneidungen<sup>1</sup> in den Grundzustand. Rechnungen finden abermals zwei mögliche Kanäle, die gemeinsam die Rate des Zerfalls von  $S_2$  bestimmen. Unter der Annahme, dass im reaktiven Kanal die Wahrscheinlichkeiten für einen Übergang in das  $Z$ - bzw.  $E$ -Isomer gleich sind, wird die konische Durchschneidung, welche zur Isomerisation führt, von 46 % der ursprünglich angeregten Moleküle eingeschlagen. Die nunmehr verbleibenden 31 % relaxieren über die zweite konische Durchschneidung direkt in den  $Z$ -Grundzustand [Her12, Nen10]. Die Struktur der beiden konischen Durchschneidungen für die  $Z \rightarrow E$  Isomerisation geht mit einer Torsion von  $90^\circ$  um die Doppelbindung einher. Zusätzlich findet für die konische Durchschneidung der Photoisomerisation keine, für die direkt in den Grundzustand zurückführende eine Pyramidalisierung von  $60^\circ$  statt [Nen12].

### 5.2.2. $E \rightarrow Z$ Isomerisation

Die initiale Anregung des  $E$ -Grundzustands in den Frank-Condon-Bereich relaxiert mit einer Zeitkonstante von  $\tau_0 = (260 \pm 80)$ fs in ein planares lokales Minimum, ähnlich dem Prozess im  $Z$ -Isomer [Her12]. Nun ergeben die Rechnungen abermals zwei unterschiedliche Reaktionspfade [Nen10].

Der erste erfolgt unter Torsion der Doppelbindung um  $90^\circ$  und ermöglicht die Photoisomerisation. Er ist somit mit der Mechanik der  $Z \rightarrow E$  Isomerisation vergleichbar. Aufgrund der geringen beobachteten Isomerisationsquantenausbeute und unter der gleichen Annahme, dass in der konischen Durchschneidung jeweils die Hälfte der Moleküle isomerisiert und die andere zurück in die ursprüngliche Form relaxiert, kann die Anzahl der Moleküle, die diesen Reaktionspfad wählen zu 10,6 % abgeschätzt werden.

Der zweite Pfad, welcher mit einer Wahrscheinlichkeit von  $\approx 89,4\%$  gewählt wird, dominiert die beobachtete Lebensdauer des lokalen Minimums mit 1 ps. Rechnungen zeigen, dass dieser Pfad über eine konische Durchschneidung  $\text{CoIn}_{\text{CHD}}$ <sup>2</sup> zurück in den  $E$ -Grundzustand führt. Dabei findet eine Umorientierung des Hemistilben Teils zum Sauerstoff hin, mit einer  $30^\circ$  Torsion des Moleküls um die zentrale Doppelbindung statt. Diese Struktur lässt keinen effizienten Übergang in den Grundzustand des  $Z$ -Isomers zu [Nen10]. Die Rate dieses Übergangs lässt sich zu  $k_{\text{NR}} = 1/(1.3 \pm 0.4)$ ps<sup>-1</sup> abschätzen [Her12]. Die großen Unterschiede zwischen  $Z \rightarrow E$  und  $E \rightarrow Z$  Isomerisation in Bezug auf Geschwindigkeit und Quantenausbeute lassen sich

<sup>1</sup>Eine konische Durchschneidung beschreibt eine Region entlang der Reaktionskoordinate, in der sich zwei Potentialhyperflächen annähern und entartet sind. An diesem Punkt bilden die Potentialflächen einen Kegel aus. Hierdurch werden sehr effiziente strahlungslose Übergänge z. B. hier zwischen  $S_2$  und dem Grundzustand, ermöglicht [Ber90, Cel94].

<sup>2</sup>Der Namen wurde von den Autoren aufgrund der Struktur der konischen Durchschneidung gewählt. Diese ist typisch für Cyclohexadien(CHD)-Derivate mit stark polaren Gruppen, wie sie beispielsweise in Fulgiden auftreten [Cor08b, Nen10].

allein durch diesen effizienten zweiten Relaxationspfad des E-Isomers erklären. Der Isomerisationsmechanismus der beiden Richtungen muss sich nicht unterscheiden.

### 5.2.3. Optimierung der Isomerisationsgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit eines Photoschalters ist von entscheidender Bedeutung für seine Verwendung. Daher wurden für Hemithioindigo Versuche unternommen die Isomerisationsgeschwindigkeit und die zugehörige Quantenausbeute weiter zu erhöhen. Dafür kommen neben externen Einflüssen, wie Polarität (siehe Kapitel 2.3.1) und Viskosität (siehe Kapitel 2.3.2) der verwendeten Lösungsmittel, auch interne Effekte durch geeignete Substitution in Frage [Mae14].

**Das Donator-Akzeptor-Konzept** Der Effekt der Substitutionen auf die Photoisomerisation wird in der Literatur auf die Beschreibung der Substituenten als Elektronendonatoren bzw. -akzeptoren zurückgeführt. Diese wirken im HTI-Molekül auf die Ladungsverteilung bezüglich der zentralen Doppelbindung. Das Thioindigo-Fragment wird aufgrund der Carbonylgruppe als Elektronenakzeptor identifiziert, wohingegen das Stilben-Fragment als Elektronendonator fungiert [WD15]. So konnte einfach erklärt werden, dass eine Substitution mit elektronenziehenden Gruppen am Thioindigo-Fragment zu einer Beschleunigung, am Stilben-Fragment zu einer Verlangsamung der Isomerisation führte [Cor08d]. Dementsprechend hatten elektronenspendende Gruppen einen entgegengesetzten Effekt [Cor08c, Mae14].

Die Erklärung für das beobachtete Verhalten liefert eine Betrachtung der Polarisation der angeregten Zustände  $S_1$  und  $S_2$ , wie bereits in Kapitel 5.2.1 angedeutet. Die Energie von  $S_1$  wird durch Substitution eines Elektronendonators am Stilben-Fragment nicht stabilisiert, wohingegen das Energieniveau von  $S_2$  mit seiner „horizontalen“ Ladungsverteilung signifikant abgesenkt werden kann. Damit verschiebt sich der Schnittpunkt der Potentialhyperflächen und die Barriere wird abgesenkt (siehe auch Abbildung 5.2). Daraus resultiert eine Beschleunigung der Photoisomerisation [WD15].

Quantitativ können die beobachteten Veränderungen über eine lineare Freie-Enthalpie-Beziehung (engl.: linear free energy-relation (LFER)) beschrieben werden [Ham35, Ham37]:

$$\log \left( \frac{k_R}{k_H} \right) = \log \left( \frac{\tau_H}{\tau_R} \right) = \rho \sigma \quad (5.1)$$

Der Hammett-Parameter  $\sigma$  wird empirisch für unterschiedliche Substituenten ermittelt und ist die Summe aus induktiven und mesomeren Einflüssen auf die Reaktion. Die Raten  $k_R$  bzw.  $k_H$  gelten für Reaktionen mit substituierten Resten R bzw. im unsubstituierten Fall mit durch Wasserstoff H abgeschlossenen Molekülen. Die Sensitivität der Reaktion gegenüber den Substitutionen wird durch die Konstante  $\rho$

erfasst [Cor08a]. Für die untersuchten Substitutionen an Hemithioindigo-Derivaten tritt eine starke Korrelation mit den elektrophilen Substituenten-Konstanten (engl.: electrophilic substituent constants) [BO58] oder Hammett-Parametern  $\sigma^+$  auf [Mae14, Cor08c]

Maerz et al. [Mae14] untersuchten den Einfluss unterschiedlich starker Elektronendonatoren an der para-Position des Stilbenfragments systematisch. Das Modell konnte für Substituenten mit schwacher Donorstärke bestätigt werden. Starke Donatoren hingegen hatten zusätzlich Einfluss auf die Franck-Condon-Region und das lokale Minimum  $S_{1,min}$  des ersten angeregten Zustands. Dies wiegt die Stabilisierung von  $S_2$  auf und führt zu einer Erhöhung der Reaktionsbarriere und einer Abnahme der Reaktionsrate. Für die gegenläufigen Einflüsse konnte durch lineare Regression ein Maximum der Reaktionsrate für eine Substitutionsstärke von  $\sigma^+ = -1,10$  bestimmt werden.

Damit zeigten die Autoren eine Grenze für die weitere Beschleunigung der Photoisomerisation in Hemithioindigo-Derivaten mittels Substitution an der para-Position des Stilben-Fragments und der damit einhergehenden Ladungsumverteilung auf.

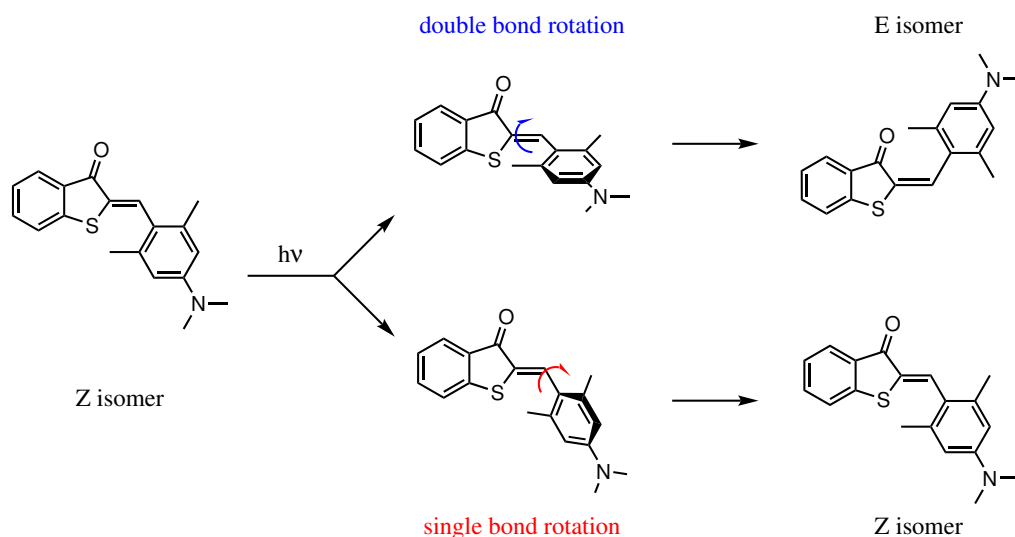
### 5.3. Vorstellung des Derivats:

#### HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me

Allerdings stellt Maerz et al. [Mae14] auch fest, dass sich durch Substitution schwacher Elektronendonatoren an sowohl der ortho- wie der para-Position des Stilbens, die Reaktionsgeschwindigkeit weiter steigern lässt. Zudem zeigten bereits die theoretischen Rechnungen von Nenov et al. [Nen10] an unsubstituiertem Hemithioindigo für die  $Z \rightarrow E$  Isomerisation (siehe Kapitel 5.2.1), dass die planare Form des Grundzustands für die Isomerisation verlassen werden muss. Daraus ergab sich die Fragestellung, ob sich durch eine geeignete Verdrehung des Moleküls im Grundzustand die Reaktionsgeschwindigkeit weiter steigern lässt.

Das nun von der Arbeitsgruppe Henry Dube neu entwickelte Derivat besitzt eine stark elektronenspendende Dimethylamino-Gruppe an der para-Position (13) des Stilbens mit einem  $\sigma^+ = -1,70$ . Die zusätzlich an beiden ortho-Positionen (11 und 15) befindlichen Methylgruppen haben im Vergleich nur einen geringen elektronischen Effekt. Allerdings üben diese durch ihre räumliche Ausdehnung eine sterische Hinderung auf die Konformation der zentralen Einfachbindung aus. Der dihedrale Winkel des Moleküls im Grundzustand konnte durch eine Strukturuntersuchung im Kristall auf  $75^\circ$  bestimmt werden [Wie16]. Die Synthese von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me wird ausführlich in den ergänzenden Informationen von Wiedbrauk et al. [Wie16] erläutert. Die Strukturformel für das Z-Isomer ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Somit besitzt HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me zwei der ab Seite 40 aufgeführten typischen Eigenschaften, die einen TICT-Zustand ermöglichen sollten. Bisher wurde für Hemio-



**Abbildung 5.4.:** Mögliche Reaktionspfade von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me. Da der Grundzustand des Derivats keine planare Struktur mehr aufweist, stellt sich die Frage, ob weiterhin nur eine Isomerisation entlang der zentralen C=C Doppelbindung stattfinden kann oder ob sich ähnlich zu Beobachtungen an Biphenylen und Stilbenen eine zweite Reaktionskoordinate durch Drehung der zentralen Einfachbindung öffnet [MR02, Sas14, Mau99, Sin13].

thioindigo nur die Photoisomerisation und die damit einhergehende Drehung um die zentrale C=C Doppelbindung betrachtet. Ein Reaktionspfad über die direkt daran anschließende Einfachbindung, welche prinzipiell einer Rotation auch offen steht, wurde noch nicht berücksichtigt. Die beiden denkbaren Reaktionspfade des Z-Isomers, der Produktbildung ins E-Isomers für die Drehung um die Doppelbindung bzw. der Relaxation zurück in das Z-Isomer, sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Drehung um die Einfachbindung entspräche damit der Besetzung eines TICT-Zustands, wie er z. B. in mit starken Donatoren und Akzeptoren substituierten Stilbenen [Yan07] und Biphenylen [Sas14] beobachtet wurde. Beide Molekülklassen unterliegen einer starken Abhängigkeit des eingeschlagenen Reaktionspfades von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels.

**Das Referenzsystem HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>** Als Referenzmolekül dient das bereits bekannte HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>, welches an der para-Position die gleiche Dimethylamino-Substitution aufweist wie das neue HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me. HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub> besitzt allerdings im Grundzustand aufgrund der fehlenden Methylgruppen an den Positionen 11 und 15 keine inneren sterischen Wechselwirkungen. Sein Grundzustand besitzt nur eine kleine Verdrehung um 7° im Molekülkristall und ist somit weitgehend planar. Die Isomerisation findet in dem unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan in 4,8 ps mit einer Quantenausbeute von (32 ± 7)% statt. In dem stark polaren Lösungsmittel Dimethylsulfoxid verlangsamt sich die Isomerisation auf 41 ps mit einer



### 5.3. Vorstellung des Derivats: *HTI-(p)NMe<sub>2</sub>-(oo)Me*

---

Quantenausbeute von  $(14 \pm 3)\%$ . Der Reaktionspfad von *HTI-(p)NMe<sub>2</sub>* folgt dem oben dargelegten Modell [Mae14, Wie16].



## 6. Messungen und Diskussion der Ergebnisse der HTI-Derivate

Im Gegensatz zu den in Kapitel 5.2 behandelten, bereits bekannten HTI-Derivaten, zeigt HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me (im Folgenden HTI<sub>twisted</sub> genannt) neue spektroskopische Eigenschaften. Diese lassen sich auf die, durch sterische Wechselwirkung bedingte, verdrehte Struktur im Grundzustand zurückführen. Um einen Überblick über die Prozesse in HTI<sub>twisted</sub> zu erhalten, wurden eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt, die in diesem Kapitel zunächst abgehandelt werden. Dazu gehören im Besonderen temperaturabhängige stationäre Absorptions- und Fluoreszenzmessungen, sowie die Ermittlung der Fluoreszenz- und Isomerisierungsquantenausbeuten in verschiedenen Lösungsmitteln. Darauf aufbauend folgen zeitaufgelöste Messungen der Emission. In Lösungsmitteln, bei denen bereits die stationären Experimente interessantes Verhalten zeigen, wurden die zeitaufgelösten Messungen bei jeweils zwei Temperaturen durchgeführt.

Anschließend werden die Ergebnisse ausführlich diskutiert, mit den Referenzsystemen HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub> (im Folgenden HTI<sub>planar</sub> genannt) [Wie16] verglichen und schließlich durch ein in sich abgeschlossenes Reaktionsmodell erklärt.

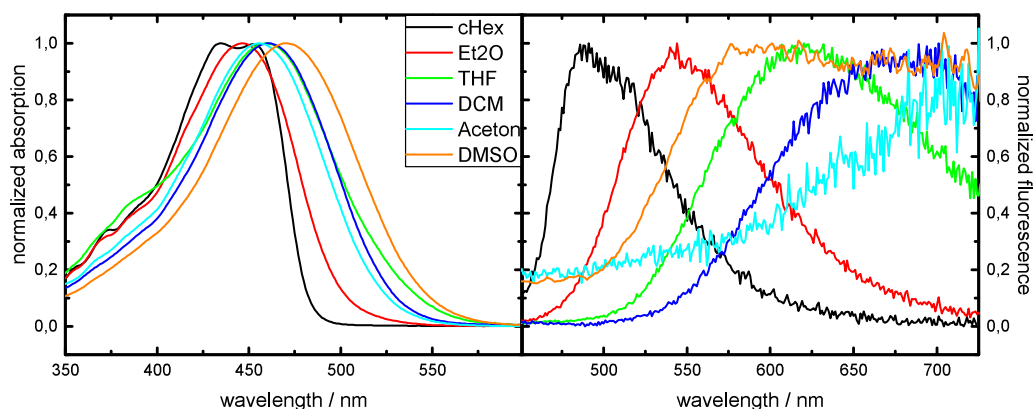
### 6.1. Stationäre Absorption und Fluoreszenz

Bereits aus den stationären Messungen lassen sich wichtige Aussagen bezüglich der Polarität der beteiligten Zustände und den zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten ableiten.

#### 6.1.1. Solvatochromie

In Bild 6.1 werden die stationären Absorption- und Fluoreszenzspektren von HTI<sub>twisted</sub> in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität verglichen. Die Absorption zeigt eine schwache bathochrome Verschiebung mit steigender Polarität des Lösungsmittels. In Cyclohexan (cHex) finden sich zwei, durch Vibrationszustände bedingte, Absorptionsmaxima bei 436 nm und 454 nm, die Breite<sup>1</sup> beträgt 70 nm. Die Absorption schiebt mit steigender Polarität des Lösungsmittels um insgesamt 1200 cm<sup>-1</sup> ins Rote. In Dimethylsulfoxid (DMSO) liegt das Absorptionsmaximum bei 469 nm bei einer Breite von 95 nm. Die Fluoreszenz wiederum zeigt eine auffällig große Solvatochromie. Das

<sup>1</sup>FWHM: Volle Breite bei halbem Maximum der gesamten Absorptionsbande



**Abbildung 6.1.:** Normalisierte Absorption (links) und Fluoreszenz (rechts) von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Spektren wurden alle bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgenommen.

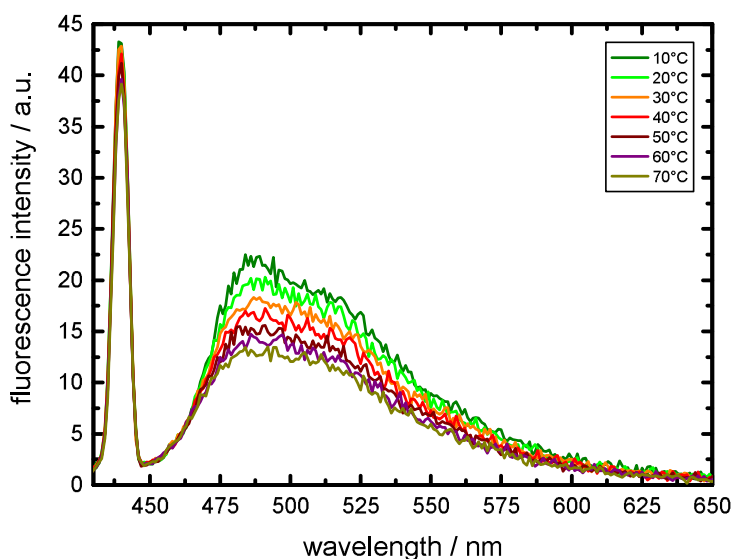
Fluoreszenzmaximum in Cyclohexan befindet sich bei  $487\text{ nm}$  mit einer Schulter bei  $512\text{ nm}$ , die Breite beträgt  $70\text{ nm}$ . Mit Zunahme der Polarität der Lösungsmittel schiebt das Maximum in Dichlormethan (DCM) bis hin zu  $675\text{ nm}$  bei einer Breite von  $200\text{ nm}$ . In DMSO zeigt die Emission ein sehr stark ausgeprägtes Plateau, welches auf zwei, sich überlagernde, Fluoreszenzbanden hindeutet. Die Fragestellung inwiefern mehrere fluoreszierende Übergänge beteiligt sind, wird mit den zeitaufgelösten Experimenten im späteren Text wieder aufgegriffen.

Ein Vergleich mit dem planaren  $\text{HTI}(p)\text{NMe}_2$  aus Wiedbrauk et al. [Wie16] zeigt, dass die Absorption hier etwas schmäler ist. Die Solvatochromie ist ähnlich schwach mit einer Verschiebung des Maximums zwischen cHex und DMSO von  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Die Fluoreszenz des Referenzstoffs zeigt zwar auch eine Polaritätsabhängigkeit, allerdings fällt diese wesentlich geringer aus ( $\lambda_{\text{fl,max}}(\text{cHex}) = 480\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{fl,max}}(\text{DMSO}) = 580\text{ nm}$ ). Auch die Breite der einzelnen Fluoreszenzspektren nimmt hier kaum zu.

### 6.1.2. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz

Die Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in Abhängigkeit der Temperatur lässt Rückschlüsse auf die Übergänge zwischen beiden beobachteten Fluoreszenzbanden zu, ob sich die beteiligten Zustände ggf. im Gleichgewicht befinden und mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Übergang stattfindet.

Zum einen muss dabei auch die in Kapitel 2.3.1 behandelte Abhängigkeit der Polarität der Lösungsmittel berücksichtigt werden. Zum anderen ist die Intensität der Fluoreszenz proportional zur Anzahl der absorbierten Photonen. Daher muss immer überprüft werden ob eventuell eine starke Temperaturabhängigkeit der Absorption

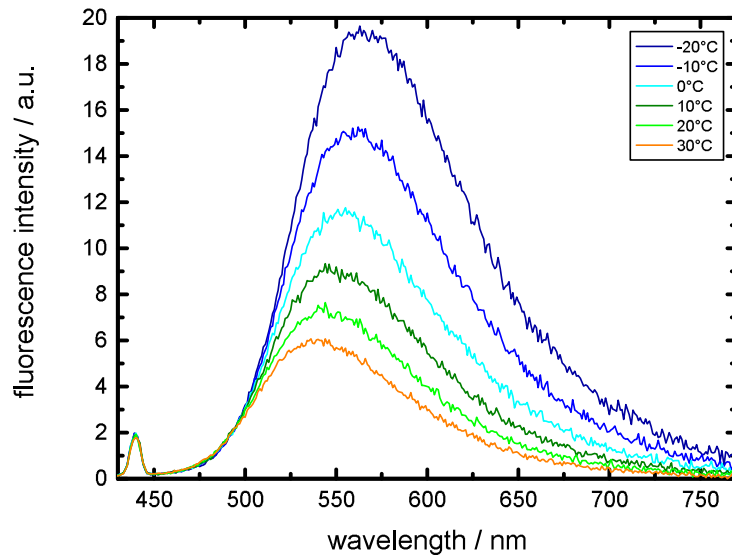


**Abbildung 6.2.:** Temperaturabhängige Fluoreszenz von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in Cyclohexan. Bei 430 nm ist deutlich der Raman-Peak des Lösungsmittels zu sehen. Die beiden Maxima der Emission liegen bei 477 nm und 512 nm und sind bedingt durch die Besetzung unterschiedlicher Vibrationszustände. Mit Erhöhung der Temperatur erfolgt eine geringe Abnahme der Emission.

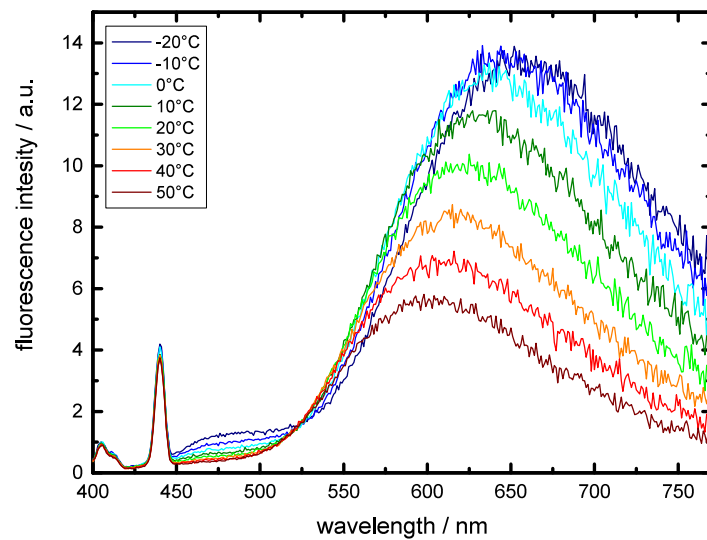
hinreichend ist, um Intensitätsänderungen der Emission zu erklären. Die temperaturabhängige Absorption von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in den untersuchten Lösungsmitteln ist in Anhang A abgebildet. Es zeigt sich, dass die Absorption mit steigender Temperatur immer abnimmt. Dabei liegt die Änderung im Durchschnitt bei ca. 3 % bis 4 % pro 10 K. Die Verschiebung der Banden in den einzelnen Proben ist im Allgemeinen gering. Falls sie für die Behandlung der Fluoreszenzdaten benötigt wird, wird dort darauf eingegangen.

**Cyclohexan** Die Fluoreszenz in unpolarem Cyclohexan (Bild 6.2) zeigt, genau wie die Absorption, aufgrund von Vibrationszuständen einen Peak bei 477 nm und eine Schulter bei 512 nm. Die Intensitätsabnahme mit steigender Temperatur beträgt 3,7 % je 10 K und lässt sich damit allein durch die entsprechende Absorptionsänderung erklären. Die Stokes-Verschiebung liegt bei ca.  $2300 \text{ cm}^{-1}$ . Ein Schieben der Emission in Abhängigkeit der Temperatur kann nicht erkannt werden.

