
Ultrakurzzeitspektroskopie zum Schaltverhalten substituierter Diarylethene

Cord Elsner



München 2008

Ultrakurzzeitspektroskopie zum Schaltverhalten substituierter Diarylethene

Cord Elsner

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

vorgelegt von
Cord Elsner
aus Schleswig

München, den 24.09.2008

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth
Zweitgutachter: Prof. Dr. Philip Tinnefeld
Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2008

Kurzfassung

Die Informationstechnologie revolutioniert das tägliche Leben seit Jahrzehnten. Der stetig steigende Umfang zu speichernder und zu bearbeitender Daten motiviert die Suche nach Schalt- und Speicherbausteinen in der Größenordnung einzelner Moleküle. Diarylethene (DAE) sind so genannte molekulare Schalter und zeigen großes Potential als photochrome optische Speicher im Bereich der sich entwickelnden jungen Molekularelektronik. Sie gehören zu den molekularen Schaltern auf der Basis eines 6π -Elektronensystems. Ihre ausgeprägte Photochromie wird von einer photoinduzierten, reversiblen Ringschlussreaktion bestimmt, die im Pikosekundenbereich ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) stattfindet. Diese Arbeit stellt eine spektroskopisch bisher unbearbeitete Klasse von Diarylethenen vor, deren strukturbildende Einheit auf einer Maleinsäureimidgruppe basiert.

(i) Durch Kombination verschiedener spektroskopischer Techniken bestehend aus stationärer Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie moderner Methoden der Ultrakurzzeitspektroskopie (Breitband-Anrege-Abfrage Spektroskopie im UV/VIS-Spektralbereich) konnten die kinetischen Abläufe der photoinduzierten Isomerisierungsprozesse im Bereich weniger Pikosekunden detailliert beobachtet und verstanden werden. Die Untersuchungsmethoden konnten für die Reaktionsdynamik nahezu aller untersuchter Moleküle ein detailliertes Reaktionsmodell der Photoreaktion liefern.

(ii) Durch Einsatz unterschiedlichster Substituenten und deren Methylierung bzw. fehlender Methylierung konnte der Mechanismus des Ringschlusses bzw. der Ringöffnungsreaktion untersucht und der Einfluss der Substitution auf die Reaktion verstanden werden. Hierbei zeigt sich, dass die Methylierung einerseits über sterische Wechselwirkung die für die Ringschlussreaktion günstige Ausrichtung der Substituenten steuert und andererseits die Reversibilität des Isomerisierungsprozesses gewährleistet.

(iii) Aus der Substitution des Maleinsäureimids mit verschiedenen Heterozyklen zeigte sich, dass deren aromatische Stabilität die Effizienz der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen reguliert. Monozyklische Heteroaromaten zeigen eine geringere Stabilität ihres aromatischen Ringsystems (erhöhte Tendenz zur Ringschlussreaktion) im Vergleich zu benzolkondensierten Heteroaromaten (erniedrigte Tendenz zur Ringschlussreaktion). Zusätzliche Elektronenakzeptoren (hier: boc-Schutzgruppe) reduzieren die Aromatenstabilität des Heterozyklus und erhöhen die Ringschlusstendenz.

(iv) Es konnte gezeigt werden, dass die N-ständige Toly- bzw. Methyl-Substitution des Maleinsäureimids einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Reaktionsdynamik ausübt - diese bleibt faktisch unverändert. Größere Fremdmoleküle (z.B. Proteine) lassen sich somit N-ständig über die Maleinsäureimidgruppe an das jeweilige DAE anbinden, ohne dessen Reaktionsdynamik maßgeblich zu verändern.

Abstract

The information technology revolutionizes everyday life since decades. The steadily rising extent of data to be processed and to be stored motivates the search for switches and memory devices on the scale of a single molecule. Diarylethenes (DAE) as molecular switches show a large potential as photochromic optical memories in the recently developing research field of molecular electronics. They belong to a class of molecular switches based on a 6π -electron system. Their distinctive photochromic behaviour is determined by a photo-induced, reversible ring closing reaction which takes place within several picoseconds ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$). This work introduces a new class of spectroscopically unstudied diarylethenes, whose structure building unit is based on a maleimide group.

(i) The mechanisms of the photoinduced isomerization processes could be observed by the combination of different spectroscopic technologies such as stationary absorption and fluorescence spectroscopy as well as state of the art methods of ultrashort spectroscopy (broadband-pump-probe spectroscopy in the UV/VIS spectral range). The experiments could deliver detailed models for the dynamics of the photo reaction of nearly all molecules examined.

(ii) The influence of different substituents and their methylation on the ring opening and ring closure reaction has been examined. It appears that methylation results in a steric arrangement favouring the ring closing reaction and further guarantees the reversibility of the isomerization.

(iii) The substitution of the maleimide with different heterocycles showed that their aromatic stability adjusts the efficiency of the ring closing and ring opening reaction. Mono-cyclic heterocycles show a lower stability of their aromatic ring system (increased trend towards the ring closing reaction) in comparison to benzene-condensed heterocycles (decreased trend towards the ring closing reaction). Additional electron acceptor groups (here: boc-protective group) reduce the aromatic stability of the heterocycle and raise the trend towards the ring closure.

(iv) It could be shown that tolyl or methyl substitution of the maleimide nitrogen exerts a neglectable influence on the reaction dynamics - they remain virtually unchanged. Larger molecules (i.e. proteins) can thus be bound to the N-terminus of the DAE maleimide without changing its reaction dynamics.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
1 Einleitung	1
1.1 Gliederung der Arbeit	4
2 Grundlagen und Theorie	9
2.1 Diarylethene (DAE) als Photoschalter	9
2.1.1 Design-Prinzipien der DAE und die Woodward-Hoffmann Regeln	12
2.1.2 Vorstellung der untersuchten Systeme	17
2.2 Zeitskalen und Untersuchungsmethoden	20
2.2.1 Stationäre Spektroskopie	21
2.2.2 Zeitaufgelöste fs-Spektroskopie	23
2.2.3 Zeitaufgelöste ns-Spektroskopie	28
3 Experimentelle Methoden	31
3.1 Die verwendeten fs-Lasersysteme	31
3.1.1 Gemeinsamkeiten beider Systeme	31
3.1.2 Das erste fs-Lasersystem - Eigenentwicklung am BMO	34
3.1.3 Das zweite fs-Lasersystem - Spitfire Pro	35
3.2 Frequenzumwandlung	36
3.2.1 Superkontinuumserzeugung: Erzeugung der Abfrage-Pulse	37
3.2.2 Erzeugung der 400 nm fs-Pump-Pulse	39
3.2.3 Erzeugung der 530 nm fs-Pump-Pulse	39
3.3 Das Breitband-Anrege-Abfrage-Spektrometer	41
3.3.1 Datenaufnahme	42
3.3.2 Datenverarbeitung und -modellierung	43
3.4 Das Laser-LED Spektrometer	44
3.4.1 Experimenteller Aufbau	46
3.4.2 Elektronische Ansteuerung, Datenerfassung und Auswertung	47
3.4.3 Funktionstest des Laser-LED-Spektrometers anhand von Chromen-	
Messungen	48
3.5 Probenpräparation und Vorcharakterisierung	49
4 Ringschlussreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden	51
4.1 Stationäre Spektroskopie	51
4.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie	55
4.3 Entwicklung eines kinetischen Reaktionsmodells	61

Inhaltsverzeichnis

4.4	Zusammenfassung	66
5	Ringöffnungsreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden	67
5.1	Stationäre Spektroskopie	67
5.2	Zeitaufgelöste Spektroskopie	70
5.3	Modell für die Ringöffnung der untersuchten DAE	73
5.4	Fazit	74
6	Schaltverhalten unsymmetrisch substituierter Thiophenylmaleinsäureimide	75
6.1	Stationäre Spektroskopie	76
6.2	Zeitaufgelöste Spektroskopie	79
6.3	Modell der Ringschluss- und Ringöffnungsdynamik des untersuchten DAE C06	85
6.4	Fazit	89
7	Das Verhalten Indolyl- und Benzothiophenyl-substituierter Maleinsäureimide	91
7.1	Ergebnisse stationärer Untersuchungen (C09 / C10)	91
7.2	Ergebnisse zeitaufgelöster Spektroskopie (C09 / C10)	93
7.3	Modell der Reaktionsdynamik von C09 und C10	95
7.4	Ergebnisse stationärer spektroskopischer Untersuchungen der Indolyl-substituierter Maleinsäureimide C01 und C02	97
7.5	Ergebnisse zeitaufgelöster Spektroskopie	98
7.6	Reaktionsdynamik von C01 und C02	100
7.7	Fazit	101
8	Zusammenfassung	103
A	Daten Diarylethene	107
	Abkürzungsverzeichnis	111
	Literaturverzeichnis	113
	Danksagung	119
	Lebenslauf	121

1 Einleitung

Öffnet man einschlägige Bücher bzgl. der Definition naturwissenschaftlicher Begriffe und sucht nach dem Wort "Chemie", findet man dort in der Regel folgenden Satz:

"Die Chemie ist die Lehre vom Aufbau, dem Verhalten und der Umwandlung von Stoffen sowie den dabei geltenden Gesetzmässigkeiten."

Weiterhin findet man die Aussage, dass

"...chemische Reaktionen als solche verstanden werden, bei denen Bindungen zwischen Atomen getrennt und neu gebildet werden."

D.h. bei chemischen Reaktionen findet eine Stoffveränderung statt. Da die für die Chemie relevanten Eigenschaften der Atome fast ausschließlich in der Struktur ihrer Elektronen bzw. ihrer Elektronenhülle begründet liegen, können grundlegende Aufgabengebiete der Chemie auch als "Physik der äußeren Elektronenhülle" angesehen werden.

Chemische Reaktionen, Femtosekunden und molekulare Schalter

Betrachtet man nun die geschichtliche Entwicklung der Forschungsvorhaben im Bereich der Chemie bzw. chemischer Reaktionen, so kristallisiert sich u.a. der Forschungszweig heraus, in dem die fundamentale Dynamik der chemischen Bindungsbildung bzw. des Bindungsbruches auf immer kürzeren Zeitskalen untersucht wird - ein Streben, welches Ahmed H. Zewail in seinem Nobelpreisträger-Vortrag auch als *"race against time"*¹ bezeichnet hat [1]. Erst durch Beobachtung der Dynamik von Bindungsbrüchen bzw. -neubildungen in dem ihnen zugrundeliegenden Zeitbereich, dem *Femtosekundenregime* ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), wird das detaillierte Verständnis chemischer Reaktionen ermöglicht.

Eine interessante Klasse chemischer Reaktionen sind solche, die durch Einwirkung von Licht ausgelöst werden - sogenannte *"photoinduzierte Reaktionen"*. Die Grundvoraussetzung hierfür ist die Absorption von Licht durch das zu reagierende Molekül. Kann es zusätzlich in zwei isomeren Zuständen vorliegen, die lichtinduziert reversibel ineinander unter Änderung des Absorptionsspektrums umgewandelt werden können, spricht man speziell von dem Phänomen der *"Photochromie"*. Das Molekül wird dann als sogenannter *"molekularer Schalter"* bezeichnet [2–5]. Beide Isomere unterscheiden sich hierbei nicht nur in ihren Absorptionsspektren, sondern auch in ihrer geometrischen Struktur, ihren Oxidations- und Reduktionspotentialen, in Brechungsindizes, Dielektrizitätskonstanten und weiteren Eigenschaften [2].

Üblicherweise findet eine Klassifizierung molekularer Schalter in zwei Kategorien statt, die eine Einteilung der Schalter nach ihrer thermischen Stabilität des photogenerierten Isomers vornimmt. Wenn das durch Belichtung erzeugte Isomer instabil ist und thermisch in den isomeren Ausgangszustand zurückkehrt, bezeichnet man diesen Typus als

¹"Rennen gegen die Zeit"

1 Einleitung

T-Typ (thermisch reversibler Typ), wohingegen die photochromen Substanzen, welche thermisch irreversibel sind, als P-Typ (photochemisch reversibler Typ) bezeichnet werden. In der Tat sind die meisten photochromen Substanzen thermisch reversibel und gehören somit zum T-Typ.