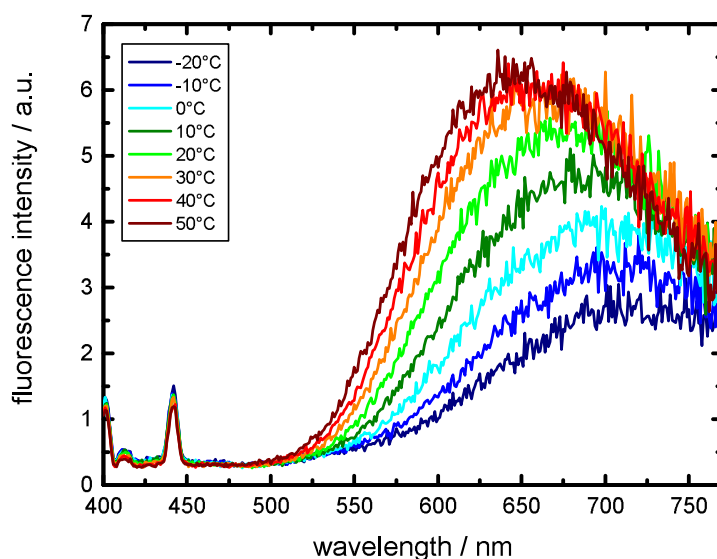
Bei dieser Messung wurde mit 390 nm angeregt. Die Zeit, die benötigt wurde um die Probe auf die nächste Temperatur einzustellen, konnte genutzt werden, um bereits isomerisierte Moleküle mit Belichtung von 500 nm zurück in das Z-Isomer zu schalten.



**Abbildung 6.3.:** Temperatur aufgelöste Emission von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in Diethylether. Die Lage des Maximums bei 540 nm hängt nur in geringem Maß von der Temperatur ab, wohingegen die Intensität deutlich um bis zu 15 % mit jedem Temperaturschritt um 10 K abnimmt.



**Abbildung 6.4.:** Fluoreszenz von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in Tetrahydrofuran im Temperaturbereich von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$ . Die Blauverschiebung mit steigender Temperatur ist nun deutlich ausgeprägter. Die Abnahme der Intensität um 20 % alle 10 K ist ähnlich stark wie in Diethylether.

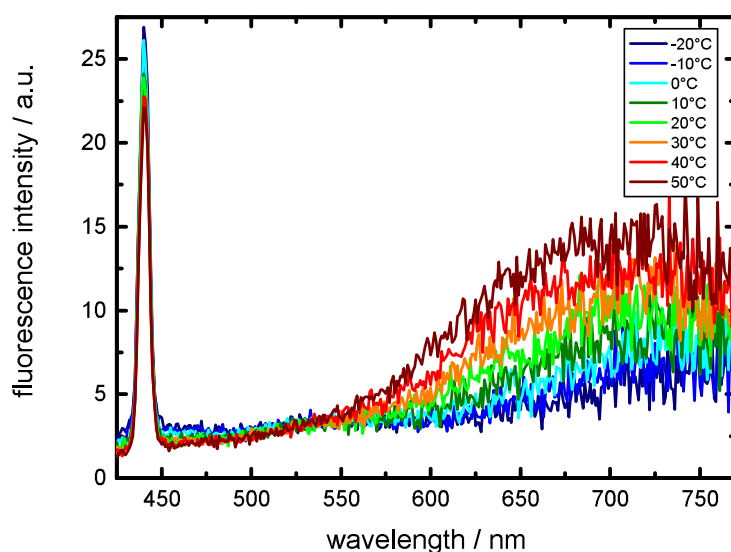


**Abbildung 6.5.:** Die Fluoreszenz in Dichlormethan hängt stark von der Temperatur ab. Wieder verschiebt sich das Fluoreszenzmaximum bei steigenden Temperaturen hin zu kürzeren Wellenlängen. Im Vergleich zu den Daten der bisher behandelten Lösungsmittel (Abb.: 6.3 und 6.4) fällt auf, dass die Intensität nun mit der Temperatur ansteigt.

**Diethylether** Bereits in einem schwach polaren Lösungsmitteln wie Diethylether ( $Et_2O$ ) ändern sich die Fluoreszenzeigenschaften mit der Temperatur dramatisch (Bild 6.3). Zum einen zeigt sich eine sehr deutliche Abnahme der Intensität bei höheren Temperaturen um bis zu 15 % je 10 K. Außerdem liegt das Maximum der Fluoreszenz bei Raumtemperatur bei 540 nm. Wird die Temperatur auf 0 °C abgesenkt verschiebt es sich zu 555 nm. Bei der im Experiment niedrigsten erreichbaren Temperatur von -20 °C, hat sich das Maximum auf 565 nm weiter verschoben. Die Anregung erfolgte abermals bei 390 nm, sowie die Rückbelichtung bei 540 nm.

Die Änderungen der Absorption fallen im gleichen Temperaturbereich deutlich geringer aus. Das Maximum schiebt bei Erhöhung der Temperatur nur um 5 nm hin zu kürzeren Wellenlängen und die optische Dichte nimmt nur um maximal 4 % je 10 K ab.

**Tetrahydrofuran** Die Abnahme der Fluoreszenz bei steigender Temperatur ist in mäßig polarem Tetrahydrofuran (THF) noch deutlicher zu erkennen (Bild 6.4). Sie beträgt bis zu 20 % pro 10 K Temperaturerhöhung. Gleichzeitig verschiebt sich das Emissionsmaximum kontinuierlich von 640 nm bei 0 °C hin zu 620 nm bei Raumtemperatur bis schließlich hin zu 595 nm bei 50 °C. Sowohl die Intensitätsabhängigkeit als auch die Verschiebung des Maximums sättigen bei Temperaturen unterhalb von 0 °C.



**Abbildung 6.6.:** Die Fluoreszenzeigenschaften von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in Aceton sind denen in Dichlormethan (Abb.: 6.5) sehr ähnlich und bestätigen die Umkehrung des Intensitätsverhaltens der Emission in Lösungsmitteln in diesem Polaritätsbereich. Das Maximum schiebt bei Erhöhung der Temperatur wiederum zu kurzen Wellenlängen, während die Intensität zunimmt.

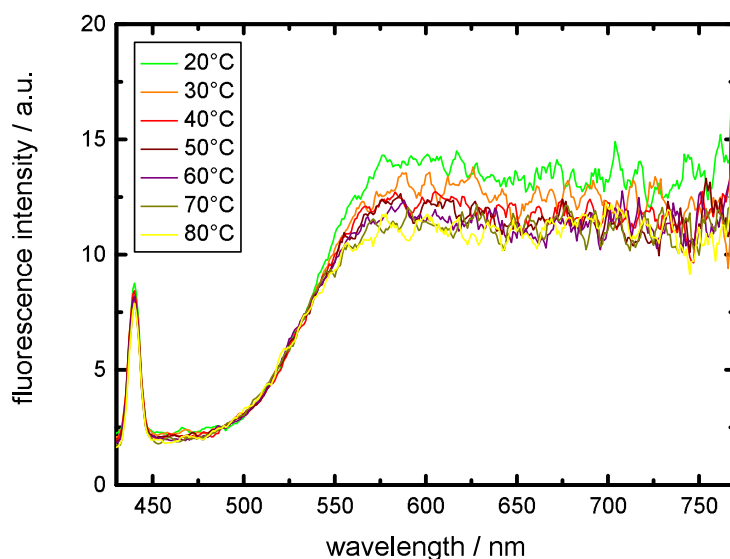
Die Anregungs- und Rückbelichtungswellenlängen blieben unverändert bei 390 nm und 540 nm.

Die Absorption in Tetrahydrofuran hat ihr Maximum bei 460 nm bis 465 nm und nimmt bei steigender Temperatur um ca. 3% alle 10 K ab.

**Dichlormethan und Aceton** In den polaren Lösungsmitteln Dichlormethan (Bild 6.5) und Aceton (Bild 6.6) ändert sich das Verhalten grundsätzlich. Zwar wird die Emissionswellenlänge bei steigender Temperatur, ähnlich den vorherigen Messungen, weiterhin kleiner – in Dichlormethan verkürzt sie sich von 710 nm bei  $-20^\circ\text{C}$  auf 645 nm bei  $50^\circ\text{C}$  und in Aceton von 750 nm auf 700 nm – allerdings nimmt die Intensität in beiden Lösungsmitteln mit steigender Temperatur zu. Dieses entgegengesetzte Verhalten bewegt sich in Dichlormethan in der Größenordnung von 15 bis 20% Zunahme je 10 K. Ab  $40^\circ\text{C}$  sättigt diese. Die Messung in Aceton bestätigt den Trend, aufgrund der niedrigen Intensität und dem damit verbundenen Rauschen kann kein exakter Wert für die Intensitätszunahme angegeben werden. Auch in den Lösungsmitteln Dichlormethan und Aceton liegen die Anregungs- und Rückbelichtungswellenlängen weiterhin bei 390 nm bzw. 540 nm.

Das Maximum der Absorption in Dichlormethan liegt zwischen 465 nm ( $-10^\circ\text{C}$ ) und 460 nm ( $40^\circ\text{C}$ ). Seine Stärke nimmt mit 2% pro 10 K ab.





**Abbildung 6.7.:** In stark polarem Dimethylsulfoxid besitzt die Fluoreszenz von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  kein ausgeprägtes Maximum. Die reicht von 575 nm bis hin zu stark rotverschobenen Wellenlängen. Eine klare Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzmaximums, sowie deren Intensität sind nicht gegeben.

**Dimethylsulfoxid**  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  zeigt in stark polarem Dimethylsulfoxid (Bild 6.7) eine sehr breite und schwache Fluoreszenz. Diese beginnt ab 500 nm und reicht bis zum Ende des Messfensters bei 750 nm. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität ist gering, so nimmt sie zwischen 20 °C und 80 °C insgesamt nur um 20 % ab. Die Anregung erfolgte abermals bei 390 nm, die Rückbelichtung erfolgte jedoch bei 580 nm. Die Absorption liegt bei 470 nm und zeigt keine temperaturbedingte Verschiebung. Allerdings nimmt auch Sie im gleichen Messbereich um 14 % ab.

### 6.1.3. Messung der Quantenausbeuten

Für eine umfassende Interpretation der Messergebnisse werden die Quantenausbeuten für die lichtinduzierten Isomerisierungsreaktion  $Z \rightarrow E$  und die Fluoreszenzquantenausbeuten in den untersuchten Lösungsmitteln benötigt.

**Isomerisationsquantenausbeute** Der Messaufbau aus Kapitel 3.2.3 dient zur Bestimmung der Isomerisationsquantenausbeuten von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in den Lösungsmitteln Cyclohexan, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Dimethylsulfoxid und Acetonitril. Die aufgenommenen Zeitverläufe der optischen Dichte unter kontinuierlicher Belichtung finden sich in Anhang A mit der zugehörigen Anpassung der Steigung im linearen

Bereich. Anhand der Gleichung 3.1 können die Quantenausbeuten für die Isomerisation von Z nach E bestimmt werden. Diese sind stark von der Polarität abhängig und sinken beginnend bei ca. 56 % in unpolarem Cyclohexan, über 28 % in Tetrahydrofuran auf 1,8 % in stark polarem Dimethylsulfoxid bzw. auf 1,2 % in ähnlich stark polarem Acetonitril. Für diese stark korrelierte Abnahme der Quantenausbeuten mit der Polarität des Lösungsmittels findet sich ein linearer Zusammenhang wie er in Abbildung 6.16 zu sehen ist.

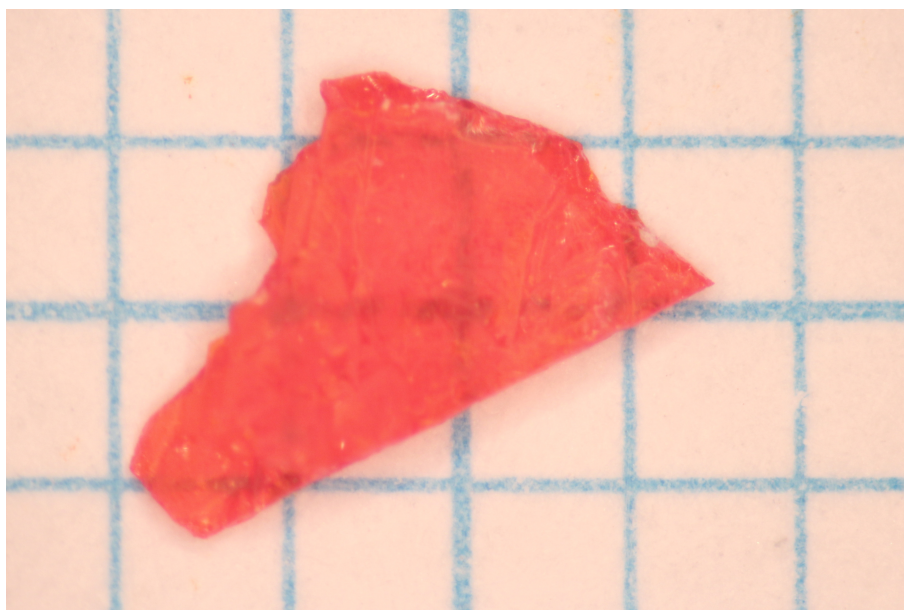
**Fluoreszenzquantenausbeute** Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde von unserer Kooperationspartnerin Sandra Wiedbrauk aus der Fakultät für Chemie und Pharmazie an einem Varian Cary Eclipse<sup>2</sup> Spektrometer durch Vergleich mit dem Referenzfarbstoff S-13<sup>3</sup> [LKJ98] bestimmt. Mithilfe von

$$\phi_{fl,S} = \frac{\int F_S(\lambda) d\lambda OD_R n_S^2}{\int F_R(\lambda) d\lambda OD_S n_R^2} \phi_{fl,R} \quad (6.1)$$

konnten diese für die verschiedenen HTIs in den Lösungsmitteln Cyclohexan, Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Dimethylsulfoxid bestimmt werden [CD71, WWM83]. Dabei bezeichnet  $\int F(\lambda) d\lambda$  den integrierten Photonenfluss der Emission<sup>4</sup>[RR13, Bro11] und OD die optische Dichte bei der entsprechenden Anregungswellenlänge<sup>5</sup> Beim Term  $\frac{n_S^2}{n_R^2}$  handelt es sich um eine Korrektur, die die, aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes der Lösungsmittel auftretenden, Winkelunterschiede im Messaufbau berücksichtigt.  $\phi_{fl,R}$  ist die bereits bekannte Fluoreszenzquantenausbeute des Referenzfarbstoffs. Der Index  $S$  bezieht sich immer auf die jeweilige Probe,  $R$  auf den Referenzfarbstoff.

Die gemessenen Fluoreszenz-Quantenausbeuten sind im Allgemeinen sehr klein und bewegen sich für HTI<sub>twisted</sub> im Bereich von  $2 \cdot 10^{-2} \%$  bis  $4 \cdot 10^{-1} \%$

Die Zeitkonstante des nicht-strahlenden Übergangs ist somit gleichzusetzen mit der gemessenen Fluoreszenzlebensdauern. Die Fluoreszenz ist somit eine ideale Sonde für die Besetzung der beteiligten Zustände. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung werden jedoch durch die kleinen Fluoreszenzquantenausbeuten deutlich anspruchsvoller, da die zur sinnvollen Auswertung nötigen Photonenanzahl über einen langen Messzyklus akkumuliert werden müssen. Die Ergebnisse der Quantenausbeutenmessungen finden sich gesammelt in Tabelle 6.1.



**Abbildung 6.8.:**  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  Kristall: deutlich ist die starke rote Färbung und die nicht ganz homogene monokristalline Struktur anhand der unregelmäßigen Bruchkante zu erkennen. Dennoch konnten an diesem Kristall erste stationäre Absorptions- und Fluoreszenzmessungen durchgeführt werden.

#### 6.1.4. Messungen an $\text{HTI-(}p\text{)NMe}_2\text{-(}oo\text{)Me}$ Molekülkristallen

$\text{HTI-(}p\text{)NMe}_2\text{-(}oo\text{)Me}$  wurde bezüglich seiner Eignung für zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente geprüft. Der hierfür verwendete Kristall ist in Abbildung 6.8 abgebildet. Seine Fläche beträgt ca.  $3,5 \text{ mm}^2$ , bei einer Dicke von ca.  $0,1 \text{ mm}$  ergibt sich zusammen mit seinem Gewicht von  $1,3 \text{ mg}$  und der molaren Masse von  $309,11 \text{ g/mol}$ <sup>6</sup> eine Konzentration von etwa  $10 \text{ M}$ . Diese Konzentration in der Probe ist im Vergleich zu Messungen in Lösung mit typischen Konzentrationen zwischen  $0,1 \text{ mM}$  bis  $10 \text{ mM}$  extrem hoch. Bei der Interpretation der Ergebnisse in Graph 6.9 müssen daher einige Messfehler berücksichtigt werden.

Die Absorption wurde im bereits beschriebenen Shimadzu 2600 Spektrometer gemessen. Für Messungen von diffuser und spiegelnder Reflexion an Festkörpern oder Filmen existiert dazu eine Erweiterung, bestehend aus einer Ulbricht-Kugel [PG10] und

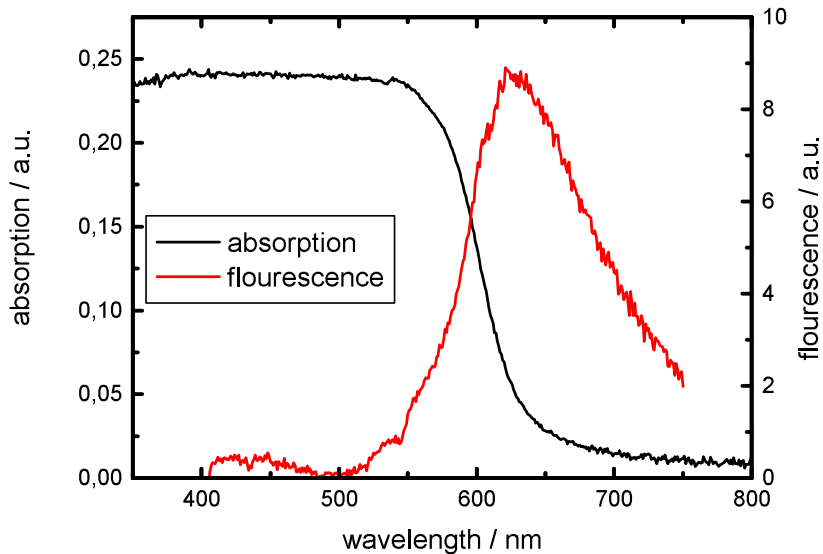
<sup>2</sup>Agilent Technologies

<sup>3</sup>CAS Nummer: 110590-84-6

<sup>4</sup>Der Photonenfluss  $F(\lambda)$  lässt sich aus der gemessenen Fluoreszenzintensität  $I(\lambda)$  durch einfache Multiplikation mit der Wellenlänge  $\lambda$  gewinnen.

<sup>5</sup>Diese Bezeichnung wird in der Literatur oft unpräzise wiedergegeben, muss hier doch die tatsächlich absorbierte Zahl der Anregungsphotonen bestimmt mit  $1 - 10^{(-OD)}$  verwendet werden

<sup>6</sup>Die molare Masse wurde mithilfe der Software ChemDraw 3D anhand der Atomgewichte der IUPAC [WC10] berechnet.



**Abbildung 6.9.:** Absorption und Fluoreszenzspektrum einer kristallinen HTI<sub>twisted</sub> Probe.

einem Photomultiplier [Cor12]. Die Probenkammer kann durch einen Probenhalter, der mit BaSO<sub>4</sub>-Pulver beschichtet ist abgeschlossen werden. Der Probenkristall wird nur durch Andrücken in diesem Pulver gehalten. Es zeigt sich, dass die Absorption bei langen Wellenlängen bis 650 nm sehr gering ist. Zu kurzen Wellenlängen erreicht sie schnell (ab 550 nm) den Maximalwert, welcher bis zum Ende des Messintervalls bei 350 nm bestehen bleibt.

Die sehr hohe Anzahl an Molekülen im Kristall und die große optische Dichte bedingt, dass alle Photonen kurzer Wellenlängen, die auf die Probe treffen, vollständig absorbiert werden. Da der Kristall allerdings nicht die gesamte Fläche im Probenhalter abdeckt, wird Licht, das nicht auf die Probe fällt, nicht absorbiert und trifft auf den Detektor. Somit liegt der Maximalwert in dieser Messung nur bei 0,25. Die Lage des „echten“ Absorptionsmaximum befindet sich im Plateau, bei Wellenlängen kleiner  $\lambda_{Abs} < 530$  nm. Versuche die Moleküle im Kristall zu isomerisieren zeigten keine Änderung der Absorption.

Zudem wurde durch eine anschließende Messung der Fluoreszenz versucht eine duale Emission auszumachen. Dazu wurde der Kristall auf dem Boden einer Quarzküvette gehalten und bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm von der Stirnseite vermessen. Die an dem Küvettenboden auftretende Streuung zeigte ein zusätzliches Signal im Bereich zwischen 400 nm und 500 nm. Dies konnte allerdings durch Abzug eines Referenzspektrums ausreichend korrigiert werden.

Das Fluoreszenzmaximum in dieser Messung liegt bei 630 nm und hat eine Breite von 115 nm. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum überlagern sich im Bereich

um 600 nm stark. Auf die Emission tiefer liegender Schichten wirkt sich das durch Reabsorption aus, welche die Fluoreszenz im kurzwelligen Bereich stark beschneidet. Auch wenn die geringe Breite der Fluoreszenz zunächst keinen Hinweis auf einen zweiten fluoreszierenden Zustand liefert kann ein kurzwelliger fluoreszierender Zustand somit nicht ausgeschlossen werden.

Diese Ergebnisse liefern für die Interpretation der Daten in Lösungsmitteln und die Entwicklung eines entsprechenden Reaktionsmodells keinen unmittelbaren Beitrag. Sie zeigen allerdings einige Fragestellungen auf, die bis zur Durchführung transientser Röntgenexperimenten zu klären sind:

- Zunächst muss abschließend geklärt werden, ob  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  im Kristall eine duale Fluoreszenz aufweist. Dazu müssten die Messungen an dünnen Schichten wiederholt werden. Beispielsweise wären durch Spin-Coating gewonnene amorphe Kristallstrukturen dazu geeignet.
- Die geringe Eindringtiefe von Pumplicht, bedingt durch die hohe Absorption, stellt eine große Hürde für die zeitaufgelöste Röntgenbeugung dar [DDT04]. Wie in Kapitel 4.2 dargelegt, muss das angeregte Volumen das untersuchte Volumen komplett überdecken und die Anregungsdichte im Kristall darf nicht zu hoch sein. Für Experimente an der in Kapitel 3.1 beschriebenen Anlage müssen zwingend homogene Einkristalle vorliegen. Die daraus resultierende geringe Dicke der Kristalle ließe sich eventuell durch Schnitte in einem Ultramikrotom oder spezielle Kristallisationsanordnungen gewinnen.
- Auch die Möglichkeit einer Anregung in der Flanke der Absorption, ähnlich der Anregung in den Röntgenexperimenten an DIABN, sollte überprüft werden.
- Weitere Effekte die bei hohen Konzentrationen und im Kristall auftreten können, wie beispielsweise Excimerbildung [Led13] sollten im Vorfeld durch entsprechende Konzentrationsreihen ausgeschlossen werden.
- Zudem muss geprüft werden, ob eine Isomerisation im Kristall stattfindet.

## 6.2. Zeitaufgelöste Messungen der Fluoreszenz an Lösungen von $\text{HTI-(}p\text{)NMe}_2\text{-(}oo\text{)Me}$ mithilfe der Streak-Kamera

$\text{HTI-(}p\text{)NMe}_2\text{-(}oo\text{)Me}$  wurde in Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität mithilfe der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Im Vergleich zur stationären Fluoreszenz liefern zeitaufgelöste Experimente sehr detaillierte und direkte

Informationen über die emittierenden Zustände. In diesem Kapitel wird die zeitaufgelöste Fluoreszenz in Abhängigkeit der Polarität ( $E_T(30)$ ) der Lösungsmittel bei zwei Temperaturen (5 °C und 25 °C) behandelt.

Der in Kapitel 3.2.4 beschriebene Messaufbau besitzt je nach gewähltem Zeitfenster eine minimale Zeitauflösung. Die ultraschnellen Dynamiken lassen sich daher nicht immer auflösen. Allerdings war es möglich die Ergebnisse mit, durch von Benjamin März durchgeführten, Messungen der transienten Absorption, welche eine bessere Zeitauflösung besitzen, zu verbinden [Wie16]. Die gemessenen langen Zeitkonstanten stimmen dabei überein, wohingegen die kurzen Lebensdauern in der Emissionsmessungen oft um einen Faktor vier bis fünf überschätzt werden. Die in Tabelle 6.1 zusammengefassten Werte wurden daher wo nötig durch entsprechende Messwerte aus den transienten Absorptionsmessungen ergänzt.

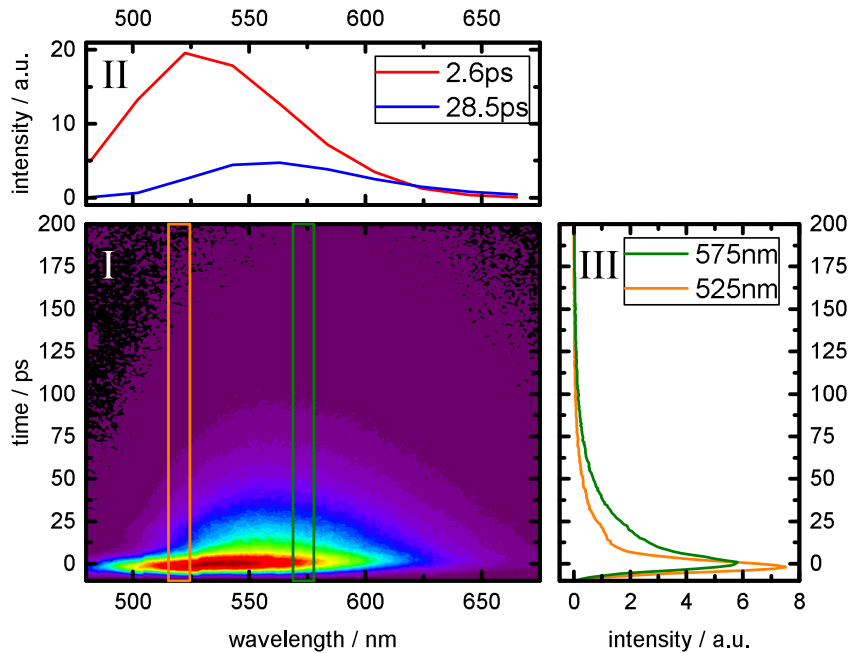
**Cyclohexan** Da in Cyclohexan mit einer verschwindenden Polarität von 0 Debye beziehungsweise einem  $E_T(30) = 30,9$  kcal/mol bereits die stationären Daten (siehe Abschnitt 6.1.1) nur *eine* sehr schwache Fluoreszenz zeigen und Hinweise auf eine überlagerte zweite Fluoreszenzbande fehlen, wurden hier keine zeitaufgelösten Experimente durchgeführt.

**Diethylether** Obwohl auch in  $Et_2O$  ( $E_T(30) = 34,5$  kcal/mol) die Intensität der Fluoreszenz selbst bei hohen Konzentrationen gering ausfällt, konnten hier zeitaufgelöste Messungen bei zwei Temperaturen erfolgreich durchgeführt werden. Die zugehörigen schwankungskorrigierten Streak-Daten bei 25 °C finden sich in Abbildung 6.10. In dieser Messung lässt sich eine sofortige, sehr schnelle Fluoreszenz zwischen 530 nm bis 560 nm erkennen, deren Dauer sich im Bereich der Apparatefunktion der Streak-Kamera bewegt. Darüber hinaus findet sich eine deutlich schwächere Bande bei längeren Verzögerungszeiten und längeren Wellenlängen ( $\lambda_{Max} \sim 560$  nm)

Ein Aufbau dieser Komponente lässt sich nicht erkennen. Sie zerfällt mit einer Zeitkonstante von ca. 30 ps. Eine zweite zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung (siehe Anhang A.3 ) bei einer Proben temperatur von 5 °C zeigt wieder eine kurzlebige Komponente im Bereich zwischen 530 nm bis 560 nm. Die zweite Komponente ist intensiver und fällt deutlich langsamer ab ( $\tau \approx 50$  ps). Eine Temperaturabhängigkeit der Emissionswellenlängen lässt sich nicht erkennen.

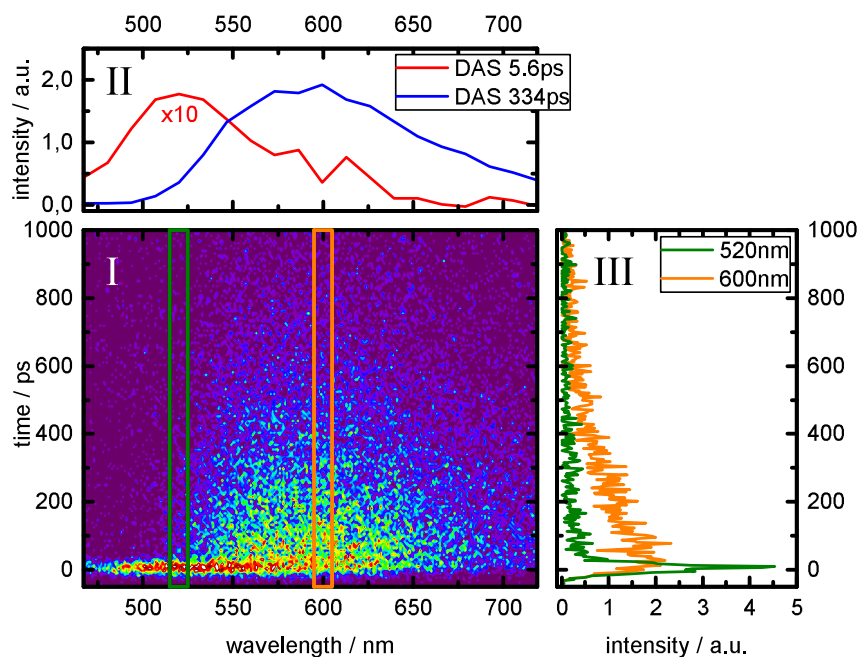
Die stationären Fluoreszenzspektren (Bild 6.3), deren Form und Temperaturabhängigkeit, lassen sich hinreichend als Überlagerung dieser beiden Komponenten erklären.

**Tetrahydrofuran** Die Messungen in Tetrahydrofuran ( $E_T(30) = 37,4$  kcal/mol) zeigten bereits eine deutlicher rot verschobene Fluoreszenz mit höherer Quantenausbeute in den stationären Messungen, als die Daten in un- bzw. schwach Polaren Lösungsmitteln. Im Streak-Bild wird diese höhere Emission ebenfalls deutlich. Die



**Abbildung 6.10.:** Zeitaufgelöste Fluoreszenz von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in Diethylether bei 25 °C: I zeigt die Intensität der Fluoreszenz aufgetragen gegen die Emissionswellenlänge und die zeitliche Verzögerung. In II sind die angepassten zugehörigen Emissionsspektren (DAS) mit deren Zerfallszeiten abgebildet. Diagramm III stellt den zeitlichen Intensitätsverlauf bei den charakteristischen Wellenlängen 575 nm und 700 nm dar.

Experimente mit einer Proben­temperatur von 25 °C zeigen im Spektralbereich um 550 nm eine sehr schnelle Komponente, deren zeitlicher Verlauf durch das zeitliche Auflösungsvermögen der Detektion erklärt werden kann. Visuell sehr viel dominanter ist allerdings die zweite Komponente mit einem Maximum bei 600 nm, deren Amplitude selbst bei Verzögerungszeiten um die 400 ps noch deutlich zu sehen ist ( $\tau = 334$  ps). Ein Aufbau der langwelligen Fluoreszenz bzw. ein spektrales Schieben der Fluoreszenz kann nicht erkannt werden. Das Experiment wurde auch bei 5 °C Proben­temperatur wiederholt. Dabei hat die erste Komponente leicht an Intensität zugenommen, die spektrale Lage sich jedoch nicht verändert. Deutlich zugenommen hat, wie bereits die stationären Messungen vermuten ließen, die zweite Komponente, deren Intensität sich mehr als verdoppelt und deren Zeitkonstante nun bei 526 ps liegt. Auch die aus den stationären Fluoreszenzmessungen bekannte Rotverschiebung des Maximums zu 625 nm hin findet sich in den zeitaufgelösten Messungen wieder. Die Messungen bei 25 °C und 5 °C wurden auch mit höherer Zeitauf­lösung im Zeitfenster der Streak-Kamera von 0,2 ns wiederholt. Die zugehörigen Daten finden sich im Anhang A. Eine genauere Bestimmung der schnellen Komponente konnte zwar nicht erreicht werden, allerdings war es möglich das obere Limit für deren

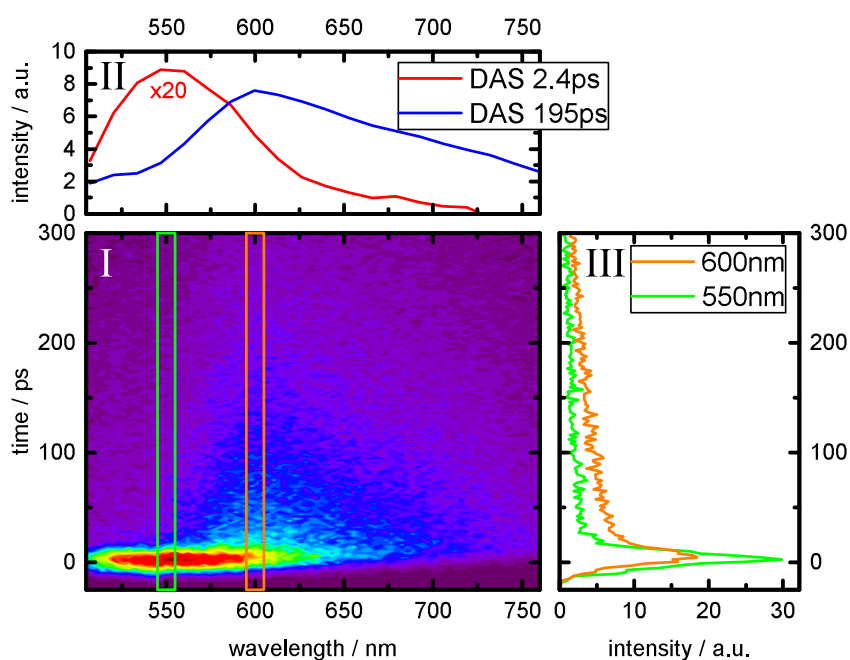


**Abbildung 6.11.:** Zeitaufgelöste Fluoreszenz von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in Tetrahydrofuran bei 25 °C: I zeigt die Intensität der Fluoreszenz aufgetragen gegen die Emissionswellenlänge und die zeitliche Verzögerung. In II sind die angepassten zugehörigen Emissionsspektren (DAS) mit deren Zerfallszeiten abgebildet. Diagramm III stellt den zeitlichen Intensitätsverlauf bei den Wellenlängen der Emissionsmaxima bei 520 nm und 600 nm dar.

Lebensdauer nach unten zu korrigieren. Die Lebensdauer sollte bei  $\tau_{25^\circ\text{C}} < 0,9 \text{ ps}$  bzw.  $\tau_5^\circ\text{C} < 1,3 \text{ ps}$  liegen.

**Dichlormethan** Die zeitaufgelöste Fluoreszenz von  $\text{HTI-(p)NMe}_2\text{-(oo)Me}$  in mittel polarem Dichlormethan ( $E_T(30) = 40,7 \text{ kcal/mol}$ ) ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Zu frühen Zeiten kann zwischen 520 nm und 600 nm eine intensive und schnell abnehmende Komponente ausgemacht werden. Zu späteren Zeiten ergibt sich in diesem Bereich keine weitere Emission. Bei längeren Wellenlängen im Bereich von 575 nm bis 700 nm ist eine langlebige Emission, mit einer Zerfallszeit von etwa 200 ps zu sehen. Nach Anpassung der Daten mit einer Globalen Funktion werden auch zwei Zeitkonstanten offenkundig. Die schnelle Zeitkonstante mit 2,4 ps liegt unterhalb der experimentellen Antwortzeit und gibt daher abermals nur ein oberes Limit für die Lebensdauer dieses Zustands an. Das Spektrum der kurzen Zeit (Abbildung 6.12 II) besitzt ein Maximum bei 550 nm bei einer Breite von etwa 60 nm. Der zweite Zustand besitzt eine wesentlich längere Lebensdauer von 195 ps und sein Maximum liegt bei 600 nm (FWHM= 150 nm). Der Aufbau der zweiten Komponente ist nicht sichtbar.



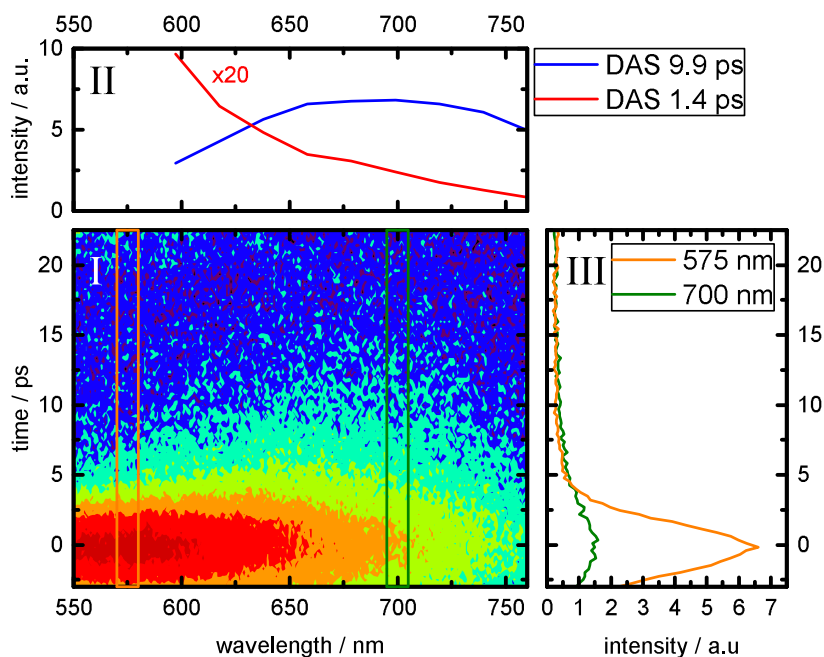


**Abbildung 6.12.:** Zeitaufgelöste Fluoreszenz von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in Dichlormethan bei 25 °C: I zeigt die Intensität der Fluoreszenz aufgetragen gegen die Emissionswellenlänge und die zeitliche Verzögerung. In II sind die angepassten zugehörigen Emissionsspektren (DAS) mit deren Zerfallszeiten abgebildet. Dabei wurde die Intensität der schnellen Komponente um den Faktor 20 skaliert. Diagramm III stellt den zeitlichen Intensitätsverlauf bei den Wellenlängen der Emissionsmaxima bei 550 nm und 600 nm dar.

**Dimethylsulfoxid** Die Signalstärke im sehr stark polaren Dimethylsulfoxid ist aufgrund der kurzen Lebensdauern äußerst gering. Für eine möglichst genaue Bestimmung der Zeitkonstanten wurde das kürzest mögliche Zeitfenster der Streak-Kamera gewählt. Das hatte eine deutliche Krümmung der Nulllinie zur Folge, welche zusätzlich manuell korrigiert wurde (siehe Anhang: A). Abbildung 6.13 zeigt das Ergebnis der Korrektur.

Daraus ergeben sich auch in diesem Lösungsmittel zwei Komponenten. Das dominierende Signal um den Zeitnullpunkt hat sein Maximum bei 600 nm mit einer spektralen Breite von 80 nm. Die zweite Komponente ist sehr viel breiter, beginnt etwa bei 600 nm bis hinauf zu mindestens 760 nm und besitzt ein schwach ausgeprägtes Maximum bei 700 nm. Ihre Amplitude ist ca. neunmal schwächer als die der schnellen Komponente.

Nach Anpassung mit einer globalen Funktion ergeben sich die Fluoreszenzlebensdauern zu 1,4 ps und 9,9 ps, wobei die kurze Zeit als obere Schranke zu verstehen ist.



**Abbildung 6.13.:** Zeitaufgelöste Fluoreszenz von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in Dimethylsulfoxid bei 25 °C: I zeigt die Intensität der Fluoreszenz aufgetragen gegen die Emissionswellenlänge und die zeitliche Verzögerung. Aufgrund der niedrigen Signalstärke wurde hier eine logarithmische Farbskala gewählt. In II sind die angepassten zugehörigen Emissionsspektren (DAS) mit deren Zerfallszeiten abgebildet. Diagramm III stellt den zeitlichen Intensitätsverlauf bei den charakteristischen Wellenlängen 575 nm und 700 nm dar. Der Bereich zwischen 550 bis 650 nm konnte aus technischen Gründen nicht verwendet werden.

### 6.3. Auswertung der Messungen

Die Ergebnisse der Messungen und der globalen Anpassungsroutine sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Allgemein werden die zwei beobachteten Komponenten aus den zeitaufgelösten Experimenten zwei Zuständen mit unterschiedlichen Eigenschaften zugeordnet. Die kurzlebige wird nun vorläufig mit  $S_{1,\text{Min}}$  und die langlebige mit T bezeichnet. Die stationären Emissionsspektren lassen sich als Überlagerung der beiden Komponenten aus den zeitaufgelösten Experimenten verstehen. Unterschiedliche Emissionsintensitäten aus den beteiligten Zuständen bei Variation der Temperatur erklären sowohl die temperaturabhängige Verschiebung als auch die Intensitätsänderung in den stationären Emissionsmessungen.

Die Messergebnisse in den einzelnen Lösungsmitteln werden nun im Folgenden mit dem empirischen Dimroth–Reichard-Parameter  $E_T(30)$  in Zusammenhang gestellt.

**Tabelle 6.1.:** Zusammenstellung der Messdaten für HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Daten wurden nach aufsteigender Polarität ( $E_T(30)$ ) sortiert und beinhalten die Quantenausbeute der Z nach E Isomerisation ( $\phi_{Z/E}$ ), die Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{Fl}$  und die Lebenszeit des ersten lokalen Minimums auf der Potentialfläche ( $\tau_{S_{1,Min}}$ ) und die Lebensdauer des Zustands  $\tau_T$ . Die Werte für die  $\tau_{S_{1,Min}}$  stammen aus transienten Absorptionsmessungen von Benjamin März [Wie16].

	$E_T(30)$ kcal/mol	$\phi_{Z/E}$ %	$\phi_{Fl}$ $10^{-2}$ %	$\tau_{S_{1,Min}}$ ps	$\tau_T$ ps
Cyclohexan	30,9	56(12)	2	1,8	—
Diethylether	34,5	—	—	1,5	28,5
Tetrahydrofuran	37,4	28(6)	40	1,1	334
Dichlormethane	40,7	15(3)	20	0,8	195
Dimethylsulfoxid	45,1	1,8(0,4)	2	0,6	9.9

### 6.3.1. Stokes-Verschiebung

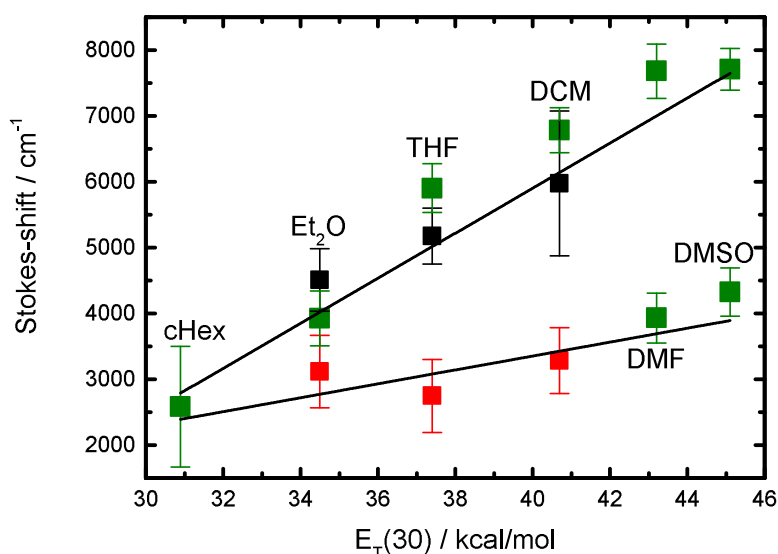
Charakteristisch für alle Fluoreszenzen ist die Verschiebung der Emissionsspektren im Bezug auf die Absorptionsbanden (vgl. Kapitel 2.1.2).

Unter Verwendung der solvachromen Absorptionsmaxima (siehe Abb.: 6.1) sowie der, aus den zeitaufgelösten Messungen gewonnen, Fluoreszenzmaxima der beiden beteiligten Zustände, lässt sich die Stokes-Verschiebung der einzelnen Komponenten berechnen. Die Abhängigkeit der Verschiebung von der Polarität der Lösungsmittel ist in Abbildung 6.14 zu finden. Es ist augenfällig, dass die Verschiebung der schnellen Komponente geringer von der Polarität des Lösungsmittels abhängt, als die der langlebigen Komponente. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass der damit verbundene, langlebige Zustand T selbst stark polar ist und daher durch die umgebende Lösungsmittelhülle weiter stabilisiert werden kann. Die Differenz der Verschiebungen fällt in Diethylether mit  $1400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\hat{=} 0,18 \text{ eV}$ ) noch gering aus. In Dimethylsulfoxid hat sich dieser Abstand mit  $3400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\hat{=} 0,42 \text{ eV}$ ) bereits mehr als verdoppelt. Im Lippert–Mataga-Plot (Abbildung: 6.15) zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Stokes-Verschiebung  $\Delta\bar{\nu}$  und der Orientierungspolarisation  $\Delta f$  (siehe Kapitel: 2.3.1). Nach Gleichung

$$\frac{\Delta\bar{\nu}}{\Delta f} \frac{hc_0}{2} = \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3}, \quad (6.2)$$

(vgl. auch Gleichung 2.17) kann unter Zuhilfenahme des Onsager-Radius  $a$  des Moleküls die effektive Änderung des Dipolmoments zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand  $\Delta\mu = \mu_E - \mu_G$  abgeschätzt werden.

Zur Berechnung des Onsager-Radius für HTI<sub>twisted</sub> wurde zunächst dessen dreidimensionale Struktur im Grundzustand des Z-Isomers in der Software ChemDraw

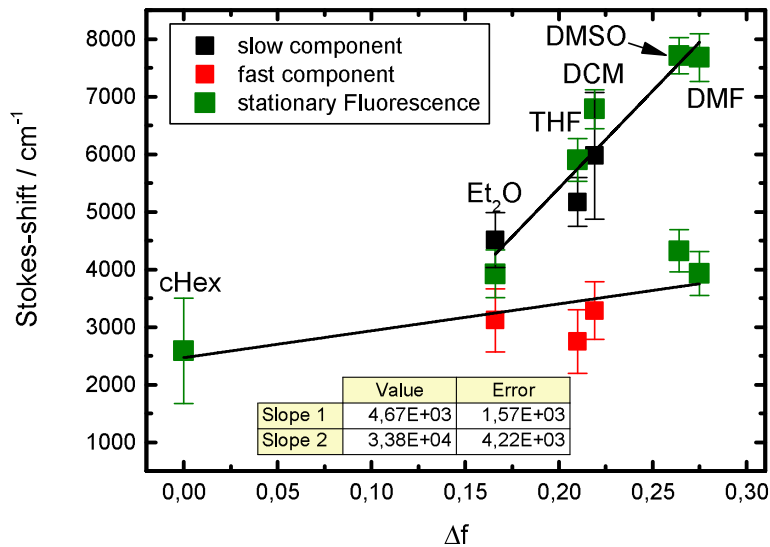


**Abbildung 6.14.:** Der Stokes-Shift der beteiligten emittierenden Zustände in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität. Die Maxima der stationäre Fluoreszenz sind durch (■) dargestellt. In stark polaren Lösungsmittel lassen sich sogar die Maxima der dualen Fluoreszenz getrennt betrachten. Durch zeitaufgelöste Messungen konnten die Spektren der beteiligten Zustände getrennt werden. Im mittleren Polaritätsbereich konnten jeweils eine schnelle Komponente (■) und eine langlebige Komponente (■) getrennt werden.

bestimmt. Diese Struktur diente als Grundlage für die Simulationssoftware *gaussian* [Fri04]. Die Gas-Phasen Simulation *Becke3LYP/6-31G(d)* lieferte mithilfe des Kennworts *volume* einen Onsager-Radius von  $a_0 = 5,46 \text{ \AA} \pm 10\%$ .

Eine Lineare Anpassung an die Messwerte in Abbildung 6.15 ergibt für den kurzlebigen Zustand  $S_{1,\text{Min}}$  ein Steigung von  $\frac{\Delta\nu}{\Delta f} = (4668 \pm 1567) \text{ cm}^{-1}$  und für den langlebigen Zustand T eine Steigung von  $(33781 \pm 4220) \text{ cm}^{-1}$ . Daraus kann für den kurzlebigen Zustand die Änderung zu  $\Delta\mu_{S_{1,\text{Min}}} = (8,7 \pm 5,5) \text{ D}$  berechnet werden. Für den langlebigen Zustand ergibt sich  $\Delta\mu_T = (23 \pm 10) \text{ D}$ . Eine Aussage bezüglich der absoluten Dipolmomente der beteiligten Zustände ist nicht möglich.

Nenov et al. [Nen10] haben für unsubstituierte HTI das permanente Dipolmoment des  $S_{1,\text{Min}}$  zu  $\langle S_1 | \mu | S_1 \rangle = 6,84 \text{ D}$  berechnet. Diese Werte stimmen Anbetracht des großen Fehlers bereits sehr gut überein. Eine etwas größere Änderung des Dipolmoments lässt sich für HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me aufgrund seiner donierenden Substituenten am Stilbenfragment zudem auch erwarten.



**Abbildung 6.15.:** Lippert–Mataga-Plot zur Stokes-Verschiebung in Abhängigkeit von  $\Delta f$ . Daten aus der stationären Fluoreszenz sind durch (■) dargestellt. Durch ■ und ■ sind die, in den zeitaufgelösten Messungen trennbaren, Fluoreszenzmaxima aufgetragen. Die Werte  $\Delta f$  für die verwendeten Lösungsmittel finden sich in Tabelle 2.2.

### 6.3.2. Strukturinformationen über die Intermediate im angeregten Zustand

Aus den spektroskopischen Messungen ist es nur indirekt möglich Aussagen über die Struktur zu treffen. Eine Möglichkeit besteht darin aus der Abweichung zwischen der Abschätzung nach Strickler und Berg, die die Absorptions- und Emissionsspektren mit einer theoretischen Lebensdauer  $\tau_{th}$  verknüpft (siehe Kapitel 2.1.2), von den gemessenen Lebensdauern  $\tau_m$ , eine Änderung der Übergangsmomente  $f$  abzuleiten, die sich wiederum auf eine geometrische bzw. elektronische Umorientierung zurückführen lässt.

Dazu wird zunächst für die Zustände  $S_{1,Min}$  bzw. T aus den im vorherigen Kapitel ermittelten Emissionsspektren (DAS) und den Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon(\nu)$  nach Gleichung 2.2 die natürliche Lebensdauer  $\tau_N$  bestimmt. Zur Bestimmung der erwartete theoretischen Lebensdauer  $\tau_{th}$  werden noch die jeweils zugehörigen Fluoreszenzquantenausbeute  $\Theta_{Fl}$  der einzelnen Zerfälle benötigt. Diese sind allerdings zunächst unbekannt, da sich nur die gesamte Fluoreszenzquantenausbeute aus beiden Zuständen  $S_{1,Min}$  und T experimentell bestimmen lässt.