Obwohl viele photochrome Systeme bekannt sind, sind Chromophore des P-Typs sehr selten. Nur zwei Molekülfamilien - die Derivate der Furylfulgide [6–8] und die in dieser Dissertation untersuchten Diarylethene (DAE) [9–15] - zeigen die gewünschte Reaktivität in Form von Schaltern des P-Typs (siehe Abb. 1.1). Photogenerierte Derivate dieser Isomere sind thermisch stabil und kehren selbst bei hohen Temperaturen ($\sim 100^\circ\text{C}$) nicht in ihre Ausgangsisomere zurück.

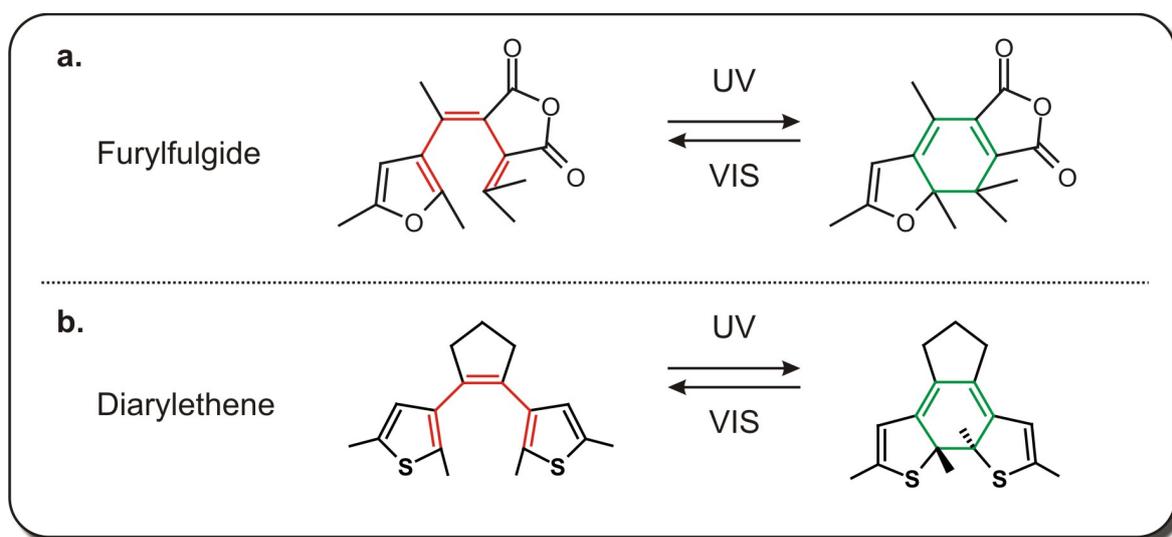


Abb. 1.1: Strukturformeln von **a.** Furylfulgiden und **b.** Diarylethenen. Beide Moleküle können in Form beliebiger Derivate vorliegen. Man sieht, dass sowohl die Furylfulgide als auch die Diarylethene die für den Schaltvorgang wichtige Grundstruktur des Hexatrien-Motifs (rot markiert) in der offenen Form, als auch des Cyclohexadien-Motifs (grün markiert) in der geschlossenen Form enthalten.

Optische Datenspeicher - ein Anwendungsgebiet für Diarylethene

Es drängt sich nun die Frage auf, *welche Anwendungsgebiete bzw. Anwendungsmöglichkeiten sich für molekulare Schalter ergeben?* Ein wichtiger Anwendungsbereich erschließt sich, wenn man in das Gebiet der Informations- und Kommunikationstechnik blickt. Dieser Bereich hat die Art und Weise der heutigen Lebensart massiv verändert (und wird dies auch zukünftig weiter tun), wobei diese Entwicklung ganz wesentlich vom Erfolg der "Siliziumelektronik" geprägt wird. Die mit ihr realisierte moderne Elektronik basiert wesentlich auf dem Einsatz von Halbleitern, wobei Speicher und Transistoren die beiden wichtigsten Bauelemente darstellen. Die günstigen Eigenschaften des Siliziums, die Skalierbarkeit der CMOS²-Technologie und die Fortschritte der Photolithographie ermöglichen es, die Bauelemente permanent zu verkleinern. 1965 formulierte Gordon E.

²CMOS für Complementary Metal Oxide Semiconductor

Moore die These, dass sich die Leistungsfähigkeit eines ICs³ und die Anzahl der Bauteile auf einem Chip - bei gleichem Preis pro Chip - alle 18-24 Monate verdoppelt⁴ [16]. Um die bisherige Entwicklungsgeschwindigkeit der Siliziumelektronik beibehalten zu können, hat sich die Halbleiterindustrie zusammengefunden und eine Roadmap, die International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) definiert. Diese Roadmap beschreibt u.a. detailliert, welche spezifischen Kriterien für die jeweiligen Chip-Generationen erfüllt sein müssen. Unterschieden wird dabei zwischen technologischen Hürden, für die Lösungen prinzipiell bekannt sind, und die sich in der Entwicklung befinden und solche, für die bisher keine realisierbaren Lösungsansätze bekannt sind [17].

Es gehört zu einer der viel diskutierten und spannendsten Fragen, wie lange das Moore'sche Gesetz noch erfüllt werden kann. Da die Roadmap u.a. die technologischen Hürden, für die bisher keine Lösungen in Sicht sind, betont, wird immer wieder formuliert, die Entwicklung der Siliziumelektronik nähere sich einer natürlichen Grenze (der sogenannten "roten Ziegelsteinwand", engl.: Red Brick Wall) [17]. Eine Weiterentwicklung sei dann nicht mehr möglich. Stattdessen bedürfe es eines Paradigmenwechsels in der Elektronik, hin zu "*vollkommen neuen technologischen Ansätzen*". Alternative Konzepte zur Siliziumelektronik unterscheiden sich grundlegend in ihrer Strategie. Ein langfristig interessanter Kandidat ist die Molekularelektronik [18–20]. Hierbei ist es das Ziel, Bauelemente zu entwickeln, bei denen die Information in einzelnen Molekülen gespeichert wird - sogenannte "*optische Datenspeicher*". In diesem Anwendungsbereich könnten Diarylethene als molekulare Schalter eine wesentliche Rolle spielen.

Optische Datenspeicherung bezieht sich zur Zeit auf Systeme, die Laserlicht verwenden, um Information zu speichern, als auch auszulesen. Aktuelle optische Datenspeicher basieren auf magnetooptischen Effekten, als auch Effekten, die Phasenübergänge ausnutzen [17]. Dabei wird die über fokussierte Laserstrahlung erzeugte Hitzeeinwirkung ausgenutzt, um das Speichermedium über den Curie-Punkt bzw. über die Schmelztemperatur (Phasenübergang) punktuell zu erhitzen. Änderungen in den physikalischen Eigenschaften aufgrund der Erhitzung werden zur Informationsspeicherung verwendet.

Im Gegensatz zu diesen Methoden arbeiten photochrome optische Speicher basierend auf Diarylethenen nach der Methode, über Absorption von Photonen Informationen zu speichern. Dabei fungieren Änderungen physikalischer Eigenschaften wie z.B. Transmission, Reflektivität oder Änderungen der Fluoreszenz, induziert durch photochemische Reaktionen, als Grundlage des Speicherprozesses. Es ist somit im Gegensatz zu makroskopischen Speicherelementen im Prinzip eine "Optoelektronik" auf der Skala eines einzelnen Moleküls möglich. Diverse Arbeiten zu technischen Anwendungen photochromer Materialien als optische Speichermedien finden sich in den Referenzen [21–28]. Die Speichersensitivität, mögliche Transferraten, Wiederholraten des Ausleseprozesses sind bereits unter Verwendung von Diarylethenen als Speichermedien experimentell untersucht worden [21]. Verwendet man molekulare Schalter, fordern optoelektronische Anwendungen höchst effiziente Schaltausbeuten für beide Photoreaktionen. Dabei sind vernachlässigbare Ermüdung und hohe Lebensdauern der Schaltzustände eine wesentliche

³IC für Integrated Circuit

⁴Damals hatte ein IC etwa 60 Bauelemente. Der erste Mikroprozessor i4004, den Intel 1974 vorstellte, hatte bereits 2250 Transistoren und war mit 108 kHz getaktet. Heutige kommerziell eingesetzte Prozessoren haben über 100 Mio. Transistoren und sind mit bis zu 3.8 GHz getaktet.

1 Einleitung

Voraussetzung. Betrachtet man nun die Derivate der Furylfulgide und der Diarylethene (DAE) als potenzielle Kandidaten photochromer optischer Speicher, stellt man auch zwischen ihnen einen Hauptunterschied fest: Diarylethenderivate zeigen im Vergleich zu Furylfulgidderivaten eine wesentlich höhere Ermüdungsresistenz bzgl. ihrer Schaltzyklen. Diese können bis zu 10^4 Male wiederholt werden, ohne dass die Moleküle bzgl. ihrer photochromen Performance merkliche Einbußen zu verzeichnen haben. Hingegen zeigen Furylfulgidderivate Schaltzyklen, die oft auf weniger als 100 Schaltvorgänge beschränkt sind. Somit scheidet letztere zur Verwendung in Speichermedien aus.

1.1 Gliederung der Arbeit

Diarylethenderivate sind aufgrund ihres Potentials als molekulare Schalter in den letzten Jahren intensiv untersucht worden (s. Kap. 2.1). Die in der Literatur beschriebenen DAE-Derivate enthalten als zentralen Baustein häufig durchfluorierte Cyclopentenringe (siehe Abb. 1.2).

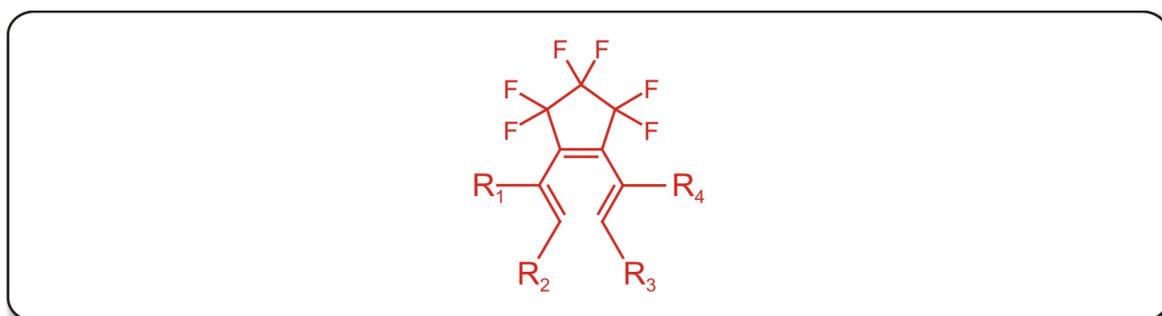


Abb. 1.2: Fluorierte Cyclopentenringe sind die üblichen strukturbildenden Moleküle gängiger Studien an Diarylethenen.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun Diarylethenderivate mit einem Maleinsäureimid-Rückgrat untersucht werden (s. Abb. 1.3 - rot markiert). Dabei soll sowohl ihr Potential für ultraschnelle optische Datenspeicher als auch grundlegende Fragenstellungen zur Photochemie, wie

- kinetischer Verlauf der jeweiligen Photoreaktionen
- Einfluss der Substituenten auf den Reaktionsverlauf
- Bildung und Eigenschaften auftretender Intermediate

geklärt werden. Wie oben bereits erläutert, wird dabei die Dynamik des Schaltvorgangs, welcher einerseits Bindungsbildung bzw. Bindungsbruch umfasst, in dem ihm zugrundeliegenden fs-Zeitbereich untersucht. Da derart schnelle Prozesse selbst mit fortgeschrittenster Elektronik nicht mehr messbar sind, basieren die in dieser Arbeit verwendeten Experimente auf rein optischen Verfahren. Es werden modernste Methoden der

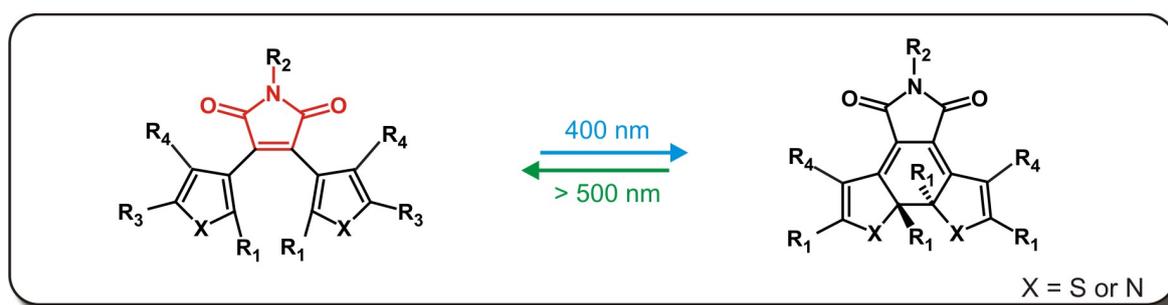


Abb. 1.3: Diarylethene mit Maleinsäureimid (rot markiert) als strukturbildende Komponente. Als Substituenten kommen in dieser Arbeit substituierte Thiophenyl-, Indolyl- und Benzothiophenylreste (R_1 bis R_4) zum Einsatz.

ultraschnellen Laserspektroskopie angewandt. Der Schaltvorgang bzw. der Reaktionsbeginn wird über einen ultrakurzen fs-Lichtpuls ausgelöst. Anschließend detektiert ein zweiter, schwächerer fs-Lichtpuls zu definierten Zeiten nach Initialisierung der Reaktion die photoinduzierten Veränderungen in der Probe. Diese experimentelle Methode wird daher auch transiente bzw. zeitaufgelöste Anrege-Abfrage-Spektroskopie genannt. Durch dieses Experiment ist man in der Lage, den Reaktionsmechanismus der hier untersuchten Diarylethenderivate (s. Kap. 2.1) weitgehend aufzuklären.