Aus den zeitaufgelösten Emissionsmessungen lässt sich allerdings das Verhältnis der Photonenzahl  $N_{T,S_{1,Min}}$  der einzelnen Zerfallskanäle ermitteln. Dazu werden die

Emissionsspektren (DAS) der Zustände  $S_{1,\text{Min}}$  bzw. T integriert und mit der jeweiligen Lebensdauer multipliziert.

$$N_{T,S_{1,\text{Min}}} = \tau_{T,S_{1,\text{Min}}} \cdot \int I_{T,S_{1,\text{Min}}}(\lambda) d\lambda. \quad (6.3)$$

Die gemessene gesamte Fluoreszenzquantenausbeute (siehe Kapitel 6.1.3) wird daraufhin entsprechend aufgeteilt. Das Produkt aus den jeweiligen Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Theta_{Fl,S_{1,\text{Min}}}$  bzw.  $\phi_{Fl,T}$  und der natürlichen Lebensdauer  $\tau_N$  ergibt die theoretischen Lebensdauer  $\tau_{th}$  (siehe Gleichung 2.6). Diese werden in Tabelle 6.2 mit den tatsächlich gemessenen Lebensdauern  $\tau_m$  verglichen. Das Verhältnis ist proportional zur Änderung der Oszillatorenstärke  $\Delta f$  im Vergleich zum Oszillatorenstärke aus dem Grundzustand in die Franck–Condon Region. Daraus lässt sich auch die Änderung der Oszillatorenstärke beim Übergang aus dem  $S_{1,\text{Min}}$  in den Zustand T bestimmen ( $\Delta f_{S_{1,\text{Min}} \rightarrow T}$ ).

**Tabelle 6.2.:** Übersicht über die gemessenen und theoretische ermittelten Zerfallszeiten von HTI<sub>twisted</sub>. Die Zeiten der schnellen Komponente wurden von Benjamin März durch transiente Absorptionsmessungen im sichtbaren Spektralbereich ermittelt [Wie16], da die zeitliche Auflösung der Streak-Kamera diese nicht auflösen konnte. Die Lebensdauern der langlebigen Komponente stimmen für die Absorptionsmessungen und die Emissionsmessung überein. Hier wurden die Fluoreszenzdaten verwendet. Die theoretischen Werte  $\tau_{th}$  ergeben sich aus einer Abschätzung anhand von Gleichung 2.2. Aus dem Vergleich von der Messwerte  $\tau_m$  mit den theoretischen Werten  $\tau_{th}$  ergibt sich die Änderung der Oszillatorenstärke  $f$  relativ zum Übergang aus dem Grundzustand in die Franck–Condon Region [SB80]. Zusätzlich lässt sich auch die Änderung der Oszillatorenstärke beim Übergang aus dem  $S_{1,\text{Min}}$  in den T-Zustand bestimmen ( $\Delta f_{S_{1,\text{Min}} \rightarrow T}$ ). Im Lösungsmittel DMSO konnten aufgrund technischer Umstände die Spektren nicht vollständig aufgezeichnet werden, diese wurden um den fehlenden Teil korrigiert. Die unkorrigierten Werte sind in Klammern angegeben.

Lsgm.		$\phi_{Fl}$ $10^{-2} \%$	$\tau_{th}$ ps	$\tau_m$ ps	$\frac{\tau_{th}}{\tau_m} \propto \Delta f$	$\Delta f_{S_{1,\text{Min}} \rightarrow T}$
THF	$S_{1,\text{min}}$	4,3	5,3	1,1	4,8	31
	T	36	50,6	334	0,15	
DCM	$S_{1,\text{min}}$	2,9	3,2	0,8	4,2	31
	T	17	25,8	195	0.13	
DMSO	$S_{1,\text{min}}$	1,5 (1,3)	1,9 (1,9)	0,6	3,5 (3,5)	$\approx 40$ (27)
	T	0,49 (0,73)	0,86 (1,2)	9,9	0,09 (0,13)	

Besonders zu berücksichtigen ist, dass das zum Zustand  $S_{1,\text{Min}}$  gehörige DAS im Lösungsmittel DMSO aufgrund des experimentellen Aufbaus bereits bei 600 nm abgeschnitten ist. Die stationären Daten legen Nahe, dass die Emission noch bis

550 nm reicht. Bei den in der Tabelle angegebenen Werten wurde das Spektrum konservativ durch eine Rechteckfunktion vervollständigt, die in Klammern angegebenen Werte entsprechen den unkorrigierten Werten. Bereits im unkorrigierten Fall sind die Abweichungen zwischen den theoretischen und tatsächlichen Werten deutlich und entsprechen den erwarteten Werten aus Messungen mit anderen Lösungsmitteln. Die Korrektur hat ihren größten Einfluss auf die Aufteilung der Fluoreszenzquantenausbeuten und verstärkt den beobachteten Trend weiter.

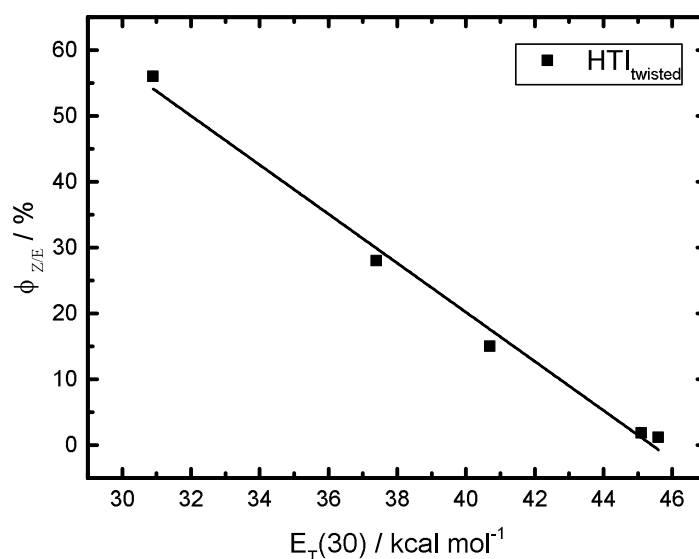
Für die schnelle Komponente unterschätzt die Gleichung von Strickler–Berg die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. der optische Übergang ist in Wirklichkeit um den Faktor vier effektiver. Damit hat der Zustand  $S_{1,\text{Min}}$  im Vergleich zum Grundzustand eine größere Oszillatorstärke.

Im Gegensatz dazu weichen die Abschätzung zur langlebigen Komponente von den gemessenen Zeitkonstanten erheblich ab. Diese unterschätzt die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. der optische Übergang ist wesentlich ineffizienter. In Tetrahydrofuran weicht die abgeschätzte Zeit um den Faktor  $1/6$  von der tatsächlichen Zeitkonstante ab. Dieser Fehler wächst kontinuierlich mit der Polarität der Lösungsmittel an und erreicht in Dimethylsulfoxid einen Wert von  $1/11$ . Es folgt somit, dass die Oszillatorstärke des Übergangs aus dem T Zustand wesentlich geringer als die des Grundzustands ist.

Insgesamt ändert sich die Oszillatorstärke zwischen dem  $S_{1,\text{Min}}$  und dem langlebigen Zustand T um den Faktor 30 bis 40. Dies weist auf eine erhebliche geometrische bzw. elektronische Umstrukturierung im angeregten Zustand hin. Der Zustand T hat nunmehr ein wesentlich geringes Übergangsmoment, wie man es für einen optisch verbotenen Übergang erwartet.

### 6.3.3. Isomerisationsquantenausbeuten

Die Quantenausbeuten der Isomerisation aus dem Z ins E-Isomer von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  sind im untersuchten Bereich linear von der Polarität der Lösungsmittel abhängig (siehe Abbildung 6.16). Sie erreichen in Cyclohexan mit etwa 56 % einen bis jetzt nicht beobachteten hohen Wert für diese Art von Photoschaltern [Wie16]. Damit einher geht, dass sich praktisch 100 % der Moleküle nach Anregung um die zentrale C=C Doppelbindung drehen und über eine Barriere zur konischen Durchschneidung gelangen an der etwa die Hälfte zurück in das Z-Isomer rotieren und nur die andere Hälfte weiter in das E-Isomer propagieren. In Dimethylsulfoxid fällt die Ausbeute dramatisch auf unter 5 % ab. Daraus folgt, dass der Großteil der Moleküle einen anderen Relaxationspfad einschlägt. Bei den intermediären Lösungsmitteln stehen beide Reaktionspfade offen, wobei die jeweilige Aufteilung von der energetischen Lage der beteiligten Zustände abhängt. Die Polarität der Umgebung führt dabei zu einer zum  $E_T(30)$  Parameter proportionalen Absenkung des Zustands, der direkt in den Grundzustand des Z-Isomers führt.



**Abbildung 6.16.:** Die Isomerisationsquantenausbeuten von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  hängen stark vom Dimroth–Reichardt  $E_T(30)$  Parameter ab. Dabei findet sich im untersuchten Bereich eine lineare Abnahme mit steigender Polarität.

### 6.3.4. Thermodynamische Eigenschaften des Übergangs

**Tabelle 6.3.:** Zusammenfassung der Experimentellen Werte und der dazugehörigen Rechnungen für die Thermodynamischen Potentiale in den untersuchten Lösungsmitteln Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), Tetrahydrofuran (THF) und Dichlormethan (DCM). Die Reaktionsenthalpie  $\Delta^\ddagger G^\circ$  und Aktivierungsenergie  $E_A$  ergeben sich durch Auswertung der experimentellen Daten anhand der Gleichungen 6.4 und 6.5. Die davon abhängigen Entropie  $\Delta^\ddagger S^\circ$  und der präexponentielle Faktor  $A$  folgen aus den Gleichungen 6.6 bzw. 6.7.

Lsgm.	Temp. K	$\tau_T$ ps	$k_T$ $10^9/\text{s}$	$\Delta^\ddagger G^\circ$ kJ/mol	$E_A$ kJ/mol	$\Delta^\ddagger S^\circ$ J/(mol K)	$A$ 1/s																				
$\text{Et}_2\text{O}$	298	28	35,7	12,8	22,6	24,7	$3,3 \cdot 10^{14}$																				
	278	54	18,5	13,3				THF	298	334	2,99	18,9	15,6	−19,3	$1,7 \cdot 10^{12}$	278	526	1,90	18,5	DCM	298	195	5,13	17,6	−4,9	−83,9	$7,0 \cdot 10^8$
THF	298	334	2,99	18,9	15,6	−19,3	$1,7 \cdot 10^{12}$																				
	278	526	1,90	18,5				DCM	298	195	5,13	17,6	−4,9	−83,9	$7,0 \cdot 10^8$	278	169	5,92	15,9								
DCM	298	195	5,13	17,6	−4,9	−83,9	$7,0 \cdot 10^8$																				
	278	169	5,92	15,9																							

Die temperaturabhängigen Messungen der Zerfallszeiten lassen eine Auswertung der Reaktion aus dem langlebigen Zustand T anhand des Eyring-Modells (siehe Kapitel



2.2) und der empirischen Arrhenius-Gleichung (siehe Gleichung 2.9) zu. Darin lassen sich Hinweise auf ein Gleichgewicht zwischen den Zuständen T und  $S_{1,\text{Min}}$  finden und hemmende Faktoren für den Übergang vom T-Zustand in den Grundzustand des Z-Isomers identifizieren. Dazu werden die experimentell bestimmten Raten  $k$  und die jeweilige Proben­temperatur  $T$  (siehe Tabelle 6.3), zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie  $\Delta^\ddagger G^\circ$ , in die umgeformte Eyring-Gleichungen

$$\Delta^\ddagger G^\circ = -\ln\left(k \frac{h}{k_B T}\right) \cdot RT \quad (6.4)$$

eingesetzt. Aus den unterschiedlichen Raten bei den Temperaturen  $T_1, T_2$  lässt sich nach

$$E_A = R \cdot \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (6.5)$$

die Aktivierungsenergie  $E_A$  berechnen. Eine Fehlerabschätzung ist aufgrund der Anzahl der verfügbaren Messpunkte nicht zielführend. Die Entropie berechnet sich aus den Gleichungen 2.8 und 2.12 zu

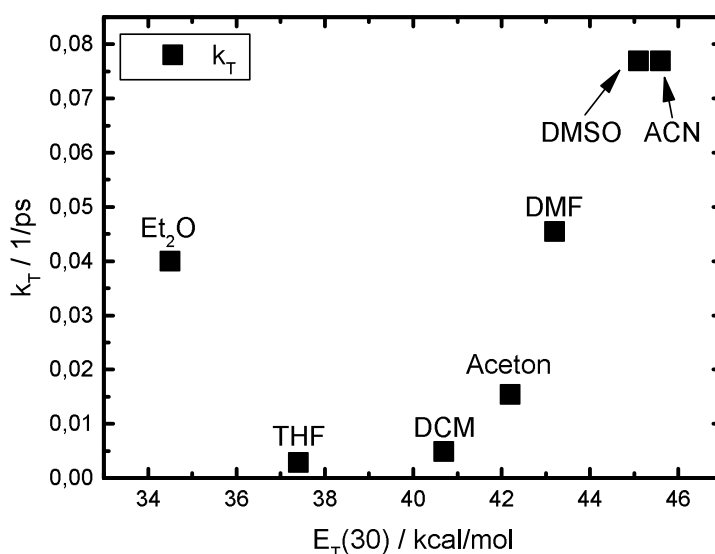
$$\Delta^\ddagger S^\circ = \frac{E_A - \Delta^\ddagger G^\circ - RT}{T} \quad (6.6)$$

und der präexponentielle Faktor  $A$  aus

$$A = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right). \quad (6.7)$$

Dabei ergibt sich im schwach polaren Diethylether eine von der Temperatur weitgehend unabhängige Aktivierungsbarriere von  $\Delta^\ddagger G^\circ = 12,8$  kJ/mol. Diese setzt sich aus der Aktivierungsenergie  $E_A = 22,6$  kJ/mol und einer positiven Aktivierungsentropie von  $\Delta^\ddagger S^\circ = 24,7$  J/(mol K) zusammen. Zu betonen ist hier, dass die recht hohe Aktivierungsenthalpie  $\Delta^\ddagger H^\circ = E_A - RT = 20,1$  kJ/mol durch eine Erhöhung der Zahl der zugänglichen Zustände teilweise ausgeglichen wird. Das ist der erste Hinweis auf die Existenz mehrerer Zustände bzw. Reaktionspfade durch ein Gleichgewicht zwischen  $S_{1,\text{Min}}$  und T. Der sehr hohe präexponentielle Faktor  $A = 3,3 \cdot 10^{14}$ /s bewegt sich im oberen Bereich für intramolekulare Reaktionen.

Eine Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels, z. B. in Tetrahydrofuran, hat auch ein Steigen der Aktivierungsbarriere auf  $\Delta^\ddagger G^\circ = 18,9$  kJ/mol zur Folge. Dabei sinkt die Aktivierungsenergie auf  $E_A = 15,6$  kJ/mol. Diese wird allerdings durch eine Abnahme der Aktivierungsentropie im Übergangszustand von  $\Delta^\ddagger S^\circ = -19,3$  J/(mol K) nicht mehr kompensiert — die Anzahl der möglichen Besetzungen sinkt und das Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten des T-Zustands. Bemerkenswert ist zudem die starke Verringerung des Frequenzfaktors auf  $A = 1,7 \cdot 10^{12}$ /s. Da sich die Stoßzahl bei intramolekularen Reaktionen kaum ändert, lässt sich die Reduktion nur



**Abbildung 6.17.:** Die Zerfallszeiten des T-Zustands aufgetragen gegen den  $E_T(30)$ -Parameter. Für die mäßig bis stark polaren Lösungsmittel Dichlormethan (DCM), Aceton, Dimethylformamid (DMF) bis Dimethylsulfoxid (DMSO) und Acetonitril (ACN) findet sich ein linearer Zusammenhang. In Tetrahydrofuran weicht die ermittelte Lebensdauer schwach und in Diethylether stark von der linearen Anpassung ab. (Daten auch veröffentlicht in [Wie16])

mithilfe des Orientierungsfaktors erklären. Die Reaktion setzt folglich eine selektive Konformation voraus.

Bei einer weiteren Steigerung der Lösungsmittelpolarität sind neue Mechanismen für die Dynamik verantwortlich. So sinkt die Aktivierungsbarriere in Dichlormethan ( $E_T(30) = 40,7$  kcal/mol) leicht auf  $\Delta^\ddagger G^\circ = 17,6$  kJ/mol. Und es zeigt sich eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsbarriere, in Form einer Abnahme um 10 % bei Abkühlung von 25 °C auf 5 °C. Auch der leicht negative Wert der Aktivierungsenergie ( $E_A = -4,9$  kJ/mol) zeigt deutlich einen komplexen Reaktionsmechanismus an (vgl. Seite 11 und [AP13]). Sowohl die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta^\ddagger G^\circ$  als auch das negative Vorzeichen von  $E_A$  sind mutmaßlich auf die Temperaturabhängigkeit der Lösungsmittelpolarität zurückzuführen [GRR03, Hic85]. Dennoch folgt aus der starken Abnahme der Entropie im Übergangszustand ( $\Delta^\ddagger S^\circ = -83,9$  J/(mol K)) unmittelbar die weitere Abnahme des präexponentiellen Faktors um drei Größenordnungen auf nunmehr  $A = 7,0 \cdot 10^8$ /s. Mögliche Reaktionsmodelle müssen daher eine hohe Selektivität für die Orientierung im Molekül aufweisen.

### 6.3.5. Abhängigkeit der Zerfallsrate von der Polarität

Abbildung 6.17 zeigt die gemessenen Zerfallsraten der T-Zustände gegenüber dem  $E_T(30)$ -Parameter. In Lösungsmitteln mit einer starken Polarität  $E_T(30) > 43$  kcal/mol sind die Zerfallszeiten alle im Bereich um 13 ps bis 20 ps. Für die stark polaren Lösungsmittel Dimethylformamid ( $E_T(30) = 43,2$  kcal/mol), Aceton ( $E_T(30) = 42,2$  kcal/mol) und Dichlormethan ( $E_T(30) = 40,7$  kcal/mol) ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die Rate  $\tau_T$  weicht in Tetrahydrofuran ( $E_T(30) = 37,4$  kcal/mol) bereits deutlich hin zu schnelleren Raten von dieser linearen Anpassung ab. In Diethylether ( $E_T(30) = 34,5$  kcal/mol) wird die Lebensdauer abermals signifikant kleiner. Das legt nahe, dass weitere Übergänge aus dem T-Zustand in diesen Lösungsmitteln möglich sind und eine die Lebensdauer beeinflussende Rolle spielen.

### 6.3.6. Einfluss der Viskosität der Lösungsmittel

Eine möglicherweise dominante Abhängigkeit der beobachteten Effekte von der Viskosität der Lösungsmittel kann weitgehend ausgeschlossen werden. Dazu wurden einerseits stationäre Fluoreszenzspektren von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me in unpolaren Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität von den Kooperationspartnern aus der Arbeitsgruppe um Henry Dube durchgeführt und in den ergänzenden Informationen zu [Wie16] veröffentlicht. Andererseits wurden die temperaturabhängigen Messungen hinsichtlich des Einflusses der Viskosität in stark polaren Lösungsmitteln ausgewertet.

**Unpolare Lösungsmittel** In den Lösungsmittel n-Hexan ( $\eta_{n\text{-Hexan}} = 0,32$  cP [Mil16]) und n-Hexadekan ( $\eta_{n\text{-Hexadekan}} = 3,45$  cP [Har58]) zeigt sich eine Verdoppelung der Fluoreszenz bei Verzehnfachen der Viskosität. Gleichzeitig finden sich keine Hinweise auf den neuen Zustand T. Die Entvölkerung des  $S_{1,\text{Min}}$  ist in unpolaren Lösungsmitteln auch bei hoher Viskosität nur durch die bereits bekannte Drehung um die zentrale C=C Doppelbindung und damit einhergehender Isomerisation möglich. Die Erhöhung der Fluoreszenzintensität lässt sich auf eine verlängerte Lebensdauer des fluoreszierende Zustand  $S_{1,\text{Min}}$  zurückführen. Aus dem in Gleichung 2.20 beschrieben Zusammenhang zwischen Reaktionsrate und Viskosität

$$k_R = A\eta^{-\alpha} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (6.8)$$

und dem Zusammenhang zwischen Fluoreszenzquantenausbeute und der natürlichen Fluoreszenzrate  $k_N$  und einem weiteren strahlungslosen Übergang  $k_R$  kann, wie in diesem Fall für  $k_N \ll k_R$  die Intensität wie folgt abgeschätzt werden:

$$I_{FL} \approx \Theta_{Fl} = \frac{k_N}{k_N + k_R} \approx \frac{k_N}{k_R} = \frac{k_N}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \eta^\alpha. \quad (6.9)$$

Durch Vergleich der Messungen in zwei Lösungsmitteln gleicher Polarität und somit gleichbleibenden Werten für  $k_N, A, E_A = \text{const}$  ergibt sich für den Förster-Exponenten  $\alpha$ :

$$\frac{I(\text{n-Hexadekan})}{I(\text{n-Hexan})} = \left( \frac{\eta_{\text{n-Hexadekan}}}{\eta_{\text{n-Hexan}}} \right)^\alpha. \quad (6.10)$$

Ein Abschätzung nach Gleichung 6.10 ergibt einen Förster-Exponenten von 0,3. Die Isomerisation wird somit durch den Einfluss der Viskosität nur geringfügig verlangsamt.

**Polare Lösungsmittel** Die Viskosität in den ähnlich stark polaren Lösungsmitteln Acetonitril ( $\eta_{\text{ACN}} = 0,31 \text{ cP}$  [Mil14]) und Dimethylsulfoxid ( $\eta_{\text{DMSO}} = 2,14 \text{ cP}$  [Mil15a]) führt zu einer Verdopplung der Fluoreszenzintensität bei siebenfacher Erhöhung der Viskosität. Eine weitere Steigerung der Viskosität im den Faktor zehn in Ethylenglykol ( $\eta_{\text{EG}} = 21 \text{ cP}$  [Mil15b]) führt abermals zu einer Verdopplung der Fluoreszenz. Die beiden Maxima der dualen Fluoreszenz reagieren leicht unterschiedlich auf die verschiedenen Viskositäten. In den Lösungsmitteln Acetonitril und Dimethylsulfoxid sind diese gleich stark ausgeprägt, wohingegen in Ethylenglykol das Maximum bei kurzen Wellenlängen eine etwa 1,5-fach höhere Intensität aufweist. Damit scheint der Zerfall von  $S_{1,\text{Min}}$  leicht stärker von der Viskosität abzuhängen als der T-Zustand. Da der  $S_{1,\text{Min}}$  in polaren Lösungsmitteln sowohl über die Photoisomerisation als auch über die Bevölkerung des neuen T-Zustands zerfällt, kann der Effekt keinem der Prozesse eindeutig zugeordnet werden. Insgesamt ergibt sich mit einem Förster-Exponenten von etwa 0,3 abermals eine nur geringe Abhängigkeit.

Zusätzlich wurden aufgrund der leicht unterschiedlichen Polarität von Acetonitril ( $E_T(30) = 45,6 \text{ kcal/mol}$ ), Dimethylsulfoxid ( $E_T(30) = 45,1 \text{ kcal/mol}$ ) und Ethylenglykol ( $E_T(30) = 56,3 \text{ kcal/mol}$ ) eine Vergleichsmessung in Dimethylsulfoxid bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Dabei ändert sich die Polarität im Temperaturbereich zwischen  $25^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$  nur leicht (siehe Tabelle 2.1) wohingegen die Viskosität um den Faktor zwei abnimmt (vergleiche Tabelle 2.3). Die Messungen (siehe Abbildung 6.7) deuten nochmals auf den geringen Einfluss der Viskosität auf den Zerfall der beteiligten Zustände  $S_{1,\text{Min}}$  und T hin.

Allgemein ist im Vergleich zu den Effekten aufgrund der Polarität der Lösungsmittel der Einfluss der Viskosität auf die Reaktionsdynamik im vorgedrehten HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me eher klein.

## 6.4. Diskussion der Ergebnisse – Entwicklung eines Reaktionsmodells

Die Reaktion von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me nach Photoanregung zeigen eine ungewöhnliche Abhängigkeit von der Lösungsumgebung. Der Pfad der Reaktion wird durch

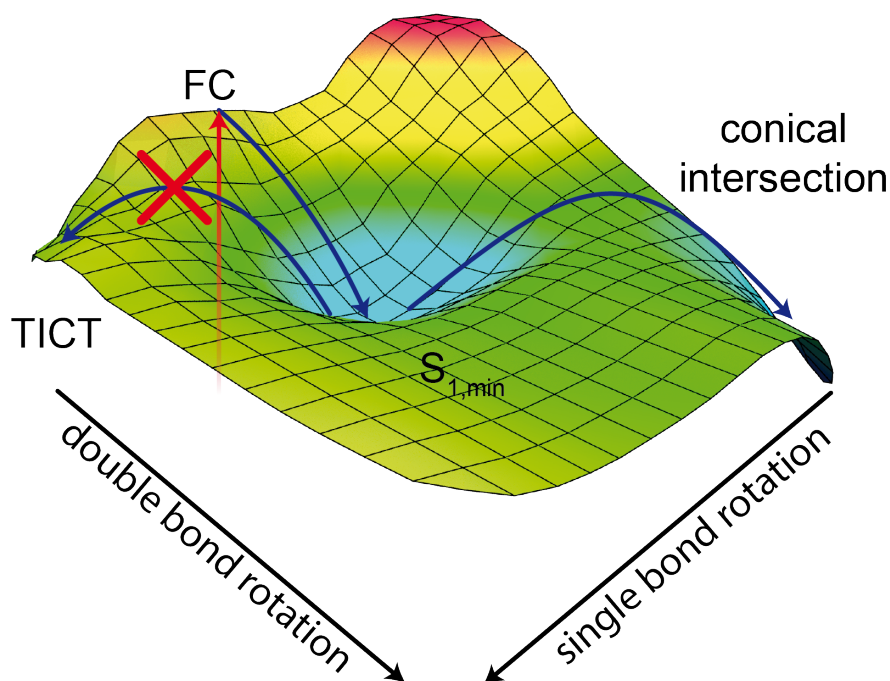
deren Polarität bestimmt. In unpolarer Umgebung, wie in Cyclohexan, findet sich das bereits bekannte Verhalten unterschiedlich substituierter planarer HTIs wieder [Nen10, Mae14, Cor08c, Cor08d, Reg12, Cor09, Cor06]. Dazu gehört eine effiziente Isomerisation mit einer schnellen Abregung. Trotz der Vordrehung des Moleküls um die C-C Einfachbindung im Grundzustand, ist die Drehung um die Doppelbindung hier noch der dominante Reaktionspfad. Zusätzlich bedingt sie die außerordentlich hohe Isomerisationsquantenausbeute von 56 %. Gleichzeitig ist die Isomerisation mit  $\tau_{Z/E} = 1,8$  ps signifikant schneller, als die in dem planaren Vergleichsmolekül HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub> ( $\tau_{Z/E} = 4,8$  ps), dessen Substitution gleiche Elektronen Donor Stärke aufweist.

In moderat bis stark polaren Lösungsmitteln ändert sich das Verhalten dramatisch. Nicht nur ändert sich die Lebensdauer des zunächst erreichten Zwischenminimums  $S_{1,\text{Min}}$  sondern es findet sich nun auch ein neuer Zustand T mit einer ausgeprägten zweiten Fluoreszenz. In moderat polare Lösemittel wie Tetrahydrofuran zeigt sich eine lange Lebensdauer des Zustands T von 337 ps. Gleichzeitig nimmt die Isomerisationsquantenausbeute ab.

In stark polaren Lösungsmitteln ist die Isomerisation stark reduziert ( $\phi_{Z/E} = 5$  %) und die Desaktivierung findet über den neuen Zustand T statt. In Dimethylsulfoxid liegt die Zerfallszeit bei  $\tau_{T,\text{DMSO}} = 9,9$  ps und es ist anzunehmen, dass es hier einen direkten Relaxationspfad in den Grundzustand gibt. Die Stokes-Verschiebung des Zustands T ist in polaren Lösungsmitteln sehr groß, wohingegen die Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{Fl}$  sehr gering ausfällt. Der Zustand T weist eine sehr hohe Polarität  $\Delta\mu_T(23 \pm 10)$  D auf. Im Vergleich zu anderen im Grundzustand vorgedrehten Donor-Akzeptor System wie z. B. Biphenylen [Mau99, Sas14, GRR03], oder Stilbenen [Sin13], in denen eine Rotation um die Einfachbindung im  $S_1$  stattfindet (vergleiche Seite 43) wird der neue Zustand mit einem verdrillten intramolekularem Ladungstransfer (TICT) identifiziert. Auch die sonstigen in Kapitel 4.1 aufgeführten Charakteristika eines TICT-Zustands werden durch den hier gefundenen Zustand T erfüllt. Somit wird im Folgenden vom TICT-Zustand gesprochen. In Abhängigkeit der Polarität der Lösungsmittel werden nun drei mögliche Reaktionspfade, unter Berücksichtigung des TICT-Zustands, unterschieden.

### 6.4.1. Unpolare Lösungsmittel

In unpolaren Lösungsmitteln (siehe Abbildung 6.18) wie Cyclohexan ist der stark polare TICT-Zustand nicht zugänglich, da er in der unpolaren Umgebung nicht ausreichend stabilisiert werden kann und eine erhebliche Barriere den Zugang verhindert. Der Zustand liegt im Vergleich zu  $S_{1,\text{Min}}$  energetisch noch zu hoch. Daher kann zunächst das  $S_{1,\text{Min}}$  aus der Franck–Condon-Region heraus bevölkert werden [Nen10, Mae14]. Die beobachtete Fluoreszenz erfolgt mit einer sehr geringen Ausbeute (aufgrund der kurzen Lebensdauer) ausschließlich aus dem  $S_{1,\text{Min}}$ . Der dominante Relaxationspfad führt über eine, die Fluoreszenzlebensdauer bestimmende, Barriere

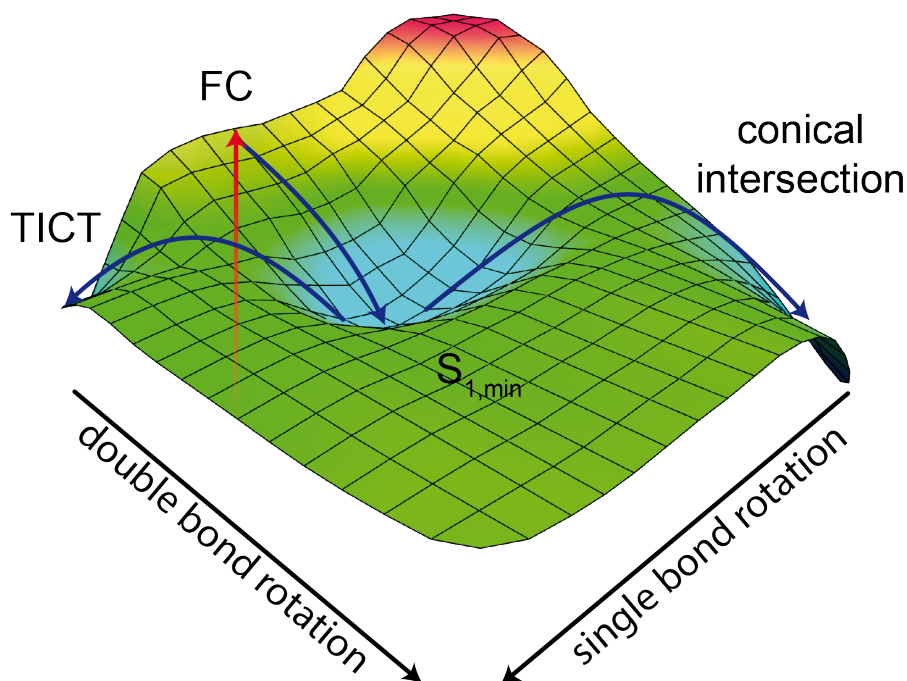


**Abbildung 6.18.:** Schematische Darstellung der Potentialfläche des ersten angeregten Zustands in  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  im unpolaren Lösungsmittel. Nach Anregung in den Franck–Condon-Bereich relaxiert das Molekül zunächst in das lokale Minimum  $S_{1,\text{Min}}$ . Danach kann es durch Drehung um die Doppelbindung in den bereits bekannten Saum aus konischen Durchschneidungen und dort zurück in den Grundzustand propagieren, wobei die Isomerisierung stattfindet. Der Pfad über den TICT-Zustand ist aufgrund dessen unzureichender Stabilisierung in der unpolaren Umgebung nicht zugänglich.

auf die Potentialfläche von  $S_2$ . Die finale Isomerisation über die Drehung um die Doppelbindung finden an einer konischen Durchschneidung zwischen  $S_2$  und dem Grundzustand statt. Obwohl eine Vordrehung eines Moleküls im Grundzustand oft einen TICT-Zustand begünstigt [MR02, Sas14, Mau99] findet ein solcher Übergang von  $\text{HTI-(}p\text{)NMe}_2\text{-(}oo\text{)Me}$  in unpolare Umgebung nicht statt. Daher rotiert  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  bei der Relaxation weiterhin um die C=C-Doppelbindung und eine hohe Isomerisierungsquantenausbeute  $\phi_{\text{Z/E}}$  ist die Folge.

#### 6.4.2. Mäßig polare Lösungsmittel

In Lösungsmitteln mittlerer Polarität, wie Dichlormethan und Tetrahydrofuran, wird der TICT-Zustands zunehmend aufgrund seiner Polarität stabilisiert, und wird damit für die Relaxation zugänglich (siehe Abbildung: 6.19). Damit stehen nun nach der initialen Bevölkung des  $S_{1,\text{Min}}$  aus dem Franck-Condon-Bereich zwei Reaktionspfade



**Abbildung 6.19.:** Schematische Darstellung der Potentialoberfläche des ersten angeregten Zustands in von  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  in mäßig polaren Lösungsmitteln. Die Anregung erfolgt in den Franck-Condon-Bereich, woraufhin das Molekül in das lokale Minimum  $S_{1,\text{Min}}$  relaxiert. Aufgrund der Polarität der Umgebung wird der TICT-Zustand abgesenkt, sodass nun sowohl die Drehung um die bisherige C=C-Doppelbindung, als auch um die Einfachbindung möglich ist. Dabei führt der Reaktionspfad über den TICT-Zustand direkt zurück in den Grundzustand des Z-Isomers.

offen. Zum einen die Drehung um die Doppelbindung mit anschließender Isomerisation und zum anderen die Drehung um die Einfachbindung, welche in den TICT-Zustand mit anschließender internen Konversion zurück in den Grundzustand in seiner Z-Form führt.

Das ähnlich stark substituierten  $\text{HTI}(p)\text{NMe}_2$  das im Grundzustand  $S_0$  nicht vorgedreht sind, bildet sich der TICT-Zustand hingegen nicht aus. Die planare Geometrie in ebensolchen HTIs bedingt eine hohe energetische Barriere auf dem Pfad zum TICT, die eine Relaxation auf diesem Weg verhindert. Wohingegen die Vordrehung des Stilben-Fragments in  $\text{HTI}(p)\text{NMe}_2(oo)\text{Me}$  diese Barriere in den geeigneten Lösungsmitteln absenkt. Das ermöglicht die Bevölkerung des TICT-Zustands mit seiner typischen langen Lebensdauern [VGR91]. Die Ursache der langen Lebensdauer ist die niedrige Rate für den strahlungslosen Übergang in den Grundzustand.

Darüber hinaus werden in mittel polaren Lösungsmitteln neben der Relaxation über den TICT-Zustand weiterhin ein beträchtlicher Anteil der Moleküle isomerisiert.

Die Isomerisationsquantenausbeute  $\phi_{Z/E}$  sinkt allerdings mit steigender Polarität wenn der TICT-Kanal an Bedeutung gewinnt (siehe Abbildung 6.16).

### Fluoreszenz in Dichlormethan und Aceton

Die Steigerung der Fluoreszenzintensität mit wachsender Temperatur in Dichlormethan und Aceton stimmt mit Beobachtungen an anderen Modellsystemen, die einen TICT-Zustand ausbilden, überein [VGR91, GRR03]. Dabei zeigen die temperaturabhängigen, zeitaufgelösten Messungen eindeutig, dass die verlängerte Lebensdauer des TICT-Zustands, für die Zunahme verantwortlich ist. Der strahlungslose Übergang aus dem TICT-Zustand in den Grundzustand  $S_0$  wird folglich vermindert. Daraus kann man folgern, dass für diesen Übergang eine spezielle Konformation angenommen werden muss, was durch die Besetzung höherer vibronischer Zustände verhindert wird. So lässt sich auch das ungewöhnliche Arrhenius-Verhalten und die starke Abnahme des präexponentiellen Faktors verstehen.

### Gleichgewicht in Diethylether und Tetrahydrofuran

In den Lösungsmitteln Diethylether und Tetrahydrofuran findet sich eine Abnahme der Fluoreszenz mit steigender Temperatur. Zudem sind die Lebensdauern, wie in Kapitel 6.3.5 dargestellt, des TICT-Zustands kürzer als erwartet (siehe auch Abbildung 6.17). Auch in diesen Lösungsmitteln ist die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Temperatur alleine durch die Änderung der Lebensdauern begründet.

Anhand des Eyring-Modells (siehe Kapitel 2.2) konnte gezeigt werden, dass der Übergang aus dem TICT-Zustand stark durch eine Entropiezunahme gekennzeichnet ist. Es gibt folglich starke Hinweise auf mehrere konkurrierende Kanäle aus dem TICT-Zustand. Die hohe Isomerisationsquantenausbeute in den beiden Lösungsmitteln wiederum legt nahe, dass einer der Reaktionspfade zurück in den  $S_{1,Min}$  und anschließend zur konischen Durchschneidung der Isomerisation führt.

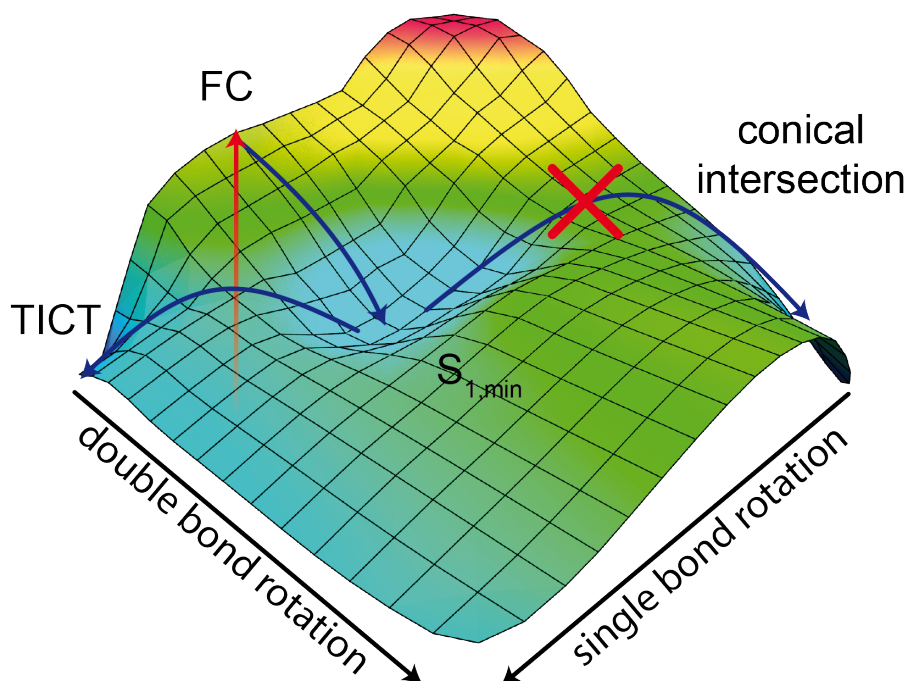
Somit existieren zwischen dem TICT und dem  $S_{1,Min}$  sowohl eine Hin- als auch eine Rückrate und diese befinden sich im Gleichgewicht. Die Lebensdauer des TICT-Zustands wird bestimmt aus der Summe der Rückrate und des strahlungslosen Übergangs in den Grundzustand  $S_0$ .

Die Übergangsrate zurück in den  $S_{1,Min}$  besitzt ein normales Arrhenius-Verhalten, und sinkt bei Erniedrigung der Temperatur ab. Dadurch wird die Verweildauer im TICT-Zustand bei niedrigen Temperaturen größer und die Fluoreszenzintensität nimmt zu.

### 6.4.3. Stark polare Lösungsmittel

Steigert man die Polarität des Lösungsmittels weiter, so wird, wie in Dimethylsulfoxid, der TICT-Zustand im Vergleich zum  $S_{1,Min}$  weiter stabilisiert. Somit erhöht sich die





**Abbildung 6.20.:** Die Rotation um die Einfachbindung erzeugt einen stark polaren Zustand, da die Ladungen hierbei getrennt werden. Daher kann ein stark polares Lösungsmittel diese Zustände gut stabilisieren, was zu einer Erniedrigung der dortigen Potentialfläche führt. Dadurch ist nun der Pfad in den TICT-Zustand möglich, wobei die hohe Barriere aus dem  $S_{1,\text{Min}}$  in die konische Durchschneidung diesen Relaxationsweg verbietet.

Rate der Relaxation über den TICT-Zustand und der Anteil der isomerisierenden Moleküle sinkt (siehe Abbildung 6.20). Die gemessenen, niedrigen Quantenausbeuten  $\phi_{Z/E}$  für  $\text{HTI}_{\text{twisted}}$  für stark polare Lösungsmittel lassen sich damit erklären. Zusätzlich ist in stark polaren Lösungsmitteln der Reaktionspfad über die Isomerisation stark unterdrückt. Stattdessen findet eine schnelle Relaxation ( $\tau_{\text{TICT}}(\text{DMF}) = 9,9 \text{ ps}$ ) aus dem TICT-Zustand in das Z-Isomer des Grundzustands statt. Daraus ergibt sich auch eine geringe Fluoreszenzausbeute aus dem TICT-Zustand. Die stationäre Fluoreszenz zeigt nun eine breite Fluoreszenz, welche aus zwei getrennten etwa gleich starken Fluoreszenzbanden besteht. Die blau-verschobene Bande entspricht dabei der Emission aus dem  $S_{1,\text{Min}}$ . Die stark rot-verschobene ist typisch für die Emission aus dem stark polaren TICT-Zustand. Insgesamt entspricht dieses Verhalten der Bildung eines TICT-Übergangszustandes, der effizient in den Grundzustand übergehen kann. In dem vorgeschlagenen Modell wird der TICT-Zustand durch die stark polare Umgebung deutlich abgesenkt, womit im Übergangsbereich die Potentialhyperflächen von dem angeregten Zustand und dem Grundzustand  $S_0$  in enge Nachbarschaft rücken. Diese Nähe öffnet einen neuen, schnellen Kanal zur strahlungslosen Entvölkerung

des TICT-Zustands. In weniger polaren Lösungsmitteln war dieser Kanal wesentlich ineffizienter, weshalb beispielsweise in Dichlormethan oder Tetrahydrofuran die Lebenszeiten  $\tau_T = \tau_{\text{TICT}}$  wesentlich länger waren. Mit der kurzen Lebensdauer geht eine Abnahme der Fluoreszenzintensität aus dem TICT einher. Daneben ist auch die Emission aus dem kurzlebigen  $S_{1,\text{Min}}$  in den Messungen zu erkennen.

## 7. Zusammenfassung

Die vorliegende Promotionsarbeit beschäftigte sich mit direkten - mittels ultraschneller Röntgenbeugung - sowie indirekten - durch zeitaufgelöste und stationäre Fluoreszenzspektroskopie - Nachweismethoden für die Beobachtung des „twisted intramolecular charge transfer (TICT)“-Zustands in organischen Schaltermolekülen. In diesem Zusammenhang wurde ein Anrege-Abtast-Experiment mit einer lasergetriebenen Röntgenplasmaquelle aufgebaut und der Grundstein für zeitaufgelöste Röntgenexperimente am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik gelegt. Durch Anwendung der bestehenden spektroskopischen Methoden konnte der TICT-Zustand in dem Hemithioindigo-Derivat HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me nachgewiesen werden.

### **Aufbau einer lasergetriebenen Röntgenplasmaquelle**

Im ersten Teil wurde die Implementierung eines zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperiments beschrieben, dessen grundsätzliche Funktionsfähigkeit durch Experimente an dafür hergestellten 4-(Diisopropylamino)benzonnitril (DIABN) Molekülkristallen bestätigt werden konnte. Die in der Literatur beschriebene Dynamik in der Intensität der Reflexe (004) und (006) sowie der Transmission unter gleichen Winkeln von DIABN konnte nicht beobachtet werden. Im vorliegenden Text wurde kritisch auf mögliche Ursachen eingegangen. Durch Optimierung des System zur Röntgenerzeugung und durch Entwicklung einer Referenzierungsmethode zur zeitgleichen Bestimmung der momentanen Röntgenintensität konnte ein Signal zu Rausch-Verhältnis von 0,2 % erreicht werden. Aufgrund der hohen Photonenzahl pro Einzelschuss von  $3 \cdot 10^8$  Photonen auf der Probe wird diese Genauigkeit bereits nach Mittelung über eine zehn minütige Messzeit erreicht.

### **TICT-Zustand in einem vorgedrehten Hemithioindigo Molekül**

Um weitere Kandidaten für zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente zu finden wurde das durch geeignete Substitution bereits im Grundzustand vorgedrehte HTI-Derivat HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me untersucht. Die Ergebnisse aus lösungsmittelabhängigen, stationären Fluoreszenzmessungen zeigten eine duale Fluoreszenz. Temperaturabhängige Messungen wiesen weitere typische Eigenschaften von TICT-Zuständen auf. Die darauf folgenden zeitaufgelösten Emissionsmessungen bei Raumtemperatur und 5 °C konnten klar zwei Komponenten trennen. Daraus konnte unter anderem die Änderung des Dipolmoments direkt nach Anregung und nach Übergang in den TICT-Zustand bestimmt werden. Nach weiterführender Messung der Isomerisierungsquantenausbeuten und der Übergangsraten in Lösungsmitteln unterschiedlicher

Polarität konnte ein erweitertes Reaktionsmodell für dieses neue HTI-Derivat aufgestellt werden.

Der HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me Photoschalter lässt eine bis jetzt unerreichte Kontrolle über den intramolekularen Reaktionspfad zu. Durch Vordrehung im Grundzustand um die zentrale Einfachbindung und durch Wahl der Polarität der Umgebung ist es möglich den Reaktionsverlauf zu bestimmen. Die Isomerisation um die Doppelbindung erreicht dabei in unpolarem Cyclohexan eine bisher unerreichte Quantenausbeute von 56 %, bei einer Isomerisationszeit von etwa 1,8 ps. Die Drehung um die Einfachbindung findet, unter Bevölkerung des TICT-Zustands, in stark polarer Umgebung (DMSO) mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 90 % statt [Wie16].

### Ausblick

Viele Fragestellungen auf dem Gebiet von Photoschaltern sind weiterhin nicht beantwortet. Gerade während der Auswertung entwickelten sich Ideen für neue experimentelle Untersuchungen mit zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperimenten.

Das Röntgenbeugungsexperiment an DIABN sollte nach gründlicher Überprüfung auf Kristallfehlstellen oder molekulare Schäden in den Probenkristallen, mit neuen Kristallen wiederholt werden. Dazu sollte ein Verfahren entwickelt werden, das die Schadensfreiheit der Molekülkristalle einfach und sicher kontinuierlich verifiziert. Ein Ansatzpunkt wäre sicherlich die bei Schadensfreiheit zu erwartende duale Fluoreszenz.

Darüber hinaus könnten Experimente an Mischkristallen, die DIABN in eine unpolare Umgebung einbetten, eventuell eine Unterscheidung zwischen der Änderungen am Strukturfaktor aufgrund der geänderten Orientierung im TICT-Zustand und dem überlagerten Effekt infolge von Dipol Wechselwirkungen im Kristallgitter zulassen [vKor08].

Auf Seiten der Photoschalter sind für zukünftige Experimente und technische Anwendung die exakten Voraussetzungen für die Ausbildung eines TICT-Zustands in Hemithioindigo-Derivaten von Interesse. Dabei spielen wohlmöglich sowohl der Winkel der Vordrehung im Grundzustand, als auch die Akzeptor- und Donorstärke unterschiedlicher Substitutionen eine entscheidende Rolle.

Ein Frage nach dem Schaltverhalten der Hemithioindigomoleküle im Kristall bleibt bestehen und Röntgenbeugungsexperimente könnten sowohl den Isomerisierungsvorgang, als auch den direkten Reaktionspfad der Energiedissipation zurück zum Grundzustand als „Molekularer Film“ sichtbar machen.

Im Hinblick auf die fortschreitende Inbetriebnahme des „European X-FEL“ [XFE16] steht bald eine kohärente Röntgenquelle mit hoher Brillanz der Grundlagenforschung zur Verfügung. Die Entwicklung an der „Linac Coherent Light Source“ zeigen den Weg hin zur direkten Strukturaufklärung ultraschneller chemischer Reaktionen [Min15], wofür auch die Probenmoleküle aus dieser Arbeit interessante Kandidaten wären. Dabei sind allerdings nicht nur die momentan im Fokus stehende Physik der Quelle wichtig, sondern vielmehr zusätzlich die Anforderungen durch die Proben zu beachten. Zum einen muss immer geklärt werden ob die zu untersuchende Reaktion im Kristall

---

auftritt und inwieweit Unterschiede in der Reaktionsdynamik gegenüber der für die Anwendung relevanten Umgebung auftreten. Zum anderen muss immer geklärt werden, ob die Proben den Belastungen durch die optische Anregung und die Abfrage im Röntgenbereich standhalten.



# A. Anhänge

## Temperaturabhängige Absorption

Absorptionsspektren von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me bei unterschiedlichen Temperaturen in den Lösungsmitteln: Cyclohexan (cHex), Diethylether (Et<sub>2</sub>O), Tetrahydrofuran (THF), Dichlormethan (DCM), Aceton und Dimethylsulfoxid (DMSO).

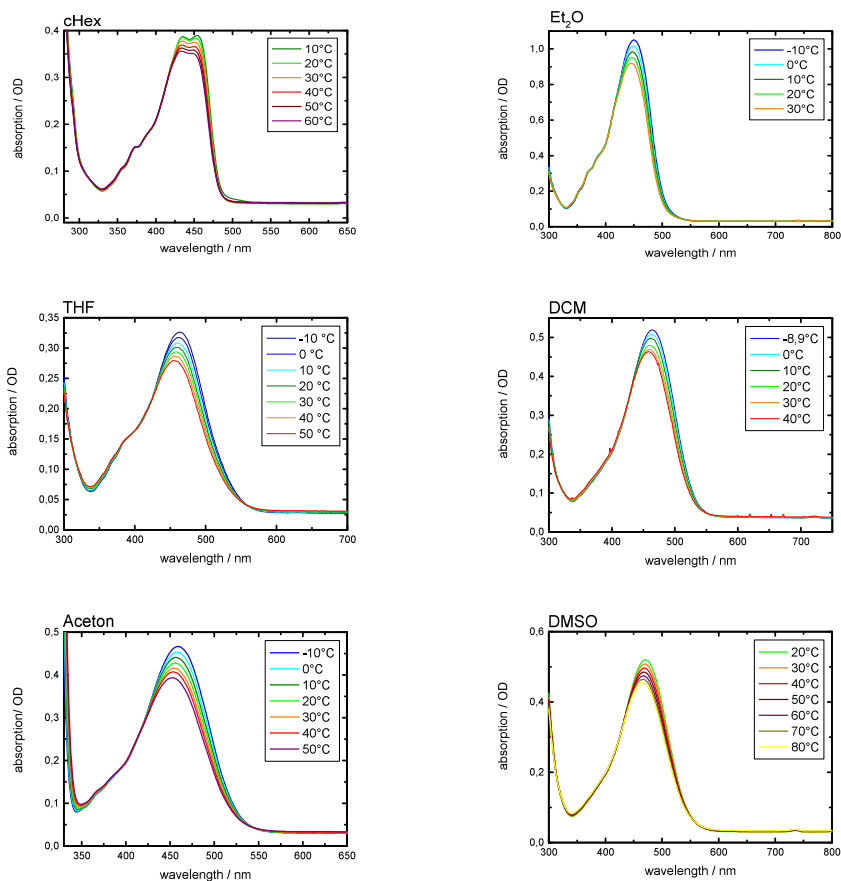


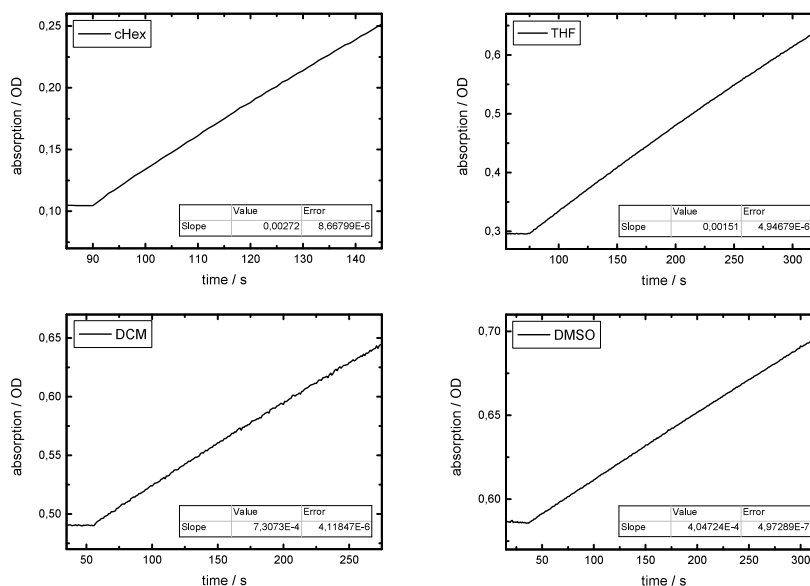
Abbildung A.1.: Temperaturabhängige Absorptionsspektren von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me in verschiedenen Lösungsmitteln.