Gliederung dieser Arbeit:

Die vorliegende Dissertation enthält in vier experimentellen Kapiteln Ergebnisse stationärer und zeitaufgelöster Absorptionsexperimente zur Untersuchung des photochromen Verhaltens (Ringschluss- ($O \rightarrow C$) und Ringöffnungsreaktion ($C \rightarrow O$), wobei über den Buchstaben O bzw. C für engl.: "open" und "closed" der jeweils offene bzw. geschlossene Zustand des Isomers beschrieben wird) von Diarylethenen mit Maleinsäureimid als zentraler Struktur. Neben der Einleitung bilden die Kapitel 2 und 3 die gemeinsame Grundlage zum Verständnis der Arbeit. Die Kapitel 4 bis 7 beschreiben aufeinander aufbauend schließlich die durchgeführten Untersuchungen und daraus erhaltenen Ergebnisse. Die Kapitel sind gemäß folgendem Prinzip strukturiert:

- **Kapitel 2 - Grundlagen und Theorie**

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der Arbeit notwendigen theoretischen Inhalte und Konzepte der verwendeten experimentellen Untersuchungsmethoden vorgestellt. Die untersuchte Molekülgruppe der photochromen Diarylethene wird beschrieben und weiterhin auf ihre, aus der Literatur bekannte, wesentliche Eigenschaft der photoinduzierten, reversiblen Ringschlussreaktion ($O \rightarrow C$), eingegangen. Der Abschnitt schließt mit Vorstellung der insgesamt acht zur Verfügung stehenden Moleküle, deren Eigenschaften im Laufe der Arbeit untersucht werden. Nachfolgend werden die Grundlagen der stationären und der zeitaufgelösten Spektroskopie erklärt. Dabei werden zwei Methoden unterschieden: einerseits die transiente fs-Spektroskopie mit einer Zeitauflösung im Bereich von ~ 100 fs und die transiente ns-Spektroskopie mit einer Zeitauflösung im Bereich von ~ 10 ns. Zur Beobachtung der molekularen Kinetiken in letzterem Zeitbereich wurde

im Rahmen dieser Arbeit ein so genanntes Laser-LED-Spektrometer aufgebaut, dessen grundlegende Charakteristika in Kap. 2.2.3 vorgestellt werden.

- **Kapitel 3 - Experimentelle Methoden**

Die Erläuterung der experimentellen Methoden umfasst die Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Lasersysteme, den Methoden der nicht-linearen Frequenzkonversion als auch des benutzten transienten Absorptionsspektrometers. Die Datenerfassung als auch -auswertung wird erklärt. Schließlich wird der experimentelle Aufbau des Laser-LED-Spektrometers ausführlicher vorgestellt. Die Funktionsweise als auch Funktionstests bzw. Vergleichsmessungen werden beschrieben. Das Kapitel endet mit der Darstellung der Probenpräparation und Probenvorcharakterisierung.

- **Kapitel 4 - Ringschlussreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden**

In diesem Kapitel wird die Ringschlussreaktion der Diarylethene C03, C04 und C05 im Detail untersucht. Dabei wird im Wesentlichen der Einfluss von methylierten und unmethylierten Thiophenylsubstituenten auf die Ringschlussreaktion betrachtet. Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus kommen Kombinationen verschiedener stationärer wie auch zeitaufgelöster spektroskopischer Methoden zum Einsatz. Einerseits zeigt sich, dass die Ringschlussreaktionen (O→C) von C03 und C04 auf einer Pikosekundenzeitskala ablaufen. Andererseits wird offensichtlich, dass die Ausbeute der Ringschlussreaktion bei C05 aufgrund der fehlenden Methylierung der Thiophenylsubstituenten stark reduziert ausfällt (durch stationäre Belichtung ist kein C-Isomer herstellbar). Es ist möglich, für die drei Moleküle detaillierte Reaktionsmodelle bzgl. der ablaufenden Photoreaktionen aufzustellen.

- **Kapitel 5 - Ringöffnungsreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden**

Anknüpfend an die Ergebnisse aus dem vorherigen Kap. 4 wird der komplementäre Prozess der photoinduzierten Ringöffnungsreaktion von C03 und C04 untersucht. Da von C05 bei stationärer Belichtung kein C-Isomer herstellbar ist, entfällt es bei dieser Betrachtung. Die Untersuchungen mittels stationärer und zeitaufgelöster spektroskopischer Methoden zeigen, dass unterschiedliche Substituenten am Stickstoff des Maleinsäureimids keinen wesentlichen Einfluss auf die Dynamik der Öffnungsreaktion haben. Bei der photoinduzierten Dezyklisierung der beiden untersuchten Diarylethene handelt es sich um eine ultraschnelle Reaktion aus dem angeregten Zustand, die auf der Zeitskala weniger Pikosekunden abgeschlossen ist.

- **Kapitel 6 - Schaltverhalten unsymmetrisch substituierter Thiophenylmaleinsäureimide**

Nachdem in den Kapiteln 4 und 5 jeweils die Ringöffnungs- bzw. Ringschlussreaktionen von reinen Thiophenyl-substituierten Maleinsäureimiden untersucht wurden, wird in diesem Kapitel die Reaktionsdynamik des vollständigen Photozyklus eines Diarylethen-Moleküls C06 betrachtet, welches unterschiedliche Substituenten in seiner Struktur aufweist - also unsymmetrisch substituiert ist. Dabei ist das Maleinsäureimid-Rückgrat einerseits mit einer methylierten Thiophenylgruppe und andererseits mit einer methylierten Indolylgruppe verknüpft. Unter Ver-

wendung der in den vorherigen Kapiteln angewandten Methoden kann gezeigt werden, dass die auf einer Pikosekundenzeitskala ablaufenden Reaktionen und deren Zyklisierungs- und Dezyklisierungseffizienzen stark von der aromatischen Stabilisierungsenergie der jeweiligen Substituenten abhängen.

- **Kapitel 7 - Vergleich des Schaltverhaltens rein Indolyl und Benzothiophenyl substituierter DAE**

Dieses letzte Kapitel betrachtet die Reaktionskinetik der Benzothiophenyl-substituierten Diarylethene C09 und C10 sowie der Indolyl-substituierten Diarylethene C01 und C02. Anhand der Moleküle C09 und C10 soll ein Vergleich mit dem in Kap. 4 untersuchten C05 angestellt werden und der Einfluss des Substituentenwechsels (unmethylierte Thiophenylgruppe bei C05 → unmethylierte Benzothiophenylgruppe bei C09 / C10) auf die Dynamik der jeweiligen Diarylethene betrachtet werden. Durch die Aufklärung der Reaktionsdynamik von C01 und C02 kann diese mit dem in Kap. 6 untersuchten Molekül C06 verglichen werden. Wie im vorherigen Punkt beschrieben wurde, zeichnet sich C06 durch eine unsymmetrische Substitution (eine methylierte Thiophenyl- und methylierte Indolylgruppe) aus. In C01 und C02 wird die in C06 vorhandene methylierte Thiophenylgruppe durch eine weitere methylierte Indolylgruppe ersetzt. Diese Wechsel in den Substituenten ermöglicht schließlich, deren Einfluss auf die Reaktionsdynamik von C03 / C04 über C06 bis hin zu C01 / C02 zu beurteilen.

2 Grundlagen und Theorie

In diesem Kapitel finden sich die wesentlichen Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit beitragen sollen. Der erste Teil beschäftigt sich mit den aus der Literatur bekannten spektroskopischen und molekularen Eigenschaften der Verbindungsklasse der Diarylethene. Da es sich bei der Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktion um eine photoinduzierte pericyclische Reaktion handelt, werden kurz die Woodward-Hoffmann-Regeln beschrieben, die Aussagen über den Ablauf pericyclischer Reaktionen erlauben. Schließlich werden die Grundlagen der experimentellen Methoden der UV/VIS-Spektroskopie, der Fluoreszenzspektroskopie und der transienten Absorptionsspektroskopie im Zeitbereich von Femto- bis Nanosekunden wie auch von Nano- bis Mikrosekunden erklärt. Das Kapitel schließt mit der Vorstellung der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle.

2.1 Diarylethene (DAE) als Photoschalter

Diarylethene ist die Bezeichnung einer Klasse chemischer Substanzen, bei der zwei heterocyclische Arylgruppen über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung miteinander verbunden sind. Der einfachste Vertreter dieser Klasse ist Stilben [29–33], welches in zwei geometrisch unterschiedlichen Isomeren E/Z vorliegen kann (siehe Abb. 2.1). Stilben kann unter Lichteinfluss generell zwei Arten reversibler Isomerisierungen durch-

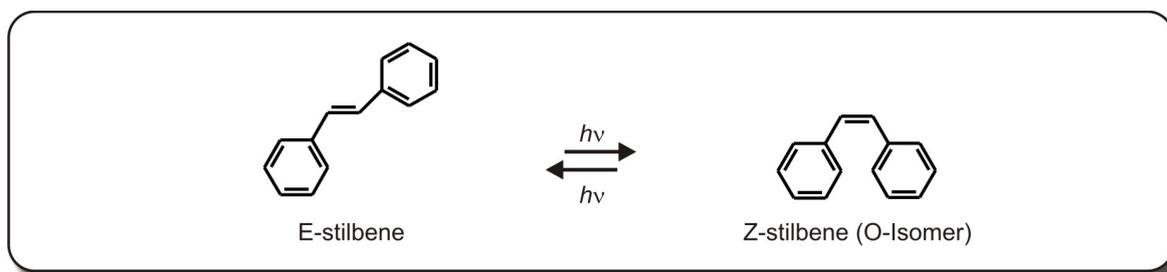


Abb. 2.1: Stilben als einfachstes Beispiel eines Diarylethens. Stilben liegt in zwei Isomeren, dem E- und Z-Isomer vor. Unter Lichteinfluss führen diese zwei Arten reversibler photoinduzierter Isomerisierungen durch: hier ist die E-/Z-Isomerisierung dargestellt (siehe Text).

führen.