## Isomerisierungsquantenausbeuten von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me

**Tabelle A.1.:** Übersicht über die verwendeten Parameter und die Ergebnisse bei der Bestimmung der Quantenausbeute der photoinduzierten Isomerisation. Die angegebenen Fehler stammen aus der Auswertung mehrerer Messungen.

Lsgm.	<i>V</i> mL	$\lambda_{\text{exc}}$ nm	<i>P</i> $\mu\text{W}$	$\lambda_{\text{probe}}$ nm	$\varepsilon_Z$ L/(mol cm)	$\varepsilon_E$ L/(mol cm)	<i>z</i> cm	$\frac{\Delta A}{\Delta t}$ 1/s	$\phi_{Z \rightarrow E}$ %
cHex	1	442	187	490	341	7811	1	0,00272	56(12)
THF	1	442	187	515	1367	8926	1	0,00151	28(6)
DCM	1	442	267	525	1783	6988	1	$7,3 \cdot 10^{-4}$	15(3)
DMSO	1	442	898	540	1920	8840	1	$4 \cdot 10^{-4}$	1,8(0,4)

In Abbildung A.2 sind die zeitlichen Änderung der Absorption während der Isomerisierungsquantenausbeutenbestimmung (siehe Abschnitt 3.2.3) von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me in den Lösungsmitteln Cyclohexan(cHex), Tetrahydrofuran(THF), Dichlormethan(DCM) und Dimethylsulfoxid(DMSO) zu sehen. In Tabelle A.1 sind die



**Abbildung A.2.:** Die zur Bestimmung der Isomerisierungsquantenausbeuten gemessene Änderung der Absorption im zeitlichen Verlauf. Der Zeitpunkt des Beginns der Belichtung ist deutlich durch die Änderung der Steigung zu erkennen.



---

Ergebnisse der Bestimmung der Steigung, sonstige Messparameter und die errechneten Isomerisierungsquantenausbeuten zusammengefasst. Die Auswertung erfolgte unter Anwendung von Gleichung 3.1, dabei wurde die gemessene Anregungsleistung zusätzlich um 4 % aufgrund der Reflexion an der Oberfläche reduziert.

## Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen bei 5 °C

Die zeitaufgelösten Emissionsexperimente wurden aufgrund der starken Intensitätsabhängigkeit der Fluoreszenz von der Temperatur in den stationären Messungen, bei 5 °C wiederholt. Die daraus gewonnenen Zeiten und Fluoreszenzspektren finden sich für das Lösungsmittel Diethylether in der Abbildung A.3, für Tetrahydrofuran in Abbildung A.4 und in Dichlormethan in Abbildung A.5.

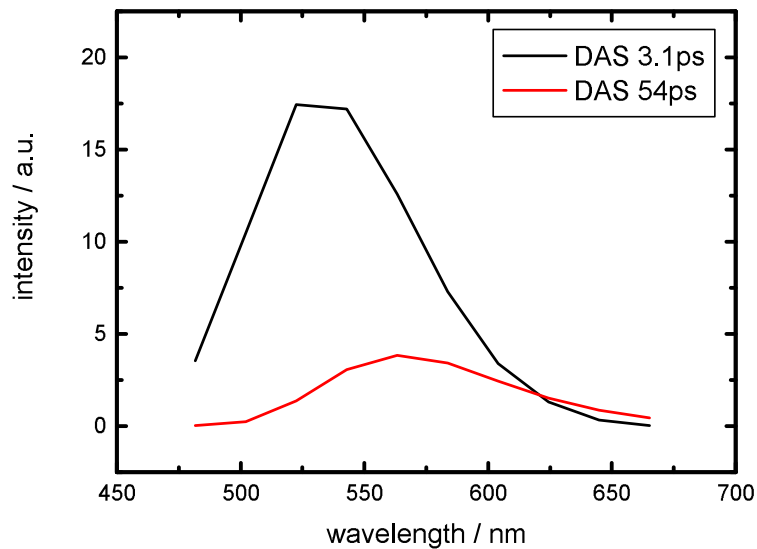


Abbildung A.3.: Zeitaufgelöste Fluoreszenz von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me in Et<sub>2</sub>O bei 5 °C

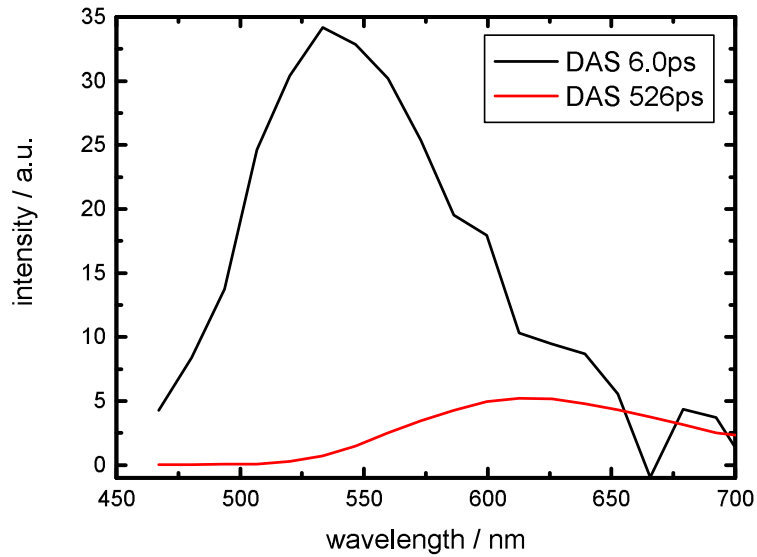


Abbildung A.4.: Zeitaufgelöste Fluoreszenz von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me in THF bei 5 °C

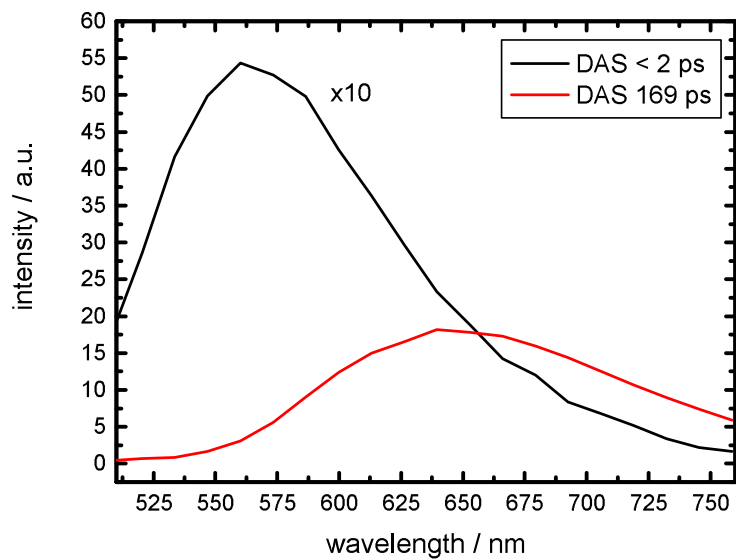
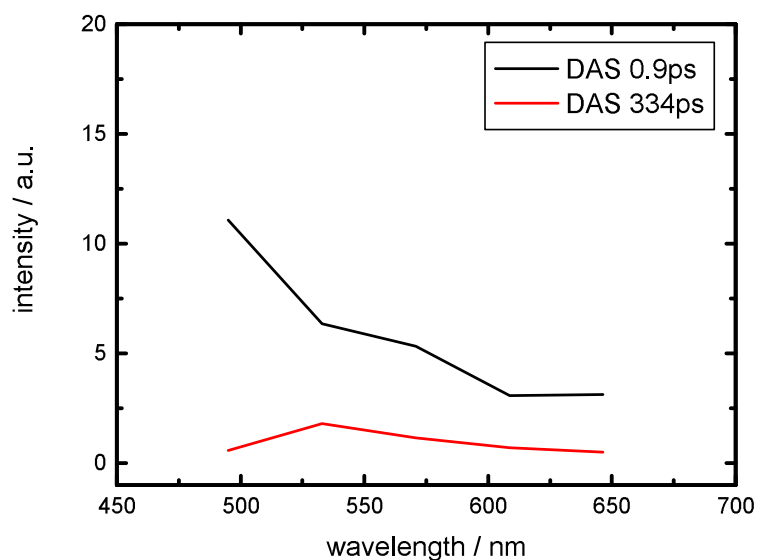


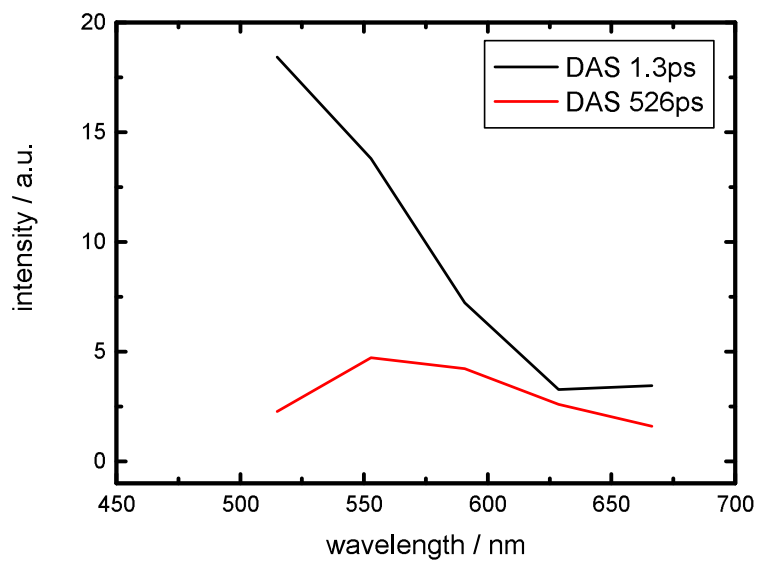
Abbildung A.5.: Zeitaufgelöste Fluoreszenz von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me in DCM bei 5 °C

## Messungen von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me in Tetrahydrofuran im 0,2 ns Zeitfenster der Streak-Kamera

Um die kurze Zeitkonstante genauer spezifizieren zu können wurden die Messungen in Tetrahydrofuran im kürzesten Zeitfenster der Streak-Kamera wiederholt. Dadurch konnte die obere Schranke der Zerfallszeit der kurzen Komponente bei Raumtemperatur von 5,6 ps auf 0,9 ps und bei einer Proben temperatur von 5 °C von 6 ps auf 1,3 ps verringert werden.

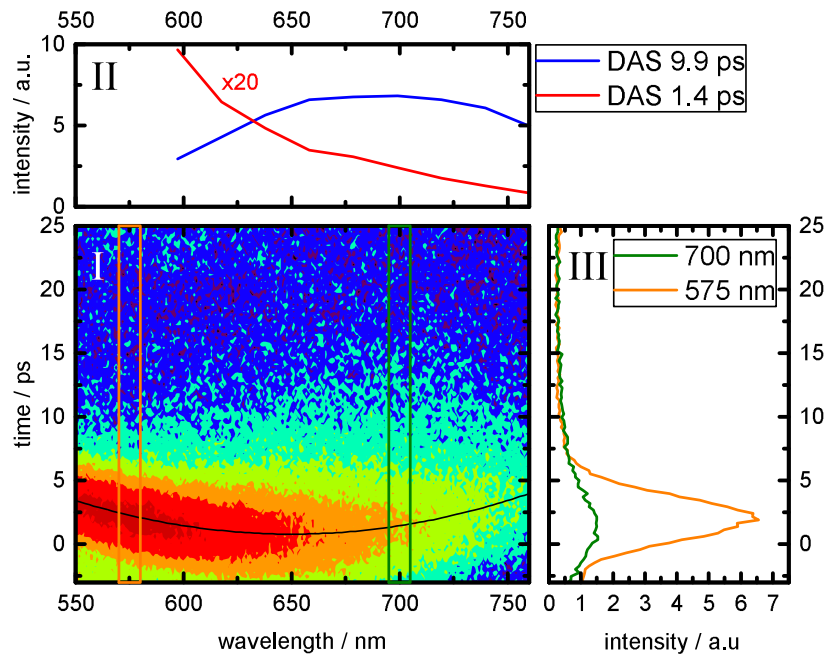


**Abbildung A.6.:** Zeitaufgelöste Fluoreszenz von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me in Tetrahydrofuran bei 25 °C im schnellstmöglichen Zeitfenster der Streak-Kamera. Die Lebenszeit des Zustands T konnte so bestätigt, die obere Schranke der Lebenszeit für  $S_{1,Min}$  auf 0,9 ps verringert werden.



**Abbildung A.7.:** Zeitaufgelöste Fluoreszenz von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me in Tetrahydrofuran bei 5 °C im schnellstmöglichen Zeitfenster der Streak-Kamera. Die Lebenszeit des Zustands T konnte so bestätigt, die obere Schranke der Lebenszeit für  $S_{1,Min}$  auf 1,3 ps verringert werden.

## Nullpunktkorrektur der Streak-Kamera-Messung in DMSO



**Abbildung A.8.:** Korrektur des Schmierbildes von HTI-(*p*)NMe<sub>2</sub>-(*oo*)Me bei 25 °C in Dimethylsulfoxid. Im gewählten sehr kurzen Zeitfenster (0,2 ns) nehmen die Abbildungsfehler in der Streak-Kamera deutlich zu. Auch die in der Software implementierte Korrektur kann nun die Verzerrungen aufgrund des unregelmäßigen elektrischen Feldes zwischen den Ablenkplatten nicht mehr kompensieren. Daher wurde nachträglich eine Parabel durch die Maxima bei verschiedenen Wellenlängen gelegt und der Nullpunkt in einem LabView-Programm begradigt. Das Ergebnis der Verschiebung ist in Abbildung 6.12 zu sehen.

# Abbildungsverzeichnis

2.1.	Schematische Darstellung der Absorption und Emission . . . . .	6
2.2.	Übersicht über photophysikalischer Prozesse . . . . .	9
2.3.	Strukturformel des Reichardt-Farbstoffes . . . . .	13
2.4.	Schema zur Ooshika-Lippert-Mataga-Gleichung . . . . .	16
2.5.	Illustration der Ewald-Kugel . . . . .	22
3.1.	Vakuumkammer der Röntgen-Plasma-Quelle mit Fokussierung . . . .	28
3.2.	Schematische Darstellung des Aufbaus für das zeitaufgelöste Röntgen- beugungsexperimen . . . . .	31
3.3.	Zeitaufgelöste Röntgenbeugung an Gallium-Arsenid . . . . .	33
3.4.	Aufbau der Röntgen-Kamera und des Beugungsbildes . . . . .	34
4.1.	Strukturformel von DIABN . . . . .	39
4.2.	Schemata zu den PICT und TICT Modellen . . . . .	40
4.3.	Potentiallandschaft dual fluoreszierender Moleküle . . . . .	42
4.4.	DIABN Kristall inklusive schematischer Darstellung der Kristallbasis	45
4.5.	Zeitaufgelöste Messung der XRD am DIABN-(006)-Reflex . . . . .	47
4.6.	Zeitaufgelöste Messung der Transmission am DIABN-(006)-Reflex . .	48
4.7.	TRXDR-Messung am DIABN-(006)-Reflex mit optimiertem Aufbau .	49
4.8.	Zeitaufgelöste Transmissionsmessung am DIABN-(006)-Reflex . . . .	50
5.1.	Strukturformel von HTI-( <i>p</i> )NMe <sub>2</sub> -( <i>oo</i> )Me (HTI <sub>twisted</sub> ) . . . . .	53
5.2.	Reaktionsmodell von unsubstituiertem HTI . . . . .	55
5.3.	Reaktive Koordinaten der Isomerisation von HTI . . . . .	56
5.4.	Mögliche Reaktionspfade von HTI <sub>twisted</sub> . . . . .	60
6.1.	Normierte Absorption und Fluoreszenz von HTI <sub>twisted</sub> in verschiedenen Lösungsmitteln. . . . .	64
6.2.	Temperaturabhängige Fluoreszenz von HTI <sub>twisted</sub> in Cyclohexan . . .	65
6.3.	Temperaturabhängige Fluoreszenz von HTI <sub>twisted</sub> in Diethylether . . .	66
6.4.	Temperaturabhängige Fluoreszenz von HTI <sub>twisted</sub> in Tetrahydrofuran .	66
6.5.	Temperaturabhängige Fluoreszenz von HTI <sub>twisted</sub> in Dichlormethan .	67
6.6.	Temperaturabhängige Fluoreszenz von HTI <sub>twisted</sub> in Aceton . . . . .	68
6.7.	Temperaturabhängige Fluoreszenz von HTI <sub>twisted</sub> in Dimethylsulfoxid	69
6.8.	HTI <sub>twisted</sub> Kristall . . . . .	71
6.9.	Absorption und Fluoreszenz eines HTI <sub>twisted</sub> Kristalls . . . . .	72

6.10. Zeitaufgelöste Fluoreszenz von HTI <sub>twisted</sub> bei 25 °C in Diethylether . .	75
6.11. Zeitaufgelöste Fluoreszenz von HTI <sub>twisted</sub> bei 25 °C in Tetrahydrofuran	76
6.12. Zeitaufgelöste Fluoreszenz von HTI <sub>twisted</sub> bei 25 °C in Dichlormethan .	77
6.13. Zeitaufgelöste Fluoreszenz von HTI <sub>twisted</sub> bei 25 °C in DMSO . . . . .	78
6.14. Abhängigkeit des Stokes-Shift von der Lösungsmittelpolarität . . . . .	80
6.15. Lippert–Mataga-Plot zu HTI <sub>twisted</sub> . . . . .	81
6.16. Isomerisationsquantenausbeute von HTI <sub>twisted</sub> gegen $E_T(30)$ . . . . .	84
6.17. Zerfallsraten des T-Zustands gegen $E_T(30)$ . . . . .	86
6.18. Potentialhyperfläche von HTI <sub>twisted</sub> in unpolarem Lösungsmittel . . . .	90
6.19. Potentialoberfläche von HTI <sub>twisted</sub> in mäßig polaren Lösungsmittel . .	91
6.20. Potentialhyperfläche von HTI <sub>twisted</sub> in stark polaren Lösungsmittel . .	93
A.1. Temperaturabhängige Absorptionsspektren von HTI-( <i>p</i> )NMe <sub>2</sub> -( <i>oo</i> )Me	99
A.2. Bestimmung der Isomerisierungsquantenausbeuten . . . . .	100
A.3. Zeitaufgelöste Fluoreszenz von HTI-( <i>p</i> )NMe <sub>2</sub> -( <i>oo</i> )Me in Et <sub>2</sub> O bei 5 °C	102
A.4. Zeitaufgelöste Fluoreszenz von HTI-( <i>p</i> )NMe <sub>2</sub> -( <i>oo</i> )Me in THF bei 5 °C	103
A.5. Zeitaufgelöste Fluoreszenz von HTI-( <i>p</i> )NMe <sub>2</sub> -( <i>oo</i> )Me in DCM bei 5 °C	103
A.6. Messung im 0,2 ns Zeitfenster von HTI-( <i>p</i> )NMe <sub>2</sub> -( <i>oo</i> )Me in THF bei 25 °C . . . . .	104
A.7. Messung im 0,2 ns Zeitfenster von HTI-( <i>p</i> )NMe <sub>2</sub> -( <i>oo</i> )Me in THF bei 5 °C . . . . .	105
A.8. Korrektur des Schmierbildes von HTI-( <i>p</i> )NMe <sub>2</sub> -( <i>oo</i> )Me bei 25 °C in Dimethylsulfoxid . . . . .	106



# Tabellenverzeichnis

2.1.	Temperaturabhängigkeit des $E_T(30)$ -Parameters von Dimethylsulfoxid.	14
2.2.	Übersicht der Lösungsmittelparameter zur Polarität . . . . .	18
2.3.	Temperaturabhängigkeit der Viskosität von DMSO . . . . .	21
6.1.	Zusammenstellung der Messdaten für HTI-( <i>p</i> )NMe <sub>2</sub> -( <i>oo</i> )Me in verschiedenen Lösungsmitteln . . . . .	79
6.2.	Vergleich zwischen den gemessenen und theoretisch erwarteten Zerfallszeiten von HTI <sub>twisted</sub> . . . . .	82
6.3.	Kennzahlen zu den thermodynamischen Eigenschaften des Übergangs aus dem Zustand T in HTI <sub>twisted</sub> . . . . .	84
A.1.	Experimentelle Parameter und Ergebnisse bei der Bestimmung der Isomerisierungsquantenausbeuten . . . . .	100



## Literatur

- [66] *Brockhaus Enzyklopädie*. 17. Auflage. Wiesbaden: F.A. Brockhaus Verlag, 1966–1976. 831 S. (siehe S. 20).
- [AN99] J.-L. M. ABOUD und R. NOTARI. *Critical Compilation of Scales of Solvent Parameters. Part I. Pure, Non-Hydrogen Bond Donor Solvents*. *Pure and Applied Chemistry* 71(4) (Jan. 1999), S. 645–718 (siehe S. 15).
- [AP13] P. W. ATKINS und J. de PAULA. *Atkins: Physikalische Chemie*. Übers. von M. BÄR. 4. Aufl. Weinheim, Bergstr: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 13. März 2013. 1316 S. (siehe S. 9, 11, 86).
- [Arr89] S. ARRHENIUS. *Über Die Reaktionsgeschwindigkeit Bei Der Inversion von Rohrzucker Durch Säuren*. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 4 (1889), S. 226–248 (siehe S. 10).
- [Bar05] M. BARGHEER, N. ZHAVORONKOV, R. BRUCH, H. LEGALL, H. STIEL, M. WOERNER und T. ELSAESSER. *Comparison of Focusing Optics for Femtosecond X-Ray Diffraction*. *Applied Physics B* 80(6) (1. Mai 2005), S. 715–719 (siehe S. 30).
- [Bar06] M. BARGHEER, N. ZHAVORONKOV, M. WOERNER und T. ELSAESSER. *Recent Progress in Ultrafast X-Ray Diffraction*. *ChemPhysChem* 7(4) (10. Apr. 2006), S. 783–792 (siehe S. 23).
- [Bee52] A. BEER. *Bestimmung Der Absorption Des Rothen Lichts in Farbigen Flüssigkeiten*. *Annalen der Physik* 162(5) (1852), S. 78–88 (siehe S. 7).
- [Ber90] F. BERNARDI, S. DE, M. OLIVUCCI und M. A. ROBB. *The Mechanism of Ground-State-Forbidden Photochemical Pericyclic Reactions: Evidence for Real Conical Intersections*. *Journal of the American Chemical Society* 112(5) (1. Feb. 1990). 00128, S. 1737–1744 (siehe S. 57).
- [BF06] W. R. BROWNE und B. L. FERINGA. *Making Molecular Machines Work*. *Nature nanotechnology* 1(1) (2006), S. 25–35 (siehe S. 52).
- [BF09] W. R. BROWNE und B. L. FERINGA. *Light Switching of Molecules on Surfaces*. *Annual Review of Physical Chemistry* 60(1) (2009). 00198, S. 407–428 (siehe S. 51).
- [Bha06] S. BHATTACHARYA, T. K. PRADHAN, A. DE, S. R. CHAUDHURY, A. K. DE und T. GANGULY. *Photophysical Processes Involved within the Anisole–Thioindoxyl Dyad System*. *The Journal of Physical Chemistry A* 110(17) (Mai 2006), S. 5665–5673 (siehe S. 53).

- [Bir70] J. B. BIRKS. *Photophysics of Aromatic Molecules*. 1970 (siehe S. 6, 8).
- [BJ05] E. BREITMAIER und G. JUNG. *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur*. 5., überarb. Aufl. Thieme / KNO VA, 27. Apr. 2005. 1003 S. (siehe S. 10).
- [BO58] H. C. BROWN und Y. OKAMOTO. *Electrophilic Substituent Constants*. Journal of the American Chemical Society 80(18) (1. Sep. 1958). 01030, S. 4979–4987 (siehe S. 59).
- [BOF84] B. BAGCHI, D. W. OXTOBY und G. R. FLEMING. *Theory of the Time Development of the Stokes Shift in Polar Media*. Chemical Physics 86(3) (1. Jan. 1984), S. 257–267 (siehe S. 17).
- [Bos96] E. BOSCH, M. ROSÉS, K. HERODES, I. KOPPEL, I. LEITO, I. KOPPEL und V. TAAL. *Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. 2. Effect of Temperature on the ET(30) Polarity Parameter of Dipolar Hydrogen Bond Acceptor-Hydrogen Bond Donor Mixtures*. Journal of Physical Organic Chemistry 9(6) (1. Juni 1996), S. 403–410 (siehe S. 14).
- [Bra07] M. BRAUN, C. v. K. SCHMISING, M. KIEL, N. ZHAVORONKOV, J. DREYER, M. BARGHEER, T. ELSÄSSER, C. ROOT, T. E. SCHRADER, P. GILCH et al. *Ultrafast Changes of Molecular Crystal Structure Induced by Dipole Solvation*. Physical review letters 98(24) (2007), S. 248301 (siehe S. 1, 43, 44, 46, 47, 49).
- [Bra09] M. BRAUN, C. ROOT, F. J. LEDERER, T. E. SCHRADER, W. ZINTH, C. v. K. SCHMISING, M. BARGHEER, T. ELSÄESSER und M. WOERNER. *Ultrafast X-Ray Experiments on Structural Changes in Single Crystals of Polar Molecules*. Applied Physics a-Materials Science & Processing 96(1) (Juli 2009). WOS:000266372100014, S. 107–115 (siehe S. 43, 44, 46, 47, 49).
- [Bra97] D. BRAUN, W. RETTIG, S. DELMOND, J.-F. LÉTARD und R. LAPOUYADE. *Amide Derivatives of DMABN: A New Class of Dual Fluorescent Compounds*. The Journal of Physical Chemistry A 101(37) (1. Sep. 1997), S. 6836–6841 (siehe S. 43).
- [Bri12] C. BRIEKE, F. ROHRBACH, A. GOTTSCHALK, G. MAYER und A. HECKEL. *Light-Controlled Tools*. Angewandte Chemie International Edition 51(34) (20. Aug. 2012), S. 8446–8476 (siehe S. 51).
- [Bri14] O. BRIX. *Isomerisation Quantum Yields of Photchromic Hemithioindigo Molecules*. 2014 (siehe S. 36).
- [Bro11] A. M. BROUWER. *Standards for Photoluminescence Quantum Yield Measurements in Solution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry 83(12) (31. Jan. 2011) (siehe S. 70).