- **E-/Z-Isomerisierung**

Diese Art der Isomerisierung ist üblich für Stilbene [34–36] (und u.a. für Azobenzole [37, 38]), wobei beide Prozesse ($Z \rightarrow E$ und $E \rightarrow Z$) photoinduzierbar sind. Nach Photoanregung des Z/E-Isomers wird ein energetisches Minimum des angeregten Zustandes durchlaufen, in dem die zentrale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung

2 Grundlagen und Theorie

einen Diederwinkel von 90° aufweist. Diese Konformation zerfällt nach Rückkehr in den Grundzustand mit einem Verhältnis von 1:1 in das E- und Z-Isomer. Typische Zeiten der ultraschnellen Reaktionen sind für die E \rightarrow Z-Reaktion ~ 100 ps und für die Z \rightarrow E-Reaktion Zeiten < 1 ps. Die photochemischen Quantenausbeuten liegen bei 0.5 % (Z \rightarrow E) und 0.35 % (E \rightarrow Z).

• 6 π -Elektrozyklisierung

Das Z-Isomer des Stilbens (hier auch als O-Isomer bezeichnet) kann eine perizyklische Ringschlussreaktion (6 π -Elektrozyklisierung bzw. O-/C-Isomerisierung für engl.: "open" und "closed") durchlaufen, bei der sich eine neue Bindung zwischen den zwei Aryl-Strukturen ausbildet (siehe Abb. 2.2 - Z-Stilben reagiert zu Dihydrophenanthren). Bei diesem Prozess wird der aromatische Charakter beider Aryl-Funktionen aufgehoben. Die Quantenausbeute dieser Reaktion liegt generell um einen Wert von 0.1 - bei vielen Diarylethenen ist die geschlossene Form (C-Isomer) thermisch instabil und kehrt innerhalb von Sekunden bis Minuten (unter Lichtausschluss in einer sauerstofffreien Lösung) wieder in die offene Form (O-Isomer) zurück.

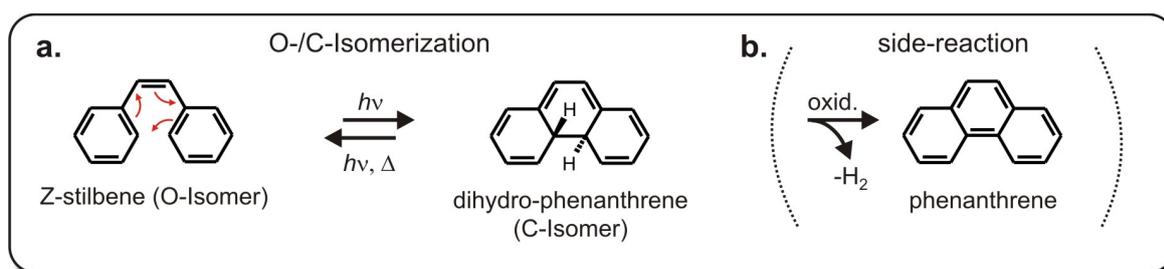


Abb. 2.2: Unter Lichteinfluss kann das Z-Isomer (bzw. O-Isomer) des Stilbens eine weitere reversible photoinduzierte Isomerisierung durchführen: **a.** die O-/C-Isomerisierung. Hierbei findet eine perizyklische Ringschlussreaktion statt, bei der sich eine neue Bindung zwischen den zwei Arylstrukturen ausbildet. **b.** Eine Nebenreaktion ist möglich, bei der unter Eliminierung von Wasserstoff und Rearomatisierung Phenanthren gebildet wird.

Im Fall der in Abb. 2.2a gezeigten Isomerisierung existiert in Anwesenheit von Sauerstoff allerdings eine Konkurrenzreaktion, bei der das geschlossene Isomer eine Wasserstoff-Abspaltung (Eliminierung) erleidet, wodurch eine Rearomatisierung des π -Systems unter irreversibler Bildung von Phenanthren stattfindet (siehe Abb. 2.1b).

Der Syntheseweg zu einem reversiblen und stabilen DAE-Photoschalter

Substituiert man die 2- und 6-Positionen beider Phenylringe im Stilben (siehe Abb. 2.3), kann diese Eliminierungsreaktion unterdrückt werden und eine reversible Photozyklisierungsreaktion erzwungen werden. Die Konkurrenzreaktion der Wasserstoff-Eliminierung findet selbst in Anwesenheit von Sauerstoff nicht mehr statt. Problematisch sind hier die sehr kurzen Lebensdauern der Dihydro-Formen, die bei Dauern von ca. $t_{1/2} \approx 1$ -2 min liegen [9]. Solchermaßen instabile photochrome Systeme sollen für jegliche Art optischer Speicher und Schalter vermieden werden. Eine deutliche Verlängerung

2.1 Diarylethene (DAE) als Photoschalter

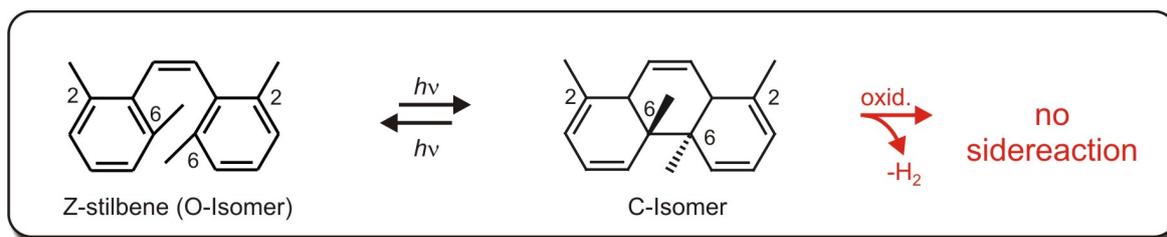


Abb. 2.3: Durch Einführung von Substituenten in 2- und 6-Position beider Phenylringe im Stilben (hier beispielhaft Methylgruppen) kann die Eliminierungsreaktion unterdrückt und somit eine reversible Photozyklisierungsreaktion erzwungen werden.

der Lebensdauer des Dihydro-Intermediates lässt sich erzielen, wenn man die Phenylringe von Stilben mit Thiophen-Ringen ersetzt [39]. Es konnte auf diese Weise das Dihydro-Intermediat des 1,2-Di(3-thienyl)ethen über eine Dauer von 12-15 h unter Licht- und Sauerstoffabschluss stabilisiert werden (siehe Abb. 2.4). Eine notwendige Kon-

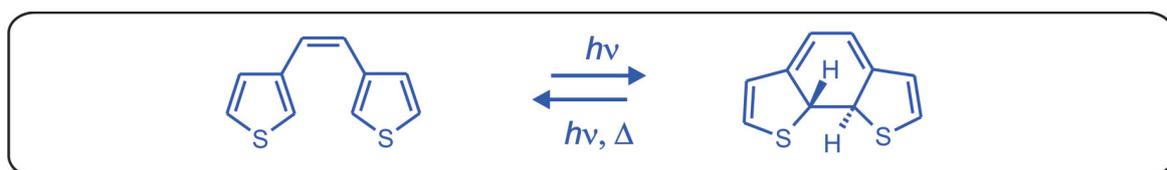


Abb. 2.4: Eine Ersetzung der Phenylringe durch Thiophenylreste verlängert die Zeitdauer bis zur Rückkehr in den offenen Zustand (1,2-Di(3-thienyl)ethen) auf 12-15 h.

sequenz war nun, die Erkenntnisse aus Methylsubstitution zur Vermeidung der Eliminierungsreaktion und der Ersetzung durch Thiophenylreste zur Erhöhung der Lebensdauer des Dihydro-Intermediats zu kombinieren. Zu diesem Zweck wurden 1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethylthiophen-3-yl)ethen (siehe Abb. 2.5) präpariert [40]. Die

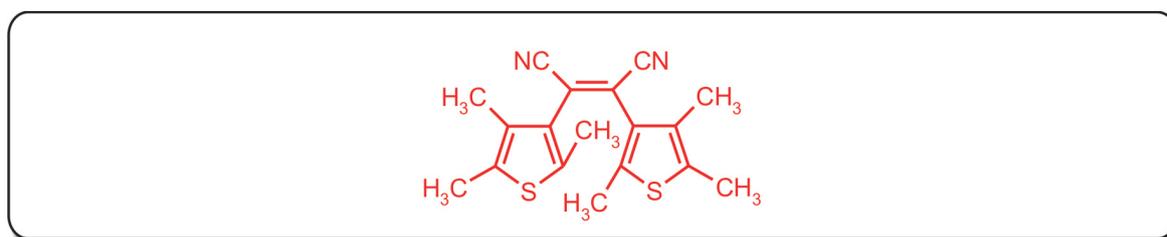


Abb. 2.5: Durch Methylgruppensubstitution an den Thiophenylresten wird die Reversibilität der Isomerisierungsreaktion gewährleistet.

Cyanogruppen wurden gewählt, um die Absorptionsmaxima des Dihydro-Isomers zu längeren Wellenlängen zu verschieben. Auch dieses Moleküldesign weist noch ungünstige Eigenschaften auf, da die cyanierte Kohlenstoffdoppelbindung nach wie vor eine

2 Grundlagen und Theorie

Z-/E-Isomerisierung durchführen kann. Die Lösung erfolgte durch Blockierung der Z-/E-Isomerisierungsmöglichkeiten über eine Maleinsäureanhydrid-Gruppe (2,3-bis(2,4,5-trimethylthiophen-3-yl)maleinsäure-anhydrid - siehe Abb. 2.6). Diese Verbindung zeigte

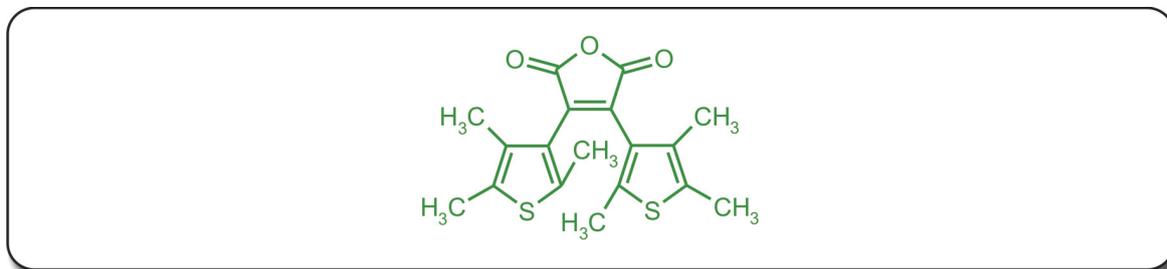


Abb. 2.6: Ein erstes Beispiel eines thermische irreversiblen photochromen Diarylethens: durch Einführung der Maleinsäureanhydrid-Gruppe wird der möglichen Z-/E-Photoisomerisierung vorgebeugt.

nun die gewünschte Eigenschaften: reversible O-/C-Isomerisierung mit hoher Lebensdauer¹ des Dihydro-Intermediates. Sie gilt als erstes Beispiel thermisch irreversibler photochromer Diarylethene [9].

2.1.1 Design-Prinzipien der DAE und die Woodward-Hoffmann Regeln

Will man photochrome Substanzen in Anwendungen als optische Speicher bzw. molekulare Schalter nutzen, ist das Charakteristikum "thermische Irreversibilität" der Schlüssel bzgl. ihrer Verwendbarkeit. Betrachtet man die Diarylethene, zeigt das O-Isomer das charakteristische Hexatrien-Motif² (HT), welches einen photoinduzierten Ringschluss unter Ausbildung des C-Isomers eingeht. Dieses weist das zentrale Cyclohexadien-Motif auf (siehe Abb. 2.7). Photoreaktionen des CHD/HT-Motifs sind aufgrund ihrer einfachen Struktur und hohen Symmetrie viel diskutierte Modellsysteme [41–48]. Die Isomerisierung von Hexatrien zu Cyclohexadien inkl. der Rückreaktion gilt als eines der prominentesten Beispiele pericyclischer Reaktionen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sich die Bindungsverhältnisse während der Reaktion durch eine konzertierte Verschiebung der Elektronen verändern und dabei ein zyklischer Übergangszustand durchlaufen wird. Allen Erklärungsansätzen für diesen Reaktionstyp ist gemein, dass sie die Grenzorbitale - also die bzgl. der Energie am höchsten besetzten (HOMO) und niedrigsten nicht besetzten (LUMO) Molekülorbitale - für den Reaktionsverlauf verantwortlich machen. Woodward und Hoffmann haben sich insofern verdient gemacht, als dass sie anhand einer Reihe von Beispielen Regeln zur Erklärung dieser Art von Reaktion aufstellten

¹Das photogenerierte Dihydrointermediat kehrte auch nach 3 Monaten - selbst bei 80° C - nicht in das initiale O-Isomer zurück. Hingegen regenerierte sich sofort die offene Form bei Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 450$ nm.