- [Bru87] F. BRUNEL. *Not-so-Resonant, Resonant Absorption*. Physical Review Letters 59(1) (1987), S. 52 (siehe S. 29).
- [BS53] H. BOERHAAVE und P. SHAW. *A New Method of Chemistry : Including the History, Theory, and Practice of the Art : Translated from the Original Latin of Dr. Boerhaave's Elementa Chemiae, as Published by Himself : To Which Are Added, Notes and an Appendix, Shewing the Necessity and Utility of Enlarging the Bounds of Chemistry : With Sculptures*. Unter Mitarb. von FRANCIS A. COUNTWAY LIBRARY OF MEDICINE. London : Printed for T. and T. Longman, in Paternoster-Row, 1753. 664 S. (siehe S. 12).
- [Cap11] N. CAPORALE, K. D. KOLSTAD, T. LEE, I. TOCHITSKY, D. DALKARA, D. TRAUNER, R. KRAMER, Y. DAN, E. Y. ISACOFF und J. G. FLANNERY. *LiGluR Restores Visual Responses in Rodent Models of Inherited Blindness*. Molecular Therapy 19(7) (Juli 2011), S. 1212–1219 (siehe S. 52).
- [CD71] G. A. CROSBY und J. N. DEMAS. *Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. Review*. The Journal of Physical Chemistry 75(8) (1. Apr. 1971), S. 991–1024 (siehe S. 70).
- [Cel94] P. CELANI, S. OTTANI, M. OLIVUCCI, F. BERNARDI und M. A. ROBB. *What Happens during the Picosecond Lifetime of 2A1 Cyclohexa-1,3-Diene? A CAS-SCF Study of the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion*. Journal of the American Chemical Society 116(22) (1. Nov. 1994). 00133, S. 10141–10151 (siehe S. 57).
- [Che14] G. CHEMICAL. *101b: DMSO Physical Properties | Gaylord Chemical*. 2014. URL: <http://www.gaylordchemical.com/65-2/literature/101b-dmso-physical-properties/> (besucht am 02.08.2016) (siehe S. 21).
- [Che96] G. CHERIAUX, P. ROUSSEAU, F. SALIN, J. P. CHAMBARET, B. WALKER und L. F. DIMAURO. *Aberration-Free Stretcher Design for Ultrashort-Pulse Amplification*. Optics Letters 21(6) (15. März 1996), S. 414–416 (siehe S. 26).
- [Cor06] T. CORDES, D. WEINRICH, S. KEMPA, K. RIESSELMANN, S. HERRE, C. HOPPMANN, K. RÜCK-BRAUN und W. ZINTH. *Hemithioindigo-Based Photoswitches as Ultrafast Light Trigger in Chromopeptides*. Chemical Physics Letters 428 (1–3 8. Sep. 2006), S. 167–173 (siehe S. 53, 54, 89).
- [Cor07] T. CORDES, B. HEINZ, N. REGNER, C. HOPPMANN, T. E. SCHRAEDER, W. SUMMERER, K. RÜCK-BRAUN und W. ZINTH. *Photochemical Z→E Isomerization of a Hemithioindigo/Hemistilbene  $\omega$ -Amino Acid*. ChemPhysChem 8(11) (6. Aug. 2007), S. 1713–1721 (siehe S. 53, 54).

- [Cor08a] T. CORDES. *Ultrakurzzeitspektroskopie von Hemithioindigo Und Biophysikalisch Relevanten Derivaten*. Ludwig-Maximilians-Universität München, 10. März 2008 (siehe S. 59).
- [Cor08b] T. CORDES, S. MALKMUS, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, A. NENOV, R. de VIVIE-RIEDLE, M. BRAUN und W. ZINTH. *Accelerated and Efficient Photochemistry from Higher Excited Electronic States in Fulgide Molecules*. *The Journal of Physical Chemistry A* 112(51) (25. Dez. 2008). 00039, S. 13364–13371 (siehe S. 57).
- [Cor08c] T. CORDES, T. SCHADENDORF, B. PRIEWISCH, K. RÜCK-BRAUN und W. ZINTH. *The Hammett Relationship and Reactions in the Excited Electronic State: Hemithioindigo Z/E-Photoisomerization*. *The Journal of Physical Chemistry A* 112(4) (1. Jan. 2008), S. 581–588 (siehe S. 53, 54, 58, 59, 89).
- [Cor08d] T. CORDES, T. SCHADENDORF, K. RÜCK-BRAUN und W. ZINTH. *Chemical Control of Hemithioindigo-Photoisomerization – Substituent-Effects on Different Molecular Parts*. *Chemical Physics Letters* 455 (4–6 10. Apr. 2008), S. 197–201 (siehe S. 53, 58, 89).
- [Cor09] T. CORDES, C. ELSNER, T. T. HERZOG, C. HOPPMANN, T. SCHADENDORF, W. SUMMERER, K. RÜCK-BRAUN und W. ZINTH. *Ultrafast Hemithioindigo-Based Peptide-Switches*. *Chemical Physics* 358 (1–2 30. März 2009), S. 103–110 (siehe S. 52, 54, 89).
- [Cor12] S. CORPORATION. *ISR-2600Plus for UV-2600/2700*. Apr. 2012 (siehe S. 72).
- [DDT04] J. DAVAASAMBUU, P. DURAND und S. TECHERT. *Experimental Requirements for Light-Induced Reactions in Powders Investigated by Time-Resolved X-Ray Diffraction*. *Journal of Synchrotron Radiation* 11(6) (1. Nov. 2004), S. 483–489 (siehe S. 45, 73).
- [DDZ01] S. I. DRUZHININ, A. DEMETER und K. A. ZACHARIASSE. *Dual Fluorescence and Intramolecular Charge Transfer with Crystalline 4-(diisopropylamino) benzonitrile*. *Chemical physics letters* 347(4) (2001), S. 421–428 (siehe S. 40).
- [Deb13] P. DEBYE. *Interferenz von Röntgenstrahlen Und Wärmebewegung*. *Annalen der Physik* 348(1) (1. Jan. 1913), S. 49–92 (siehe S. 23).
- [Dem00] A. DEMETER, S. DRUZHININ, M. GEORGE, E. HASSELBACH, J.-L. ROULIN und K. A. ZACHARIASSE. *Dual Fluorescence and Fast Intramolecular Charge Transfer with 4-(Diisopropylamino) Benzonitrile in Alkane Solvents*. *Chemical Physics Letters* 323(3) (2000), S. 351–360 (siehe S. 41).

- [Dim63] K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN und F. BOHLMANN. *Über Pyridinium-N-Phenol-Betaine Und Ihre Verwendung Zur Charakterisierung Der Polarität von Lösungsmitteln*. Justus Liebig's Annalen der Chemie 661(1) (18. Feb. 1963), S. 1–37 (siehe S. 12, 14).
- [Dür04] H. DÜRR. *Organische Photochromie*. Angewandte Chemie 116(25) (21. Juni 2004), S. 3404–3418 (siehe S. 51).
- [DZ03] A. DEMETER und K. A. ZACHARIASSE. *Fluorescence of Crystalline 4-(Dimethylamino)Benzonitrile. Absence of Dual Fluorescence and Observation of Single-Exponential Fluorescence Decays*. Chemical Physics Letters 380 (5–6 28. Okt. 2003), S. 699–703 (siehe S. 40).
- [EK91] T. ELSAESSER und W. KAISER. *Vibrational and Vibronic Relaxation of Large Polyatomic Molecules in Liquids*. Annual review of physical chemistry 42(1) (1991). 00581, S. 83–107 (siehe S. 8).
- [Emm10] P. EMMA, R. AKRE, J. ARTHUR, R. BIONTA, C. BOSTEDT, J. BOZEK, A. BRACHMANN, P. BUCKSBAUM, R. COFFEE, F.-J. DECKER, Y. DING, D. DOWELL, S. EDSTROM, A. FISHER, J. FRISCH, S. GILEVICH, J. HASTINGS, G. HAYS, P. HERING, Z. HUANG, R. IVERSON, H. LOOS, M. MESSERSCHMIDT, A. MIAHNAHRI, S. MOELLER, H.-D. NUHN, G. PILE, D. RATNER, J. RZEPIELA, D. SCHULTZ, T. SMITH, P. STEFAN, H. TOMPKINS, J. TURNER, J. WELCH, W. WHITE, J. WU, G. YOCKY und J. GALAYDA. *First Lasing and Operation of an Ångström-Wavelength Free-Electron Laser*. Nature Photonics 4(9) (Sep. 2010), S. 641–647 (siehe S. 1).
- [EW10] T. ELSAESSER und M. WOERNER. *Photoinduced Structural Dynamics of Polar Solids Studied by Femtosecond X-Ray Diffraction*. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography 66(2) (1. März 2010), S. 168–178 (siehe S. 2, 44).
- [Eyr35] H. EYRING. *The Activated Complex in Chemical Reactions*. The Journal of Chemical Physics 3(2) (1935), S. 107 (siehe S. 10).
- [FB01] B. L. FERINGA und W. R. BROWNE. *Molecular Switches*. Bd. 42. Wiley Online Library, 2001 (siehe S. 51).
- [FH71] T. FÖRSTER und G. HOFFMANN. *Die Viskositätsabhängigkeit Der Fluoreszenzquantenausbeuten Einiger Farbstoffsysteme*. Zeitschrift für Physikalische Chemie 75 (1971), S. 63–76 (siehe S. 20).
- [Fil10] A. FILAROWSKI, M. KLUBA, K. CIEŚLIK-BOCZULA, A. KOLL, A. KOCHHEL, L. PANDEY, W. M. D. BORGGRAEVE, M. V. der AUWERAER, J. CATALÁN und N. BOENS. *Generalized Solvent Scales as a Tool for Investigating Solvent Dependence of Spectroscopic and Kinetic Para-*

- meters. Application to Fluorescent BODIPY Dyes.* Photochemical & Photobiological Sciences 9(7) (2010), S. 996–1008 (siehe S. 16).
- [Fre04] W. FREY, C. ROOT, P. GILCH und M. BRAUN. *Crystal Structure of 4-(Diisopropylamino)Benzonitrile, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>.* Zeitschrift Für Kristallographie - New Crystal Structures 219(3) (2004). WOS:000225332200038, S. 291–292 (siehe S. 43).
- [Fri04] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, J. A. MONTGOMERY Jr., T. VREVEN, K. N. KUDIN, J. C. BURANT, J. M. MILLAM, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, V. BARONE, B. MENNUCCI, M. COSSI, G. SCALMANI, N. REGA, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, M. KLENE, X. LI, J. E. KNOX, H. P. HRATCHIAN, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, P. Y. AYALA, K. MOROKUMA, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, V. G. ZAKRZEWSKI, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, M. C. STRAIN, O. FARKAS, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, Q. CUI, A. G. BABOUL, S. CLIFFORD, J. CIOSLOWSKI, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, C. GONZALEZ und J. A. POPLE. *Gaussian 03, Revision C.02.* Wallingford, CT, 2004 (siehe S. 80).
- [Fri06] P. FRIEDLÄNDER. *Ueber Schwefelhaltige Analoga Der Indigogruppe.* Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 39(1) (1906), S. 1060–1066 (siehe S. 52).
- [Gal05] V. A. GALIEVSKY, S. I. DRUZHININ, A. DEMETER, Y.-B. JIANG, S. A. KOVALENKO, L. PÉREZ LUSTRES, K. VENUGOPAL, N. P. ERNSTING, X. ALLONAS, M. NOLTEMEYER, R. MACHINEK und K. A. ZACHARIASSE. *Ultrafast Intramolecular Charge Transfer and Internal Conversion with Tetrafluoro-Aminobenzonitriles.* ChemPhysChem 6(11) (11. Nov. 2005), S. 2307–2323 (siehe S. 39, 41).
- [Geo15] I. GEORGIEVA, A. J. A. AQUINO, F. PLASSER, N. TRENDAFILOVA, A. KÖHN und H. LISCHKA. *Intramolecular Charge-Transfer Excited-State Processes in 4-(N,N-Dimethylamino)Benzonitrile: The Role of Twisting and the  $\Pi\sigma^*$  State.* The Journal of Physical Chemistry. a 119(24) (18. Juni 2015), S. 6232–6243 (siehe S. 40).



- [GHS14] M. A. GREEN, A. HO-BAILLIE und H. J. SNAITH. *The Emergence of Perovskite Solar Cells*. *Nature Photonics* 8(7) (Juli 2014), S. 506–514 (siehe S. 1).
- [Gol14] GOLDENBOOK. *Compendium of Chemical Terminology*. International Union of Pure and Applied Chemistry (2014) (siehe S. 7).
- [Gra15] F. GRAUPNER. *Ultraschnelle Fluoreszenzspektroskopie Zu Photostabilität Und Photoreaktivität von Thioindigo- Und Hemithioindigo-Basierten Farbstoffmolekülen*. 2015 (siehe S. 37).
- [GRA79] Z. R. GRABOWSKI, K. ROTKIEWICZ, A. SIEMIARCZUK, D. COWLEY und W. BAUMANN. *Twisted Intra-Molecular Charge-Transfer States (TICT)-New Class of Excited-States with a Full Charge Separation*. *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* 3(7) (1979), S. 443–454 (siehe S. 40).
- [GRR03] Z. R. GRABOWSKI, K. ROTKIEWICZ und W. RETTIG. *Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures*. *Chemical Reviews* 103(10) (Okt. 2003), S. 3899–4032 (siehe S. 1, 39–41, 43, 86, 89, 92).
- [Gue15] M. GUENTNER, M. SCHILDHAUER, S. THUMSER, P. MAYER, D. STEPHENSON, P. J. MAYER und H. DUBE. *Sunlight-Powered kHz Rotation of a Hemithioindigo-Based Molecular Motor*. *Nature communications* 6 (2015) (siehe S. 54).
- [Ham35] L. P. HAMMETT. *Some Relations between Reaction Rates and Equilibrium Constants*. *Chemical Reviews* 17(1) (1. Aug. 1935). 00666, S. 125–136 (siehe S. 58).
- [Ham37] L. P. HAMMETT. *The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives*. *Journal of the American Chemical Society* 59(1) (1937). 01479, S. 96–103 (siehe S. 58).
- [Han22] A. HANTZSCH. *Über Die Halochromie Und «Solvatochromie» Des Dibenzal-Acetons Und Einfacherer Ketone, Sowie Ihrer Ketochloride*. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 55(4) (8. Apr. 1922), S. 953–979 (siehe S. 13).
- [Har58] R. C. HARDY. *Viscosity of N-Hexadecane*. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 61(5) (1958), S. 433 (siehe S. 87).
- [Hay16] W. M. HAYNES. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition. 97th edition. Revised*. Taylor & Francis Ltd., 4. Aug. 2016. 2677 S. (siehe S. 18).

- [Her12] T. HERZOG. *Ultraschnelle Isomerisierungsreaktionen - Chromene, Hemithioindigo Und Chromopeptide*. Ludwig-Maximilians-Universität München, 28. Juni 2012 (siehe S. 54, 57).
- [Hic85] J. HICKS, M. VANDERSALL, Z. BABAROGIC und K. B. EISENTHAL. *The Dynamics of Barrier Crossings in Solution: The Effect of a Solvent Polarity-Dependent Barrier*. Chemical Physics Letters 116(1) (26. Apr. 1985), S. 18–24 (siehe S. 86).
- [Hic87] J. M. HICKS, M. T. VANDERSALL, E. V. SITZMANN und K. B. EISENTHAL. *Polarity-Dependent Barriers and the Photoisomerization Dynamics of Molecules in Solution*. Chemical Physics Letters 135(4) (10. Apr. 1987), S. 413–420 (siehe S. 20).
- [Hof13] S. HOFMANN. *Optimierung Einer Lasergetriebenen Femtosekunden-Plasma-Röntgenquelle Und Erste Zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente*. Masterarbeit. München: Ludwigs-Maximilians-Universität, 2013 (siehe S. 34, 44).
- [Hol90] W. HOLZAPFEL, U. FINKELE, W. KAISER, D. OESTERHELT, H. SCHEER, H. U. STILZ und W. ZINTH. *Initial Electron-Transfer in the Reaction Center from Rhodobacter Sphaeroides*. Proceedings of the National Academy of Sciences 87(13) (1990), S. 5168–5172 (siehe S. 1).
- [HT07] M. A. HAIDEKKER und E. A. THEODORAKIS. *Molecular Rotors – Fluorescent Biosensors for Viscosity and Flow*. Organic & Biomolecular Chemistry 5(11) (2007), S. 1669–1678 (siehe S. 20).
- [Ich90] K. ICHIMURA, T. SEKI, T. TAMAKI und T. YAMAGUCHI. *Fatigue-Resistant Photochromic Hemithioindigos*. Chemistry Letters 19(9) (1. Sep. 1990), S. 1645–1646 (siehe S. 52).
- [IKZ98] Y. V. IL'ICHEV, W. KÜHNLE und K. A. ZACHARIASSE. *Intramolecular Charge Transfer in Dual Fluorescent 4-(Dialkylamino) Benzonitriles. Reaction Efficiency Enhancement by Increasing the Size of the Amino and Benzonitrile Subunits by Alkyl Substituents*. The Journal of Physical Chemistry A 102(28) (1998), S. 5670–5680 (siehe S. 43).
- [IM61] V. A. IZMAIL'SKII und M. A. MOSTOSLAVSKII. *Absorption Spectra of 3-Oxo-2, 3-Dihydrothianaphthene and Its Derivatives. II. Isomerism of 2-Benzylidene-3-Oxo-2, 3-Dihydrothionaphthene*. Ukr. Khem. Zh 27 (1961), S. 234–237 (siehe S. 53).
- [Ins06] P. INSTRUMENTS. *PI-SCX System - User Manual*. 2006 (siehe S. 32).

- [Kam83] M. J. KAMLET, J. L. M. ABBOUD, M. H. ABRAHAM und R. W. TAFT. *Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters,  $\Pi^*$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$ , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation*. The Journal of Organic Chemistry 48(17) (1. Aug. 1983), S. 2877–2887 (siehe S. 15).
- [Kam88] M. J. KAMLET, R. M. DOHERTY, M. H. ABRAHAM, Y. MARCUS und R. W. TAFT. *Linear Solvation Energy Relationship. 46. An Improved Equation for Correlation and Prediction of Octanol/Water Partition Coefficients of Organic Nonelectrolytes (Including Strong Hydrogen Bond Donor Solutes)*. The Journal of Physical Chemistry 92(18) (1988), S. 5244–5255 (siehe S. 14).
- [Kas50] M. KASHA. *Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules*. Discussions of the Faraday society 9 (1950), S. 14–19 (siehe S. 7).
- [KAT77] M. J. KAMLET, J. L. ABBOUD und R. W. TAFT. *The Solvatochromic Comparison Method. 6. The  $\Pi^*$  Scale of Solvent Polarities*. Journal of the American Chemical Society 99(18) (1. Aug. 1977), S. 6027–6038 (siehe S. 14, 15, 17).
- [Kit13] C. KITTEL. *Einführung in die Festkörperphysik/Symmetriemodelle der 32 Kristallklassen zum Selbstbau: Einführung in die Festkörperphysik*. unveränderte Auflage. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 30. Jan. 2013. 776 S. (siehe S. 22).
- [Kit16] S. KITZIG, M. THILEMANN, T. CORDES und K. RÜCK-BRAUN. *Light-Switchable Peptides with a Hemithioindigo Unit: Peptide Design, Photochromism, and Optical Spectroscopy*. ChemPhysChem 17(9) (4. Mai 2016), S. 1252–1263 (siehe S. 51, 54, 56).
- [Kou99] N. KOUMURA, R. W. ZIJLSTRA, R. A. van DELDEN, N. HARADA und B. L. FERINGA. *Light-Driven Monodirectional Molecular Rotor*. Nature 401(6749) (1999), S. 152–155 (siehe S. 52).
- [Kru88] W. L. KRUEER. *The Physics of Laser Plasma Interactions* (1988) (siehe S. 29).
- [KT76] M. J. KAMLET und R. W. TAFT. *The Solvatochromic Comparison Method. I. The  $\beta$ -Scale of Solvent Hydrogen-Bond Acceptor (HBA) Basicities*. Journal of the American chemical Society 98(2) (1976), S. 377–383 (siehe S. 14, 15).
- [Kwo02] W. M. KWOK, C. MA, D. PHILLIPS, P. MATOUSEK, A. W. PARKER, M. TOWRIE und W. T. TONER. *Transient Absorption and Kerr Gated TR3 Study of DMABN and Its Derivatives*. Central Laser Facility Annual Report 2003 (2002), S. 105–106 (siehe S. 40).

- [Lak13] J. R. LAKOWICZ. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2013 (siehe S. 7, 8, 12, 16, 17, 20).
- [Lau94] C. LAURENCE, P. NICOLET, M. T. DALATI, J.-L. M. ABBOUD und R. NOTARIO. *The Empirical Treatment of Solvent-Solute Interactions: 15 Years of  $\Pi^*$* . *The Journal of Physical Chemistry* 98(23) (1. Juni 1994), S. 5807–5816 (siehe S. 15, 18).
- [Lec92] M. D. LECHNER, J. D’ANS, W. HEILAND, P. HERTEL, E. LAX, S. JOVANOVIĆ, J. V. KRATZ, M. D. LECHNER, B. MARKERT, M. NEUMANN, E. NORDMEIER, H. ROSEMEYER, D. STEINMEIER, O. THIE-MANN und M. WÖHLECKE. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Band I Physikalisch-chemische Daten*. 4. Aufl. Berlin u.a.: Springer, 10. Apr. 1992. 769 S. (siehe S. 18).
- [Led13] F. LEDERER. *Untersuchung Der Excimerbildung von 9,10-Dichloro-anthrazen*. Ludwig-Maximilians-Universität München, 17. Dez. 2013 (siehe S. 6, 34, 44, 73).
- [Lip57] E. von LIPPERT. *Spektroskopische Bestimmung Des Dipolmomentes Aromatischer Verbindungen Im Ersten Angeregten Singulettzustand*. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 61(8) (1957), S. 962–975 (siehe S. 16).
- [Lip61] E. LIPPERT, W. LÜDER, F. MOLL, W. NÄGELE, H. BOOS, H. PRIGGE und I. SEIBOLD-BLANKENSTEIN. *Umwandlung von Elektronenanregungsenergie*. *Angewandte Chemie* 73(21) (1961), S. 695–706 (siehe S. 39).
- [Lip62] E. LIPPERT, W. LÜDER, H. BOOS und A. MANGINI. *Advances in Molecular Spectroscopy*. Oxford, Pergamon (1962), S. 443 (siehe S. 39, 41).
- [Lip87] E. LIPPERT, W. RETTIG, V. BONACIC-KOUTECKY, F. HEISEL und J. A. MIEHE. *Photophysics of Internal Twisting*. *Adv. Chem. Phys* 68(1) (1987) (siehe S. 39).
- [LKJ98] H. LANGHALS, J. KAROLIN und L. B.-A. JOHANSSON. *Spectroscopic Properties of New and Convenient Standards for Measuring Fluorescence Quantum Yields*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 94(19) (1998), S. 2919–2922 (siehe S. 70).
- [LNH86] C. LAURENCE, P. NICOLET und M. HELBERT. *Polarity and Basicity of Solvents. Part 2. Solvatochromic Hydrogen-Bonding Shifts as Basicity Parameters*. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 2 (7) (1986), S. 1081–1090 (siehe S. 15).

- [Lu09] W. LU, M. NICOUL, U. SHYMANOVICH, A. TARASEVITCH, P. ZHOU, K. SOKOLOWSKI-TINTEN, D. von der LINDE, M. MASEK, P. GIBBON und U. TEUBNER. *Optimized K Alpha X-Ray Flashes from Femtosecond-Laser-Irradiated Foils*. Physical Review E 80(2) (Aug. 2009) (siehe S. 29).
- [Mae14] B. MAERZ, S. WIEDBRAUK, S. OESTERLING, E. SAMOYLOVA, A. NENOV, P. MAYER, R. de VIVIE- RIEDLE, W. ZINTH und H. DUBE. *Making Fast Photoswitches Faster – Using Hammett Analysis to Understand the Limit of Donor-Acceptor Approaches for Faster Hemithioindigo Photoswitches*. Chemistry - A European Journal 20(43) (20. Okt. 2014), S. 13984–13992 (siehe S. 52, 54, 56, 58, 59, 61, 89).
- [Mau99] M. MAUS, W. RETTIG, D. BONAFoux und R. LAPOUYADE. *Photoinduced Intramolecular Charge Transfer in a Series of Differently Twisted Donor-Acceptor Biphenyls As Revealed by Fluorescence*. The Journal of Physical Chemistry A 103(18) (1. Mai 1999), S. 3388–3401 (siehe S. 43, 60, 89, 90).
- [MB10] P. MULSER und D. BAUER. *High Power Laser-Matter Interaction*. Springer Science & Business Media, 5. Juli 2010. 424 S. (siehe S. 29).
- [MBM15] U. MÜLLER, J. BECK und C. E. MORTIMER. *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. 12. Aufl. Stuttgart u.a.: Thieme, 21. Okt. 2015 (siehe S. 10).
- [Men87] N. MENSCHUTKIN. *Über Die Geschwindigkeit Der Esterbildung*. Z. Phys. Chem 1 (1887), S. 611 (siehe S. 11).
- [Men90a] N. MENSCHUTKIN. *Beiträgen Zur Kenntnis Der Affinitätskoeffizienten Der Alkylhaloide Und Der Organischen Amine*. Z. Phys. Chem 5 (1890), S. 589–601 (siehe S. 11).
- [Men90b] N. MENSCHUTKIN. *Über Die Affinitätskoeffizienten Der Alkylhaloide Und Der Amine*. Z. Phys. Chem 6 (1890), S. 41 (siehe S. 11).
- [Mil14] M. MILLIPORE. *Acetonitril MSDS - Merck Millipore*. 29. Jan. 2014. URL: [http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-DE-Site/de\\_DE/-/EUR/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA\\_CHEM-113212&Origin=SERP](http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-DE-Site/de_DE/-/EUR/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-113212&Origin=SERP) (besucht am 19.09.2016) (siehe S. 88).
- [Mil15a] M. MILLIPORE. *Dimethyl Sulfoxide (DMSO) MSDS - Merck Millipore*. 23. Jan. 2015. URL: [http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-DE-Site/de\\_DE/-/EUR/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MM\\_NF-20-139&Origin=SERP](http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-DE-Site/de_DE/-/EUR/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MM_NF-20-139&Origin=SERP) (besucht am 19.09.2016) (siehe S. 88).
- [Mil15b] M. MILLIPORE. *Ethylenglycol MSDS - Merck Millipore*. 17. Nov. 2015 (siehe S. 88).

- [Mil16] M. MILLIPORE. *N-Hexan MSDS - Merck Millipore*. 31. Okt. 2016. URL: [http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-DE-Site/de\\_DE/-/EUR/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA\\_CHEM-104374&Origin=PDP](http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-DE-Site/de_DE/-/EUR/ProcessMSDS-Start?PlainSKU=MDA_CHEM-104374&Origin=PDP) (besucht am 27.01.2017) (siehe S. 87).
- [Min15] M. P. MINITTI, J. M. BUDARZ, A. KIRRANDER, J. S. ROBINSON, D. RATNER, T. J. LANE, D. ZHU, J. M. GLOWNIA, M. KOZINA, H. T. LEMKE et al. *Imaging Molecular Motion: Femtosecond x-Ray Scattering of an Electrocyclic Chemical Reaction*. *Physical review letters* 114(25) (2015), S. 255501 (siehe S. 96).
- [MKF91] M. M. MURNANE, H. C. KAPTEYN und R. W. FALCONE. *Generation of Efficient Ultrafast Laser-Plasma x-Ray Sources*. *Physics of Fluids B: Plasma Physics* 3(8) (1991), S. 2409–2413 (siehe S. 2).
- [MKK56] N. MATAGA, Y. KAIFU und M. KOIZUMI. *Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 29(4) (1956), S. 465–470 (siehe S. 16).
- [Mon54] M. MONTEL. *Aberrations Du Premier Ordre Des Systèmes Catoptriques Asymétriques Application Au Microscope X à Réflexion Totale*. *Journal of Modern Optics* 1(3) (1954), S. 117–126 (siehe S. 30).
- [Mou86] P. F. MOULTON. *Spectroscopic and Laser Characteristics of Ti: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *JOSA B* 3(1) (1986), S. 125–133 (siehe S. 26).
- [MR02] M. MAUS und W. RETTIG. *The Excited State Equilibrium between Two Rotational Conformers of a Sterically Restricted Donor –Acceptor Biphenyl As Characterized by Global Fluorescence Decay Analysis*. *The Journal of Physical Chemistry A* 106(10) (März 2002), S. 2104–2111 (siehe S. 43, 60, 90).
- [MRS16] P. MUKHERJEE, S. RAFIQ und P. SEN. *Dual Relaxation Channel in Thioflavin-T: An Ultrafast Spectroscopic Study*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 328 (Sep. 2016), S. 136–147 (siehe S. 40).
- [MSR14] V. G. MACHADO, R. I. STOCK und C. REICHARDT. *Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes*. *Chemical Reviews* 114(20) (22. Okt. 2014), S. 10429–10475 (siehe S. 18).
- [Nen10] A. NENOV, T. CORDES, T. T. HERZOG, W. ZINTH und R. de VIVIER-RIEDLE. *Molecular Driving Forces for Z/E Isomerization Mediated by Heteroatoms: The Example Hemithioindigo*. *The Journal of Physical Chemistry A* 114(50) (23. Dez. 2010), S. 13016–13030 (siehe S. 54–57, 59, 80, 89).

- [Nen12] A. NENOV. *Relation between Molecular Structure and Ultrafast Photo-reactivity with Application to Molecular Switches*. Ludwig-Maximilians-Universität München, 28. Sep. 2012 (siehe S. 57).
- [NL86] P. NICOLET und C. LAURENCE. *Polarity and Basicity of Solvents. Part 1. A Thermosolvatochromic Comparison Method*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 (7) (1986), S. 1071–1079 (siehe S. 15).
- [Öff73] A. ÖFFNER. *Unit Power Imaging Catoptric Anastigmat*. US Patent 3,748,015. Juli 1973 (siehe S. 27).
- [Ons36] L. ONSAGER. *Electric Moments of Molecules in Liquids*. Journal of the American Chemical Society 58(8) (1936), S. 1486–1493 (siehe S. 17).
- [Oos54] Y. OOSHIKA. *Absorption Spectra of Dyes in Solution*. Journal of the Physical Society of Japan 9(4) (15. Juli 1954), S. 594–602 (siehe S. 16).
- [OR94] K. OSVAY und I. N. ROSS. *On a Pulse Compressor with Gratings Having Arbitrary Orientation*. Optics communications 105(3) (1994), S. 271–278 (siehe S. 27).
- [Par07] W. W. PARSON. *Modern Optical Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007 (siehe S. 7, 8).
- [PD09] J. PLÖTNER und A. DREUW. *Molecular Mechanism of the Z/E-Photoisomerization of Hemithioindigo Hemistilbene*. The Journal of Physical Chemistry A 113(43) (29. Okt. 2009). 00008, S. 11882–11887 (siehe S. 53, 54).
- [PG10] J. M. PALMER und B. G. GRANT. *The Art of Radiometry*. Seite: 46. SPIE Press, 2010. 369 S. (siehe S. 71).
- [PK01] A. B. J. PARUSEL und G. KÖHLER. *Influence of the Alkyl Chain Length on the Excited-State Properties of 4-Dialkyl-Benzonitriles. A Theoretical DFT/MRCI Study*. International Journal of Quantum Chemistry 84(2) (1. Jan. 2001), S. 149–156 (siehe S. 40).
- [PKJ13] M. PARK, C. H. KIM und T. JOO. *Multifaceted Ultrafast Intramolecular Charge Transfer Dynamics of 4-(Dimethylamino)Benzonitrile (DMABN)*. The Journal of Physical Chemistry A 117(2) (17. Jan. 2013), S. 370–377 (siehe S. 40).
- [Pla49] J. R. PLATT. *Classification of Spectra of Cata-Condensed Hydrocarbons*. The Journal of Chemical Physics 17(5) (1. Mai 1949), S. 484–495 (siehe S. 41).

- [Reg12] N. REGNER, T. T. HERZOG, K. HAISER, C. HOPPMANN, M. BEYERMANN, J. SAUERMANN, M. ENGELHARD, T. CORDES, K. RÜCK-BRAUN und W. ZINTH. *Light-Switchable Hemithioindigo–Hemistilbene-Containing Peptides: Ultrafast Spectroscopy of the  $Z \rightarrow E$  Isomerization of the Chromophore and the Structural Dynamics of the Peptide Moiety*. The Journal of Physical Chemistry B 116(14) (12. Apr. 2012), S. 4181–4191 (siehe S. 54, 89).
- [Reg94] M. REGUERO, M. OLIVUCCI, F. BERNARDI und M. A. ROBB. *Excited-State Potential Surface Crossings in Acrolein: A Model for Understanding the Photochemistry and Photophysics of  $\alpha,\beta$ -Enones*. Journal of the American Chemical Society 116(5) (1. März 1994). 00119, S. 2103–2114 (siehe S. 54).
- [Rei65] C. REICHARDT. *Empirical Parameters of the Polarity of Solvents*. Angewandte Chemie International Edition in English 4(1) (1. Jan. 1965), S. 29–40 (siehe S. 12).
- [Rei92] C. REICHARDT. *Solvatochromism, Thermochromism, Piezochromism, Halochromism, and Chiro-Solvatochromism of Pyridinium *N*-Phenoxide Betaine Dyes*. Chemical Society Reviews 21(3) (1992), S. 147–153 (siehe S. 14).
- [Rei94] C. REICHARDT. *Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators*. Chemical Reviews 94(8) (1994), S. 2319–2358 (siehe S. 12, 13, 18).
- [Ret81] W. RETTIG. *External and Internal Parameters Affecting the Dual Fluorescence of *P*-Cyano-Dialkylanilines*. Journal of Luminescence 26(1) (1. Dez. 1981), S. 21–46 (siehe S. 43).
- [Ret86a] W. RETTIG. *Charge Separation in Excited States of Decoupled Systems – TICT Compounds and Implications Regarding the Development of New Laser Dyes and the Primary Process of Vision and Photosynthesis*. Angewandte Chemie International Edition in English 25(11) (1. Nov. 1986), S. 971–988 (siehe S. 12).
- [Ret86b] W. RETTIG. *Ladungstrennung in Angeregten Zuständen Entkoppelter Systeme – TICT-Verbindungen Und Implikationen Für Die Entwicklung Neuer Laserfarbstoffe Sowie Für Den Primärprozeß von Sehvorgang Und Photosynthese*. Angewandte Chemie 98(11) (1. Nov. 1986), S. 969–986 (siehe S. 41–43).
- [RGG73] K. ROTKIEWICZ, K. GRELLMANN und Z. GRABOWSKI. *Reinterpretation of the Anomalous Fluorescence of *P*-*n,n*-Dimethylamino-Benzonitrile*. Chemical Physics Letters 19(3) (1. Apr. 1973), S. 315–318 (siehe S. 40).



- [RH10] M.-M. RUSSEW und S. HECHT. *Photoswitches: From Molecules to Materials*. *Advanced Materials* 22(31) (26. Apr. 2010), S. 3348–3360 (siehe S. 51, 52).
- [RH83] C. REICHARDT und E. HARBUSCH-GÖRNERT. *Über Pyridinium-N-Phenolat-Betaine Und Ihre Verwendung Zur Charakterisierung Der Polarität von Lösungsmitteln, X. Erweiterung, Korrektur Und Neudefinition Der ET-Lösungsmittelpolaritätsskala Mit Hilfe Eines Lipophilen Penta-Tert-Butyl-Substituierten Pyridinium-N-Phenolat-Betainfarbstoffes*. *Liebigs Annalen der Chemie* 1983(5) (1983), S. 721–743 (siehe S. 12, 13).
- [RNH83] G. ROTHENBERGER, D. K. NEGUS und R. M. HOCHSTRASSER. *Solvent Influence on Photoisomerization Dynamics*. *The Journal of Chemical Physics* 79(11) (1. Dez. 1983), S. 5360–5367 (siehe S. 20).
- [RO77] L. S. S. RÉAMONN und W. I. O’SULLIVAN. *Configuration of 2-aryl-methylene-2,3-dihydro-5-Methylbenzo[b]Thiophen-3-Ones*. (9) (1. Jan. 1977), S. 1009–1012 (siehe S. 53).
- [Roo06] C. ROOT. *Röntgenbeugung Und Transiente Absorption an Organischen Molekülkristallen Im Sub-Pikosekunden Zeitbereich*. Ludwig-Maximilians-Universität München, 27. Juli 2006 (siehe S. 41, 44).
- [Roo09] C. ROOT, F. J. LEDERER, T. E. SCHRADER, T. T. HERZOG, T. CORDES, P. GILCH und M. BRAUN. *Excitation Wavelength Dependent Pump-Probe Signatures of Molecular Crystals*. *Applied Physics A* 96(1) (13. März 2009), S. 99–106 (siehe S. 44).
- [Ros99] C. ROSE-PETRUCK, R. JIMENEZ, T. GUO, A. CAVALLERI, C. W. SIDERS, F. RKSİ, J. A. SQUIER, B. C. WALKER, K. R. WILSON und C. P. J. BARTY. *Picosecond-milliångström Lattice Dynamics Measured by Ultrafast X-Ray Diffraction*. *Nature* 398(6725) (25. März 1999), S. 310–312 (siehe S. 32, 48).
- [RR13] U. RESCH-GENGER und K. RURACK. *Determination of the Photoluminescence Quantum Yield of Dilute Dye Solutions (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry* 85(10) (1. Jan. 2013) (siehe S. 70).
- [RS95] C. REICHARDT und G. SCHÄFER. *Pyridinium N-Phenoxide Betaines and Their Application to the Characterization of Solvent Polarities, XXI Determination of New and Corrections of Old ET(30) Values as Empirical Measures of Solvent Polarity for 40 Organic Solvents*. *Liebigs Annalen* 1995(8) (1. Aug. 1995), S. 1579–1582 (siehe S. 18).
- [RW11] C. REICHARDT und T. WELTON. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 4 edition. Wiley-VCH, 7. Sep. 2011. 721 S. (siehe S. 12, 15, 17).

- [RW85] W. RETTIG und G. WERMUTH. *The Kinetics of Formation of Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) States in p-Substituted Dialkylanilines: Consequences of Conical Intersections along the Reaction Coordinate*. Journal of Photochemistry 28(3) (1. März 1985), S. 351–366 (siehe S. 43).
- [Sas14] S. SASAKI, Y. NIKO, A. S. KLYMCHENKO und G.-i. KONISHI. *Design of Donor–Acceptor Geometry for Tuning Excited-State Polarization: Fluorescence Solvatochromism of Push–Pull Biphenyls with Various Torsional Restrictions on Their Aryl–Aryl Bonds*. Tetrahedron 70(41) (Okt. 2014), S. 7551–7559 (siehe S. 40, 43, 60, 89, 90).
- [SB62] S. J. STRICKLER und R. A. BERG. *Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules*. The Journal of Chemical Physics 37(4) (1962), S. 814 (siehe S. 8).
- [SB80] M. SIEGMUND und J. BENDIG. *Die Lösungsmittelabhängigkeit Der Elektronenspektren Und Die Änderung Der Dipoleigenschaften N-Substituierter Acridone Bei Elektronischer Anregung/The Solvent Dependence of the Electronic Spectra and the Change of the Dipole Properties of N-Substituted Acridones at Electronic Excitation*. Zeitschrift für Naturforschung A 35(10) (1980), S. 1076–1086 (siehe S. 82).
- [Sch00] R. W. SCHOENLEIN, S. CHATTOPADHYAY, H. H. W. CHONG, T. E. GLOVER, P. A. HEIMANN, C. V. SHANK, A. A. ZHOLENTS und M. S. ZOLOTOREV. *Generation of Femtosecond Pulses of Synchrotron Radiation*. Science 287(5461) (24. März 2000), S. 2237–2240 (siehe S. 1).
- [Sch15] J. SCHAUSEIL. *Entwicklung Und Charakterisierung Einer Lasergetriebenen Plasma-Röntgenquelle Für Zeitaufgelöste Röntgenbeugung Im Piko-sekundenbereich*. Ludwig-Maximilians-Universität München, 11. März 2015 (siehe S. 29, 30, 32, 34, 44, 46, 49).
- [Shy08] U. SHYMANOVICH, M. NICOUL, K. SOKOLOWSKI-TINTEN, A. TARASEVITCH, C. MICHAELSEN und D. von der LINDE. *Characterization and Comparison of X-Ray Focusing Optics for Ultrafast X-Ray Diffraction Experiments*. Applied Physics B 92(4) (1. Sep. 2008), S. 493 (siehe S. 30).
- [SI10] S. SZOBOTA und E. Y. ISACOFF. *Optical Control of Neuronal Activity*. Annual Review of Biophysics 39(1) (2010), S. 329–348 (siehe S. 52).
- [Sin13] C. SINGH, R. GHOSH, J. A. MONDAL und D. K. PALIT. *Excited State Dynamics of a Push-Pull Stilbene: A Femtosecond Transient Absorption Spectroscopic Study*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 263 (1. Juli 2013), S. 50–60 (siehe S. 20, 40, 43, 60, 89).

- [SKP82] A. SIEMIARCZUK, J. KOPUT und A. POHORILLE. *Structural Requirements for Intramolecular Charge-Transfer in Excited State of 4-(9-Anthryl)-N,N-Dimethylaniline*. Zeitschrift für Naturforschung A 37(6) (1982), S. 598–606 (siehe S. 43).
- [SM85] D. STRICKLAND und G. MOUROU. *Compression of Amplified Chirped Optical Pulses*. Optics Communications 55(6) (15. Okt. 1985), S. 447–449 (siehe S. 26).
- [SS89] Y. P. SUN und J. SALTIEL. *Application of the Kramers Equation to Stilbene Photoisomerization in N-Alkanes Using Translational Diffusion Coefficients to Define Microviscosity*. The Journal of Physical Chemistry 93(26) (1. Dez. 1989), S. 8310–8316 (siehe S. 20).
- [Sto52] G. G. STOKES. *On the Change of Refrangibility of Light*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 142 (1852), S. 463–562 (siehe S. 7).
- [Taf85] R. W. TAFT, J.-L. M. ABBOUD, M. J. KAMLET und M. H. ABRAHAM. *Linear Solvation Energy Relations*. Journal of Solution Chemistry 14(3) (1985), S. 153–186 (siehe S. 15).
- [Tho09] A. THOMPSON, D. T. ATTWOOD, E. GULLIKSON, M. HOWELLS, J. KORTRIGHT, A. ROBINSON, J. SCOFIELD, J. UNDERWOOD, G. WILLIAMS und H. WINICK. *X-Ray Data Booklet*. 2009 (siehe S. 28).
- [TK76] R. W. TAFT und M. J. KAMLET. *The Solvatochromic Comparison Method. 2. The  $\alpha$ -Scale of Solvent Hydrogen-Bond Donor (HBD) Acidities*. Journal of the American Chemical Society 98(10) (1976), S. 2886–2894 (siehe S. 15).
- [Tro10] F. TROMMER. *Aufbau Und Testexperimente an Einer Femtosekunden-Röntgen-Quelle*. Diplomarbeit. München: Ludwigs-Maximilians-Universität, 2010 (siehe S. 34).
- [Tur91] N. J. TURRO. *Modern Molecular Photochemistry*. New edition edition. Mill Valley, Calif.: University Science Books, Apr. 1991. 628 S. (siehe S. 5, 8, 9, 11).
- [TZ04] S. TECHERT und K. A. ZACHARIASSE. *Structure Determination of the Intramolecular Charge Transfer State in Crystalline 4-(Diisopropylamino)benzonitrile from Picosecond X-Ray Diffraction*. Journal of the American Chemical Society 126(17) (1. Mai 2004), S. 5593–5600 (siehe S. 43).
- [VB13] B. VALEUR und M. N. BERBERAN-SANTOS. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 27. März 2013. 671 S. (siehe S. 16).

- [VGR91] M. VAN DER AUWERAER, Z. R. GRABOWSKI und W. RETTIG. *Molecular Structure and the Temperature-Dependent Radiative Rates in Twisted Intramolecular Charge-Transfer and Exciplex Systems*. The Journal of Physical Chemistry 95(5) (1991), S. 2083–2092 (siehe S. 42, 43, 91, 92).
- [vKor08] C. von KORFF SCHMISING. *Femtosecond X-Ray Scattering in Condensed Matter*. Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, 2008 (siehe S. 44, 96).
- [War91] B. E. WARREN. *X-Ray Diffraction*. New ed. New York: Dover Books on Physics, 28. Jan. 1991. 381 S. (siehe S. 22).
- [WC10] M. E. WIESER und T. B. COPLEN. *Atomic Weights of the Elements 2009 (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry 83(2) (12. Jan. 2010) (siehe S. 71).
- [WC53] J. D. WATSON und F. H. C. CRICK. *Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid*. Nature 171(4356) (25. Apr. 1953), S. 737–738 (siehe S. 1).
- [WD15] S. WIEDBRAUK und H. DUBE. *Hemithioindigo – an Emerging Photoswitch*. Tetrahedron Letters 56(29) (Juli 2015), S. 4266–4274 (siehe S. 51–53, 56, 58).
- [Wie16] S. WIEDBRAUK, B. MAERZ, E. SAMOYLOVA, A. REINER, F. TROMMER, P. MAYER, W. ZINTH und H. DUBE. *Twisted Hemithioindigo Photoswitches: Solvent Polarity Determines the Type of Light-Induced Rotations*. Journal of the American Chemical Society 138(37) (21. Sep. 2016), S. 12219–12227 (siehe S. 59, 61, 63, 64, 74, 79, 82, 83, 86, 87, 96).
- [WK97] S. C. WILKS und W. L. KRUEER. *Absorption of Ultrashort, Ultra-Intense Laser Light by Solids and Overdense Plasmas*. IEEE Journal of Quantum Electronics 33(11) (Nov. 1997), S. 1954–1968 (siehe S. 29).
- [WTS12] D. WÖHRLE, M. W. TAUSCH und W.-D. STÖHRER. *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*. John Wiley & Sons, 2012 (siehe S. 6, 9).
- [WWM83] A. T. R. WILLIAMS, S. A. WINFIELD und J. N. MILLER. *Relative Fluorescence Quantum Yields Using a Computer-Controlled Luminescence Spectrometer*. The Analyst 108(1290) (1983), S. 1067 (siehe S. 70).
- [XFE16] E. XFEL. *European XFEL Beginnt Inbetriebnahme Des Weltweit Größten Röntgenlasers*. 6. Oktober 2016. URL: [http://www.xfel.eu/nachrichten/2016/european\\_xfel\\_beginnt\\_inbetriebnahme\\_des\\_weltweit\\_groessten\\_roentgenlasers/](http://www.xfel.eu/nachrichten/2016/european_xfel_beginnt_inbetriebnahme_des_weltweit_groessten_roentgenlasers/) (besucht am 30. 11. 2016) (siehe S. 2, 96).

- 
- [Yan07] J.-S. YANG, K.-L. LIAU, C.-Y. LI und M.-Y. CHEN. *Meta Conjugation Effect on the Torsional Motion of Aminostilbenes in the Photoinduced Intramolecular Charge-Transfer State*. Journal of the American Chemical Society 129(43) (1. Okt. 2007), S. 13183–13192 (siehe S. 60).
- [Zac00] K. A. ZACHARIASSE. *Comment on “Pseudo-Jahn–Teller and TICT-Models: A Photophysical Comparison of Meta- and Para-DMABN Derivatives” [Chem. Phys. Lett. 305 (1999) 8]: The PICT Model for Dual Fluorescence of Aminobenzonitriles*. Chemical Physics Letters 320 (1–2 31. März 2000), S. 8–13 (siehe S. 39).
- [Zac96] K. A. ZACHARIASSE, M. GROBYS, T. VON DER HAAR, A. HEBECKER, Y. V. IL'ICHEV, Y.-B. JIANG, O. MORAWSKI und W. KÜHNLE. *Intramolecular Charge Transfer in the Excited State. Kinetics and Configurational Changes*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 102(1) (1996), S. 59–70 (siehe S. 41, 42).
- [Zac97] K. A. ZACHARIASSE, M. GROBYS, T. von der HAAR, A. HEBECKER, Y. V. IL'ICHEV, O. MORAWSKI, I. RÜCKERT und W. KÜHNLE. *Photo-Induced Intramolecular Charge Transfer and Internal Conversion in Molecules with a Small Energy Gap between S1 and S2. Dynamics and Structure*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Intra- and Intermolecular Photo-processes of Conjugated Molecules 105(2) (30. Mai 1997), S. 373–383 (siehe S. 41, 42).
- [Zin13] W. ZINTH. *Optik: Lichtstrahlen - Wellen - Photonen*. 4. Aufl. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 27. März 2013. 352 S. (siehe S. 7).



# Danksagung

Während der Zeit an dieser Arbeit habe ich eine Menge Menschen kennenlernen, von ihnen lernen und vielleicht auch ihnen etwas beibringen dürfen. Bei diesen, welche mich begleitet und unterstützt haben, möchte ich mich herzlich bedanken:

**Herrn Prof. Dr. Wolfgang Zinth**, für die unschätzbare wertvolle Betreuung und Unterstützung und das jederzeit verfügbare Ohr bei erwarteten und unerwarteten Problemen.

**Dr. Markus Braun**, für Übernahme der Zweitkorrektur und die damit verbundene Arbeit.

**Florian Lederer, Julian Schauseil und Stefan Hofmann**, den Mitstreitern im Röntgenprojekt für den engen Zusammenhalt im Kampf mit dem Experiment.

**Benjamin März und Anne Reiner**, für die Diskussionen und die Durchführung der Experimente an den Photoschaltern.

**Dr. Henry Dube und Sandra Wiedbrauk**, unseren Kooperationspartnern in der Chemie, für die intensive interdisziplinäre Zusammenarbeit und das resultierende, tiefgreifende, physikalisch-chemische Verständnis.

**Dr. Karl-Heinz Mantel**, der immer zur Stelle war, wenn es bei der elektronischen Datenbewältigung hackte und die Ruhe und Zuversicht, die ich beim Segeln erfahren durfte.

**Rudi Schwarz, Alfons Stork, Christian Hausmann und Harald Hoppe**, unserem Werkstattteam, für die trickreiche Realisierung der umständlichsten Konstruktionen.

**Alexandra Michaelis und Marianne Widmann**, für die Hilfe in allen Lebenslagen und im Besonderen natürlich mit der Verwaltung.

**Dem gesamten Lehrstuhl** für das angenehme Miteinander, die konstruktive Arbeitsatmosphäre und ganz besonders für die außeruniversitären Veranstaltungen.

**Allen fleißigen Korrekturlesern**, für konstruktive Kritik und den orthografischen Spürsinn.

**Meinen Freunden und ehemaligen Mitbewohnern**, für die Unterstützung und Ablenkung außerhalb der Uni, um den Zugang zur Realität nicht zu verlieren.

**Meiner Mutter**, für ihre fortwährende Unterstützung und das entgegengebrachte Verständnis bei jedem Schritt meines Lebens.

Und bei

**Elly**, die mich auf jede nur erdenkliche Weise unterstützte und mir Rückhalt gab. Für ihre Geduld und Liebe.

*Danke*