²Motif oder Motiv? Ein **Motif** ist ein sich wiederholendes Thema, eine wiederholt auftretende Struktur bzw. Design. Hingegen wird als **Motiv** ein Trieb oder Impuls bezeichnet, der eine Person dazu verleitet, gewissen Handlungen auszuführen.

2.1 Diarylethene (DAE) als Photoschalter

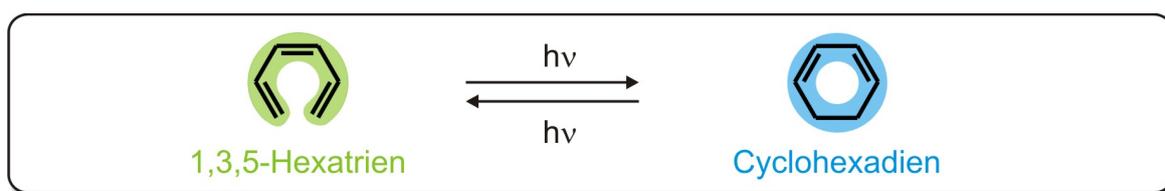


Abb. 2.7: Darstellung des zentralen Motifs der Diarylethene von offener (1,3,5-Hexatrien-Motif) und geschlossener (Cyclohexadien-Motif) Form.

und somit Namensgeber für das "Konzept der orbital-kontrollierten bzw. pericyclischen Reaktionen" [49] wurden. Da das CHD/HT-Strukturmotiv den reaktiven Teil der in dieser Arbeit untersuchten Diarylethene darstellt, soll es einer genaueren Betrachtung unterzogen werden.

Das CHD/HT-Strukturmotiv

In dem Reaktionsschema von Abb. 2.8 ist die Isomerisierung von Hexatrien zu Cyclohexadien dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung stehen zwei trans-ständige Sub-

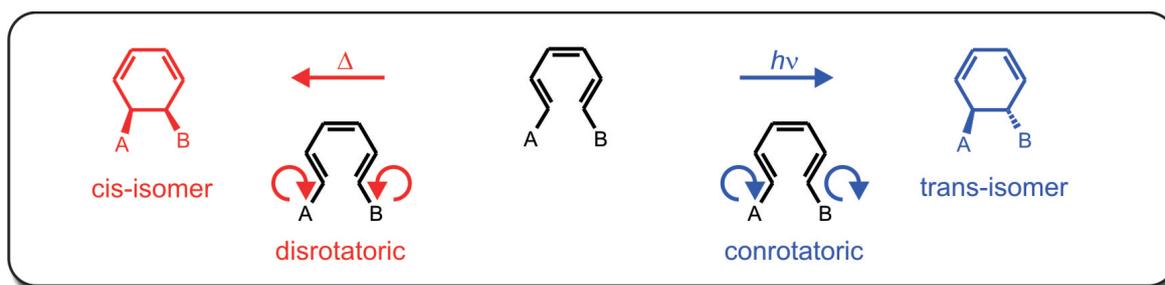


Abb. 2.8: Reaktionsschema der photochemischen und thermischen Isomerisierung von Hexatrien zu Cyclohexadien. Unter Belichtung bildet sich konrotatorisch das trans-Isomer des CHDs, thermisch hingegen bildet sich disrotatorisch das cis-Isomer aus.

stituenten A und B (z.B. Alkylgruppen) an den beiden Enden der Hexatrien-Kette. Belichtet man Hexatrien mit der geeigneten Wellenlänge, findet man Cyclohexadien vor, bei dem die Substituenten auf entgegengesetzter Seite (trans-Isomer) des Ringes stehen. Führt hingegen eine thermische Reaktion zum Cyclohexadien, befinden sich die Substituenten auf derselben Seite des CHD-Ringes (cis-Isomer). Man bezeichnet die pericyclische Reaktion der cis-Isomerbildung, bei der die Substituenten gegenläufig rotieren als "disrotatorischen Ringschluss" und die Reaktion, bei der es zur trans-Isomerbildung kommt - die Substituenten also gleichläufig rotieren - als "konrotatorischen Ringschluss".

Analysiert man die pericyclische Reaktion der HT/CHD-Isomerisierung, kann man unter anderem überprüfen, welches Symmetrieelement während der entsprechenden Ringschlussreaktion erhalten bleibt. Anschließend untersucht man die an der Reaktion beteiligten Molekülorbitale bzgl. der während der Reaktion erhaltenen Symmetrieeoperation und klassifiziert sie entsprechend.

2 Grundlagen und Theorie

Die grundlegenden Überlegungen können aus gruppentheoretischen Betrachtungen abgeleitet werden: Weist ein Molekül ein Symmetrieelement \hat{S} auf, müssen alle physikalisch-chemischen Eigenschaften des Moleküls nach Anwendung von \hat{S} erhalten bleiben - was in der Quantenmechanik bedeutet, dass Hamilton-Operator und Symmetrieelement miteinander kommutieren.

$$[\hat{H}, \hat{S}] = 0 \quad (2.1)$$

Daraus lässt sich wiederum ableiten, dass eine Anwendung des Operators \hat{S} auf die Schrödinger-Glg. des jeweiligen Systems (beschrieben durch die Wellenfunktion Ψ) folgende Konsequenz hat:

$$\hat{S}(\hat{H}\Psi) = \hat{S}(E\Psi) \Rightarrow \hat{H}(\hat{S}\Psi) = E(\hat{S}\Psi) \quad (2.2)$$

Somit sind die Funktionen Ψ als auch $\hat{S}\Psi$ Eigenfunktionen mit dem Eigenwert E . Es folgt, dass die Eigenfunktionen des Moleküls bei Anwendung der Symmetrieeoperationen \hat{S} aus der zugehörigen Punktgruppe lediglich untereinander transformieren [50]. Damit bilden die Eigenfunktionen eine eigene Basis für die irreduzible Darstellung der Punktgruppe. Es folgt, dass jedes Molekülorbital als Eigenfunktion der dem System eigenen Schrödingergleichung durch die irreduzible Darstellung gekennzeichnet ist, nach der dieses Orbital bei Anwendung der jeweiligen Symmetrieeoperation transformiert.

Bezüglich der Edukte und Produkte einer pericyclischen Reaktion, kann man fordern, dass gemeinsame Symmetrieelemente auch während der gesamten Reaktion existieren, was den "Erhalt der Orbitalsymmetrie" zur Folge hat: *"besetzte Molekülorbitale des Eduktes gehen im Reaktionsverlauf nur in besetzte Molekülorbitale gleicher Symmetrie des Produktes über."*

Im Spezialfall des konrotatorischen Ringschlusses von Hexatrien ist das gemeinsame Symmetrieelement eine zweizählige Drehachse (C_2) und für den disrotatorischen Ringschluss eine Spiegelachse (σ) (siehe Abb. 2.9). Man kann nun die an der Reaktion

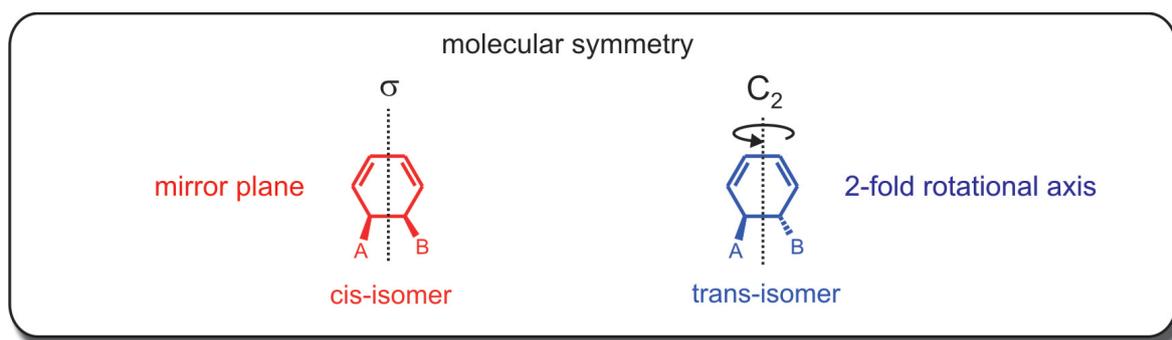


Abb. 2.9: Symmetrieelemente nach erfolgtem Ringschluss: nach konrotatorischem Ringschluss besitzt das trans-Isomer des Cyclohexadiens eine zweizählige Drehachse C_2 , nach disrotatorischem Ringschluss zeigt es eine Spiegelachse σ .

beteiligten Molekülorbitale bezüglich der erhaltenen Symmetrieeoperation klassifizieren. Mit s (für symmetrisch) wird das Orbital bezeichnet, wenn die Symmetrieeoperation

2.1 Diarylethene (DAE) als Photoschalter

das Orbital in sich selbst überführt; ändert sich hingegen das Vorzeichen der elektronischen Wellenfunktion, wird es mit a (für antisymmetrisch) bezeichnet. Man erhält aus der Konsequenz, dass nur Edukt- und Produktorbitale gleicher Symmetrie und ähnlicher Energie ineinander überführt werden können mit zusätzlich angestellten energetischen Überlegungen ein sogenanntes *Orbital-Korrelationsdiagramm*, aus dem abgelesen werden kann, welche Eduktorbitale in guter Näherung mit welchen Produktorbitalen korrelieren. Die Besetzung dieser Grenzorbitale mit den sechs an der Reaktion beteiligten Elektronen lässt sich in Form elektronischen Zuständen darstellen, wobei je nach Elektronen-Anordnung auf die verschiedenen Orbitale der Grundzustand als auch angeregte Zustände entstehen können. Die Gesamtsymmetrie dieser Konfigurationen ergibt sich aus der Multiplikation der irreduziblen Darstellungen der einzelnen Orbitale - man erhält somit ein *Zustands-Korrelationsdiagramm* (s.u.). Aus diesem lässt sich ablesen, wie die elektronischen Zustände von Edukt und Produkt miteinander korrelieren.

Zustands-Korrelationsdiagramme für disrotatorische und konrotatorische Zyklisierungsreaktionen

Um eine Aussage zu treffen, welche Arylgruppe als Substituent am geeignetsten erscheint, wurden von Irie et al. theoretische Studien (semiempirische MNDO³-Rechnungen) photochromer Reaktionen des 1,3,5-Hexatrien- und Cyclohexadientyps ausgeführt [51]. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Zustands-Korrelationsdiagramme für die (a) disrotatorische und (b) konrotatorische Ringschlussreaktion. Die durchgezogenen Linien

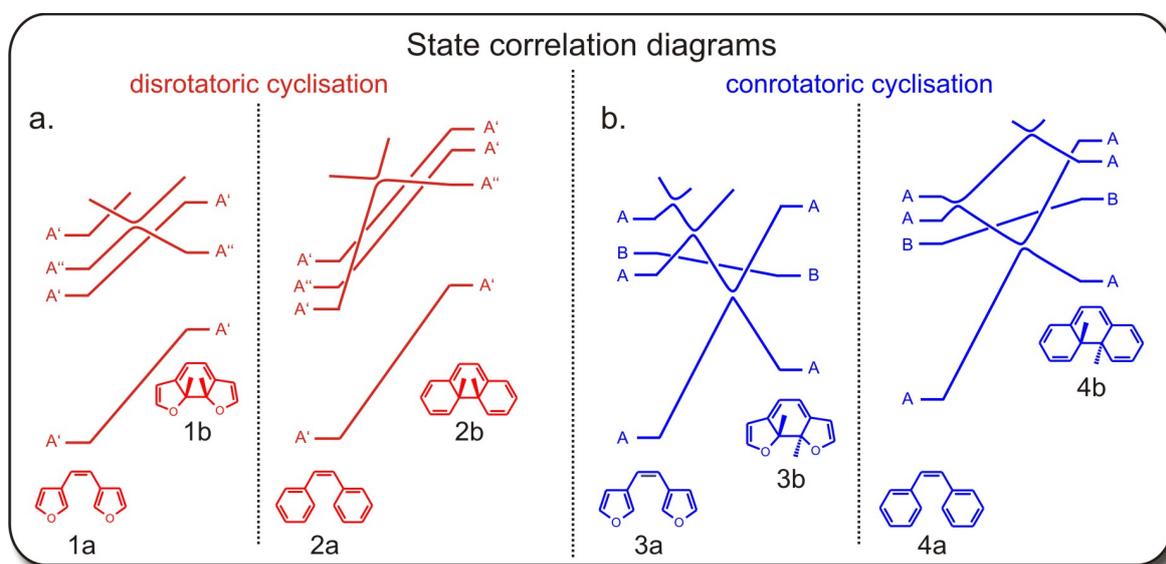


Abb. 2.10: a. Zustands-Korrelationsdiagramm für die disrotatorische Ringschlussreaktion. 1b und 2b sind die C-Isomere, in denen jeweils zwei Wasserstoff-Atome in Cis-Konfiguration zueinander stehen. b. Zustandskorrelationsdiagramm für die konrotatorische Ringschlussreaktion. 3b und 4b sind hier die C-Isomere, die sich durch Trans-Konfiguration Ihrer Wasserstoffatome an den neu verknüpften Kohlenstoffatomen auszeichnen. (Quelle: [40])

³Modified Neglect of Differential Overlap - ist eine semiempirische Methode für Berechnungen molekularer elektronischer Strukturen.

2 Grundlagen und Theorie

verbinden miteinander korrelierende Zustände, die zu derselben Symmetriegruppe gehören. Wie man in Abb. 2.10a sehen kann, gestattet im Prinzip die Orbitalsymmetrie die disrotatorische Zyklisierung im Grundzustand von 1a nach 1b und 2a nach 2b. Die Grundzustände von 1a und 1b bzw. 2a und 2b sind direkt miteinander verbunden, wobei keine energetische Barriere existiert. Da die relativen Grundzustandsenergien der Produkte 27.0 kcal/mol (1a/1b) und 41.8 kcal/mol (2a/2b) höher als die der Edukte [51] sind, verhindern einerseits diese großen Energiedifferenzen als auch die fehlende Energiebarriere die Grundzustands-Zyklisierung in beiden Fällen. Gebildete C-Isomere sind energetisch nicht stabilisiert.

Betrachtet man hingegen die Zustands-Korrelationsdiagramme für die konrotatorische Zyklisierung, so existiert eine große energetische Barriere im Grundzustand. Hingegen findet man keine große Energiebarriere für die Reaktion im S_1 -Zustand von 3a und im S_2 -Zustand von 4a (siehe Abb. 2.10b). Daraus folgt, dass die konrotatorische Ringschlussreaktion im photoangeregten Zustand erlaubt ist.

Vergleich der Stabilität der photogenerierten C-Isomere

Als nächstes wird die Stabilität der photogenerierten C-Isomere betrachtet. Die Grundzustandsenergien in Abb. 2.10b sowohl von 3b als auch von 4b zeigen, dass bei der Ringöffnung Energiebarrieren überwunden werden müssen. Die Höhen dieser Energiebarrieren hängen jedoch mit der Differenz der Grundzustandsenergie zusammen. Zu diesem Zweck wurden die Grundzustandsenergieunterschiede für Diarylethene mit den in Abb. 2.11 gezeigten Substituenten berechnet. Man erhält die in Tabelle 2.1 dargestellten Werte. Man sieht unmittelbar: ist die Energiedifferenz groß (wie im Beispiel von

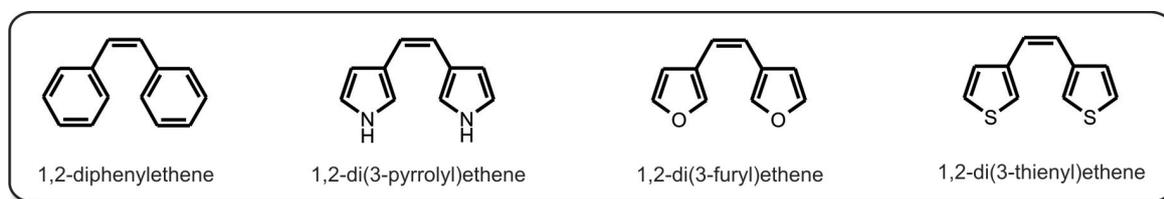


Abb. 2.11: Für diese vier Diarylethene wurden die relativen Grundzustandsenergieunterschiede berechnet.

ten Werte. Man sieht unmittelbar: ist die Energiedifferenz groß (wie im Beispiel von

Substanz	Disrotatorisch (kcal/mol)	Konrotatorisch (kcal/mol)
1,2-Diphenylethen	41.8	27.3
1,2-Di(3-pyrrolyl)ethen	32.3	15.5
1,2-Di(3-furyl)ethen	27.0	9.2
1,2-Di(3-thiophenyl)ethen	12.1	-3.3

Tab. 2.1: Relative Grundzustandsenergieunterschiede zwischen O- und C-Isomer. Die Differenz fällt mit zunehmender Größe des eingeführten Heteroatoms in der Richtung $C \rightarrow N \rightarrow O \rightarrow S$ (Quelle: [51]).

1,2-Diphenylethene), wird die Energiebarriere klein und die Ringöffnung findet unmittelbar statt. Ist die Energiedifferenz hingegen klein, wird die Reaktionsbarriere groß, wie

2.1 Diarylethene (DAE) als Photoschalter

am Beispiel von 1,2-Di(3-thiophenyl)ethen zu sehen ist. Eine Ringöffnung ist in diesem Fall nicht zu erwarten. Es lässt sich folgende Kernaussage festhalten:

- Die Energiebarriere, welche mit der Grundzustandsenergie­differenz zwischen O- und C-Isomer korreliert, kontrolliert die Stabilität des photogenerierten C-Isomers.

Die Frage ist nun, welche molekulare Eigenschaft für die Grundzustandsenergie­differenz zwischen O- und C-Isomer zuständig ist? Dazu kann man die Änderung der Aromatizität bzgl. des Ringschlusses bzw. der Ringöffnung untersuchen. Während des Ringschlusses geht die Aromatizität des an der Kohlenstoffdoppelbindung angeschlossenen Aromaten verloren. Die Energiedifferenz zwischen nicht-aromatischem System und Aromaten nennt man die aromatische Stabilisierungsenergie­differenz (bzw. einfach: aromatische Stabilisierungsenergie). Diese wurde für die vier Gruppen Phenyl, Pyrrolyl, Furyl und Thiophenyl berechnet (siehe Tab. 2.2) Man sieht, dass die aromatische Stabilisierungs-

Gruppe	Aromatische Stabilisierungsenergie (kcal/mol)
Phenyl	27.7
Pyrrolyl	13.8
Furyl	9.1
Thiophenyl	4.7

Tab. 2.2: Die aromatische Stabilisierungsenergie korreliert gut mit der Differenz der Grundzustandsenergie von O- und C-Isomer der betrachteten Diarylethene. Auch sie fällt mit zunehmender Größe des eingeführten Heteroatoms in der Richtung C→N→O→S (Quelle:[51]).

energie gut mit der Energiedifferenz der Grundzustände von O- und C-Isomer korreliert. Die höchste Energiedifferenz wurde für die Phenylgruppe und die niedrigste für die Thiophenyl-Gruppe berechnet. Somit ist die Aromatizität die Schlüsselfunktion, welche die Energiebarriere bzw. die thermische Stabilität des C-Isomers kontrolliert. Zusammenfassend lässt sich folgendes sagen:

- Die thermische Stabilität beider Isomere kann durch Einführung heterocyclischer Arylgruppen mit niedriger aromatischer Stabilisierungsenergie erreicht werden kann.

2.1.2 Vorstellung der untersuchten Systeme

Nachfolgend werden die in dieser Dissertation untersuchten Moleküle in der Reihenfolge vorgestellt, wie sie in den experimentellen Kapiteln 4 bis 7 beschrieben werden. Die Benennung der in Abb. 2.12 gezeigten Moleküle ist willkürlich (die Benennung wurde von den Synthetikern vorgenommen). Sämtliche Moleküle zeichnen sich durch Maleinsäureimid als strukturbildende Komponente aus (siehe Abb.1.3 bzgl. des Maleinsäureimids). Schaltverhalten substituierter Diarylethene mit Maleinsäureimid als Rückgrat wurden bisher nicht in der Literatur behandelt.

Die in Abb. 2.12a gezeigten Diarylethene C03 und C04 unterscheiden sich voneinander durch die N-ständigen Substituenten Methyl (C04) und Toly (C03). Ansonsten befinden sich an der zentralen Doppelbindung des Maleinsäureimids Thiophenylsubstituenten, die

2 Grundlagen und Theorie

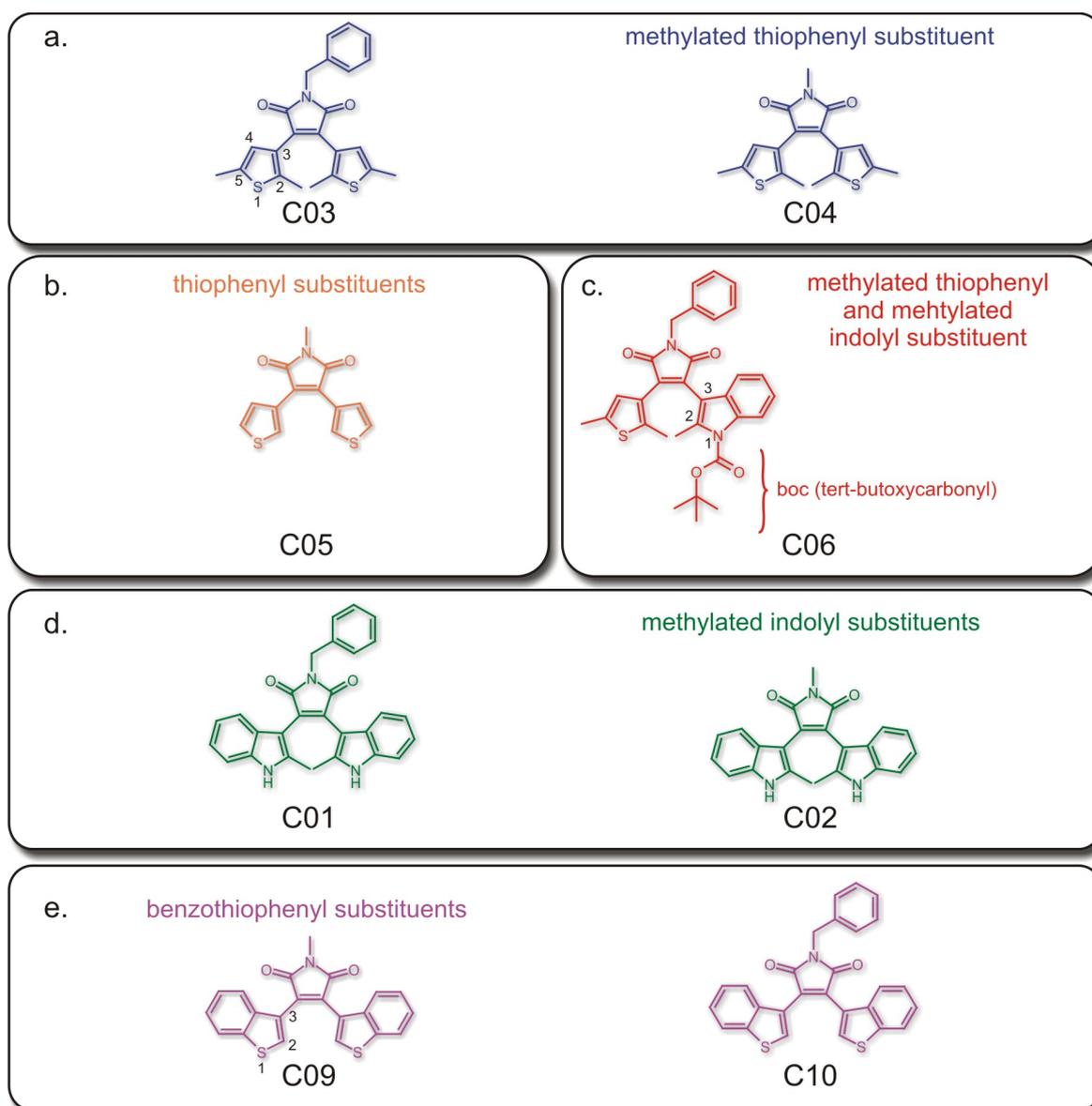


Abb. 2.12: Darstellung aller in dieser Arbeit untersuchten Systeme in der Reihenfolge, wie sie in den experimentellen Kapiteln besprochen werden. Alle Moleküle besitzen Maleinsäureimid als zentrale Komponente. **a.** In C03 und C04 ist das Maleinsäureimid von methylierten Thiophenylgruppen substituiert. Sie unterscheiden sich durch den N-ständigen Substituenten Methyl (C03) oder Toly (C04). **b.** C05 weist N-ständig eine Methylgruppe und unmethylierte Thiophenylsubstituenten auf. **c.** C06 ist als einziges Molekül unsymmetrisch einerseits von einer methylierten Thiophenylgruppe und andererseits von einer methylierten Indolylgruppe substituiert. Diese weist eine N-ständige boc-Schutzgruppe auf (siehe Kap. 6). **d.** C01 und C02 unterscheiden sich wiederum durch den N-ständigen Substituenten Methyl (C02) oder Toly (C01) und besitzen beide methylierte Indolylgruppen als Substituenten. **e.** Die Moleküle C09 und C10 sind an der zentralen Doppelbindung des Maleinsäureimids durch Benzothiophenylgruppen substituiert und unterscheiden sich ebenfalls voneinander durch die N-ständige Methyl- (C09) bzw. Toly (C10)substitution.

2.1 Diarylethene (DAE) als Photoschalter

in Position 2 und 5 methyliert sind (siehe C03 in Abb. 2.12a zwecks Beschreibung der Kohlenstoffpositionen im Thiophenylring).

In Abb. 2.12b ist das Diarylethen C05 gezeigt. Dieses ist N-ständig methyliert und besitzt ansonsten unmethylierte Thiophenylsubstituenten an der zentralen Maleinsäureimid-Doppelbindung. Betrachtet man das Schaltverhalten von C03, C04 und C05 ist man in der Lage, ein detailliertes Bild des Reaktionsmechanismus zu erhalten und Aussagen über den Einfluss einerseits der Methylsubstituenten am Thiophenylring und andererseits der N-Substituenten im Maleinsäureimid zu tätigen. Ausgehend von reinen

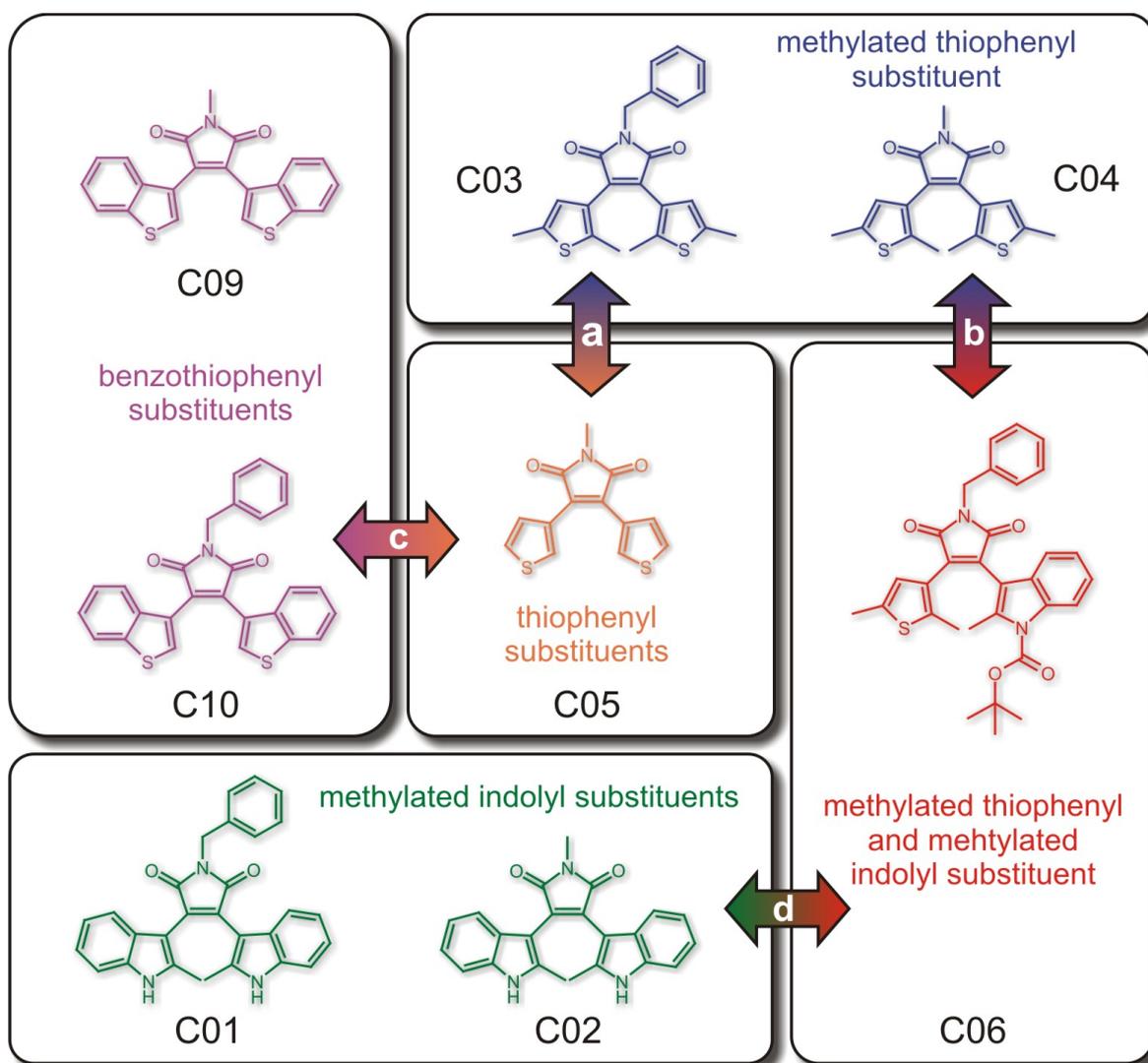


Abb. 2.13: Vergleichsmöglichkeiten der untersuchten Systeme. **a.** C03 und C04 lassen sich gut mit C05 vergleichen (Kap. 4). **b.** Im Anschluss kann der Einfluss der Indolylsubstitution auf das Schaltverhalten durch Vergleich zwischen C06 und C03 / C04 herausgestellt werden (Kap. 6). **c.** Schließlich kann der Einfluss einer kompletten Benzothiophenylsubstitution durch Vergleich zwischen C01 / C02 und C05 (Kap. 7) und **d.** der Einfluss einer kompletten Indolylsubstitution durch den Vergleich zwischen C09 / C10 und C06 betrachtet werden.

2 Grundlagen und Theorie

Thiophenylsubstituierten Maleinsäureimiden wird in C06 (Abb. 2.12c) einer der Thiophenylsubstituenten durch eine in 2-Position methylierte Indolylgruppe ersetzt. Man erhält somit einen "unsymmetrisch" substituiertes Diarylethen. Zusätzlich ist die Indolylgruppe N-ständig mit einer tert-Butoxycarbonyl-Schutzgruppe (boc) verbunden. Eine Schutzgruppe ist häufig ein organischer Rest, mit dem üblicherweise eine funktionelle Gruppe vorübergehend vor dem Angriff von Oxidationsmitteln und anderen Reagenzien geschützt werden kann. Die Reaktion findet so nur an den gewünschten (ungeschützten) Stellen statt.

Die Amino-Gruppe im Indolylsubstituenten kann durch diese tert-Butoxycarbonyl-Gruppe blockiert werden. Die Knüpfung einer neuen Bindung ist dann nur noch an anderer Stelle möglich. Nach erfolgter Reaktion kann die Boc-Schutzgruppe leicht wieder abgespalten werden. Im Falle von C06 eignet sich die Schutzgruppe aufgrund des Einflusses der Carbonylfunktion, um den Wirkung elektronenziehender Substituenten auf die Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktion zu untersuchen. Schließlich kann festgestellt werden, welchen Einfluss ein aromatisches System wie Indol im Vergleich zu Thiophen auf den Photozyklus der Diarylethene hat. Zu diesem Zweck kann zwischen C03, C04 und C06 verglichen werden.

Zwei weitere zu untersuchende Moleküle C01 und C02 unterscheiden sich wiederum in dem Substituenten am Stickstoff (Methyl oder Toly - Abb. 2.12d). Zusätzlich ist die Maleinsäureimidgruppe beider Moleküle rein Indolylsubstituiert. Beide Substituenten weisen Methylierungen in 2-Position auf. Anhand dieser Verbindungen kann ein Vergleich zum photochromen Verhalten von C06 vorgenommen werden. Weiterhin lässt sich klären, welche Auswirkungen der Wechsel von einem Indolylsubstituenten (C06) zu zwei Indolylsubstituenten (C01 und C02) auf das Schaltverhalten der Diarylethene hat.

Als letzte Moleküle sind in Abb. 2.12d Benzothiophenyl-substituierte Maleinsäureimide dargestellt. Da diese keine Methylgruppen am Substituenten aufweisen, kann der Einfluss des ankondensierten Benzolrings an die Thiophenylgruppe und die Konsequenzen für das photochrome Verhalten untersucht werden.

Es ergeben sich aus den acht vorgestellten Molekülen diverse Vergleichsmöglichkeiten, die in Abb. 2.13 dargestellt sind.

2.2 Zeitskalen und Untersuchungsmethoden

Folgende spektroskopische Techniken fanden zur experimentellen Charakterisierung der Diarylethene Verwendung:

- Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie wurden zur Vorcharakterisierung der Moleküle eingesetzt.
- Mittels transientser Absorptionsspektroskopie mit einer Zeitaufösung im Bereich von 100 fs wurde der kinetische Verlauf bzw. der Reaktionsmechanismus der Isomerisierung (Ringschluss bzw. Ringöffnung) der Diarylethene detailliert untersucht.
- Mit Hilfe einer neu aufgebauten Apparatur (Laser-LED-Spektrometer), die sich an die klassische Laser-Flash-Photolyse anlehnt, wurde der messbare Zeitbereich

molekularer Kinetik auf den Bereich von Nano- bis Millisekunden ausgedehnt und unterstützend herbeigezogen.

Diese Methoden werden nachfolgend erläutert. Der experimentelle Aufbau findet sich im Detail in Kapitel 3.

2.2.1 Stationäre Spektroskopie

Absorptions- und Emissionsspektren wurden aufgenommen, um sowohl Positionen und spektrale Charakteristika der jeweiligen Absorptions- bzw. Emissionsbanden zu bestimmen, als auch exakte Konzentrationseinstellungen der Proben vorzunehmen. Weiterhin wurden die beiden Methoden zur Bestimmung der Reaktionsquantenausbeute Φ_{PC} als auch der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl} verwendet.

Absorptionsspektroskopie

Wechselwirken Moleküle im Grundzustand S_0 mit elektromagnetischer Strahlung, kommt es zur Absorption dieser Strahlung. Allerdings erfolgt eine Absorption nur dann, wenn die Strahlungsfrequenz ν mit einer Resonanzfrequenz des Moleküls übereinstimmt. In diesem Fall bewirkt die Absorption den Übergang in höher liegende Zustände S_N der Moleküle. Die verschiedenen elektronischen Molekülzustände zeigen im Gegensatz zu den Atomen durch überlagerte Schwingungs- und Rotationsniveaus strukturelose Absorptionsbanden, wobei deren Form und Breite durch die Lebensdauern der betreffenden Energieniveaus sowie durch die Wechselwirkungsprozesse der betrachteten Moleküle mit ihrer Umgebung - hier: dem Lösungsmittel - bestimmt werden. Konventionelle Verfahren der Absorptionsspektroskopie beruhen ausnahmslos auf der linearen Absorption, da die geringe spektrale Intensität der verfügbaren konventionellen Lichtquellen merkliche Änderungen der Besetzungsverhältnisse der zu vermessenen Niveaus ausschließt. Die Messungen werden dabei vorwiegend als Transmissionsmessungen ausgeführt, d.h. es wird die Intensität I des Meßstrahles nach Durchlaufen der Absorptionsküvette der Länge d registriert und mit der Eingangsintensität I_0 verglichen. Der negative dekadische Logarithmus der Transmission T wird als Absorption⁴ $A(\lambda)$ bezeichnet, wobei folgender Zusammenhang gilt:

$$A(\lambda) = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (2.3)$$

Dieses sogenannte Lambert-Beer'sche Gesetz [52] ist eine Vereinigung des Bouguer-Lambert'schen Gesetzes [53] über die Schwächung der Strahlungsintensität mit der Weglänge beim Durchgang durch eine absorbierende Substanz mit dem Beer'schen Gesetz über den Zusammenhang der Intensitätsschwächung mit der Konzentration der absorbierenden Substanz. Somit ist die ermittelte Absorption der Probe vom Extinktionskoeffizienten $\epsilon(\lambda)$ ($[\epsilon] = l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), der Konzentration c und der Schichtdicke d der Lösung abhängig.

⁴In der Optik sind hierfür viele andere Begriffe ebenfalls geläufig: man spricht auch von Extinktion (E), optischer Dichte (OD), Absorbanz (ebenfalls A) oder Absorptivität (auch A).

2 Grundlagen und Theorie

Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle zeigen ausgeprägte Absorption im ultravioletten (UV) und sichtbaren (VIS, engl.: visible) Spektralbereich (daher: UV/VIS-Spektroskopie). Es wurde die stationäre UV/VIS-Spektroskopie eingesetzt, um einerseits eine Vorcharakterisierung der untersuchten Diarylethene (Position der Absorptionsbanden, etc.) vorzunehmen, als auch Reaktionsspektren (umgangssprachlich: "Schalt-spektren") aufzuzeichnen und daraus Reaktionsquantenausbeuten zu errechnen (siehe Kap. 3.5).

Fluoreszenzspektroskopie

Hat man Moleküle über Lichtabsorption aus ihrem Grundzustand S_0 in einen elektronisch angeregten Zustand S_N überführt, kann die Rückkehr zu S_0 von S_1 und selten von höheren Singulettzuständen S_N aus durch Emission von Strahlung, genannt Fluoreszenz (Fl), oder durch strahlungslose Desaktivierung (engl.: internal conversion, (IC)) erfolgen. Strahlungslose Spin-Umkehrprozesse (Interkombination, engl.: intersystem crossing (ISC)) führen zu Triplettzuständen T, die entgegen dem Spin-Verbot durch Strahlungsemission, genannt Phosphoreszenz, oder durch erneutes ISC nach S_0 zurückkehren können.

Fluoreszenz gibt neben der Bandeninformation der Absorptionsspektroskopie weitere wichtige Informationen über die untersuchten Moleküle. Eine wichtige Größe, die über Fluoreszenzspektren zugänglich ist, ist die natürliche Strahlungslebensdauer τ_0 eines angeregten Zustands. Es wird hierbei angenommen, dass die Rückkehr in den Grundzustand S_0 nur durch spontane Emission mit der Rate k_0 erfolgen kann. Für die Rate bzw. die Strahlungslebensdauer wurde 1962 von Strickler und Berg eine Gleichung vorgeschlagen [54], über die die beiden Größen k_0 bzw. τ_0 abgeschätzt werden können⁵:

$$k_0 = \left(\frac{1}{\tau_0} \right) = 2.88 \cdot 10^{-9} n^2 \langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle^{-1} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d(\ln \tilde{\nu}) \quad (2.4)$$

Hierbei ist n der Brechungsindex der Probe und $\epsilon(\tilde{\nu})$ der molare Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit der Frequenz in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$. Die Größe $\langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle^{-1}$ kann aus dem aufgezeichneten Fluoreszenzspektrum gemäß

$$\langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle^{-1} = \frac{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int \tilde{\nu}^{-3} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \quad (2.5)$$

erhalten werden. Hier ist $\tilde{\nu}$ die Frequenz in Wellenzahlen und $I(\tilde{\nu})$ die spektrale Photonzahldichte. Aufgrund der oben erwähnten Konkurrenzprozesse (IC, ISC) verkürzt sich die tatsächliche S_1 -Lebensdauer gegenüber der natürlichen Strahlungslebensdauer τ_0 , da der angeregte Zustand durch die Summe aller Raten entvölkert wird.

Über die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl} ist nun eine experimentelle Bestimmung von τ möglich. Dabei entspricht die Fluoreszenzquantenausbeute dem Verhältnis von eingestrahlt zu emittierten Photonen und hängt wie folgt von den Ratenkonstanten

⁵Strickler und Berg wiesen darauf hin, dass nur Atome scharfe Absorptionslinien besitzen, ihre Gleichung also nur unter der Annahme gilt, dass Absorption und Emission bei gleicher Wellenlänge erfolgen. Das erfordert unter anderen, dass sich keine großen Konfigurationsänderungen des Moleküls (z.B. durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel) im angeregten Zustand ereignen.

der verschiedenen Prozesse ab

$$\Phi_{Fl} = \frac{k_0}{(k_0 + \sum k_i)} = \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right). \quad (2.6)$$

Falls das Molekül nach Photoanregung zusätzlich eine chemische Reaktion (z.B. Ringschluss im Fall der Diarylethene) ausführen kann, kann über das Verhältnis von gebildeten Produktmolekülen zu eingestrahlenen Photonen die Reaktionsquantenausbeute Φ_{PC} berechnet werden.

$$\Phi_{PC} = \frac{k_{PC}}{(k_0 + \sum k_i) + k_{PC}} \quad (2.7)$$

Über die strahlende Rate k_0 , die Summe aller Raten der photophysikalischen Prozesse $\sum k_i$ und die Rate der photochemischen Reaktion k_{PC} wird der angeregte Zustand entvölkert.

Man sieht, dass über Absorptions- und Emissionsspektren, Reaktions- und Fluoreszenzquantenausbeuten unbekannte Moleküle einfach und schnell relativ genau einer Vorcharakterisierung unterzogen werden können. Diese Standardtechniken reichen jedoch nicht aus, um die teils komplexen kinetischen Abläufe eines photochemischen Prozesses aufzuklären. Es ist daher notwendig, hochpräzise zeitaufgelöste Methoden wie die transiente Absorptionsspektroskopie heranzuziehen, um photoinduzierte Prozesse in exakterer Weise zu untersuchen.

2.2.2 Zeitaufgelöste fs-Spektroskopie

Die Aufklärung grundlegender Prozesse der Natur ist zentrales Interesse der modernen Forschung. Sollen Prozesse im Detail untersucht und ihr kinetischer Verlauf beschrieben werden, ist es sinnvoll den zeitlichen Verlauf eines solchen Prozesses mit hoher Präzision zu verfolgen. Je höher die Zeitaufösung des angewandten Experiments, desto exakter kann der jeweilige Prozess beobachtet werden.

Will man Prozesse in den Fachbereichen der Chemie oder Biologie untersuchen (z.B. Proteinfaltung, DNA-Replikation, Bindungsbrüche, Bindungsbildung, Isomerisierungen oder Molekülschwingungen), findet man völlig unterschiedliche Zeitskalen, auf denen die verschiedenen Prozesse ablaufen. Der Zeitbereich überstreicht hierbei einige Femtosekunden bis hin zu mehreren Stunden oder gar Tagen. Gerade die ultraschnellen Prozesse wie Bindungsbildungen bzw. -brüche, die innerhalb des Femtosekundenregimes stattfinden können, erfordern somit ultraschnelle Methoden der experimentellen Beobachtung. Die angewandten Methoden basieren daher rein auf optischen Verfahren.

Eine Möglichkeit, Molekülreaktionen zu beobachten, ist die Methode der transienten Absorptionsspektroskopie [55–58]. Die Probe, bestehend aus einer Lösung der zu untersuchenden Molekülen, wird dabei von einem Lichtpuls belichtet. Das Molekül wird dadurch photochemisch in eine andere Molekülspesies umwandelt: die sogenannten "Photoprodukte". Moderne Lasersysteme sind heutzutage in der Lage, Lichtpulse mit der Dauer weniger Femtosekunden zu erzeugen. Diese Laserpulse sind für die Aufklärung

2 Grundlagen und Theorie

der ultraschnellen Moleküldynamiken bestens geeignet. Startet man eine Reaktion in der Probe mit dem initialen Laserpuls, so ist die Zeitauflösung des Experiments eng mit der Dauer des Laserimpulses verknüpft. Prozesse, die schnell im Vergleich zum Belichtungsvorgang ablaufen, können nicht aufgelöst werden. Je kürzer daher der Belichtungsvorgang, desto einfacher wird es sein, schnelle Vorgänge zu untersuchen. Es ist somit offensichtlich, dass die einzigartige Eigenschaft ultrakurzer Laserpulse - ihre ultrakurze Pulsdauer - sie ideal für die initiale "Anregung" der Probe geeignet erscheinen lässt. Nach Belichtung der Probe und der damit erfolgten Auslösung der Reaktion, muss die Entwicklung der Probe als Funktion der Zeit beobachtet werden. Feinskalige Analysemechanismen erfordern Detektionsmethoden mit möglichst kurzen Antwortzeiten (response-time), um den geringstmöglichen Informationsverlust zu garantieren. Auch hier bieten sich ultrakurze Laserpulse an, um die Forderung nach kurzen Antwortzeiten zu erfüllen.

Die transiente Absorptionsspektroskopie selbst gehört zu der experimentellen Klasse der "Anrege-Abfrage-Methoden", bei der die Absorption als Beobachtungsgröße gewählt wird. Für diese Methode werden mindestens zwei (ultrakurze) Lichtimpulse benötigt. In Abb. 2.14 ist schematisch der Ablauf einer transienten absorptionsspektroskopischen Messung dargestellt. Der erste Puls, der Anregungs-Puls (engl.: pump-pulse), belichtet die Probe zum Zeitpunkt $t = 0$ (dem sogenannten "Zeitnullpunkt") und startet somit die zu untersuchende Reaktion. Über diesen wird innerhalb weniger Femtosekunden ein angeregter elektronischer Zustand (S_N mit $N = 1, 2, 3, \dots$) populiert, was Änderungen der spektroskopischen Eigenschaften der Probe zur Folge hat, die sich im Absorptionsspektrum niederschlagen (neue Banden erscheinen, bzw. Banden verschwinden, etc.). Eine spektrale Analyse der Änderungen (z.B. neue elektronische Übergänge, etc.) gibt Informationen über die neuen elektronischen Zustände (z.B. photochemische Produkte), die durch den Anregepuls erzeugt wurden. Hingegen erlauben zeitliche Analysen, die Dynamik der Transformation (z.B. Reaktionsraten) aufzuklären. Zu diesem Zweck wird zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ ein Abfragepuls in die Probe eingestrahlt, der die Absorptionseigenschaften zu diesem definierten Zeitpunkt registriert. Dazu werden beide Pulse am Probenort räumlich überlagert. Über einen Detektor registriert man die Absorptionsänderungen der Probe in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit. Die Aufnahme von Zeitverläufen erfolgt über wiederholte Einzelmessungen an stets neuer Probe und geänderten Verzögerungszeiten Δt . Die Auswertung erfolgt schließlich an einem Computer (detaillierte Beschreibung in Kap. 3).

Entstehung des Messsignals

Im Folgenden wird die Entstehung des Messsignals beschrieben. Nachdem der Anregepuls eine Besetzung höherer elektronischer Zustände ($i = 1, 2, 3, \dots$) und die Bildung von Photoprodukten ausgelöst hat, wird gleichzeitig der Grundzustand ($i = 0$) entvölkert. Die gemessene Transmission T ist abhängig von der Detektionswellenlänge λ_{Pr} , der Schichtdicke d , den molekularen Absorptionsquerschnitten $\sigma_i(\lambda_{Pr})$ (welche wieder abhängig von der Detektionswellenlänge sind), der Verzögerungszeit t_D zwischen Anrege- und Abfragepuls (einstellbar über die Verzögerungsstrecke - siehe Kap. 3.3) und der

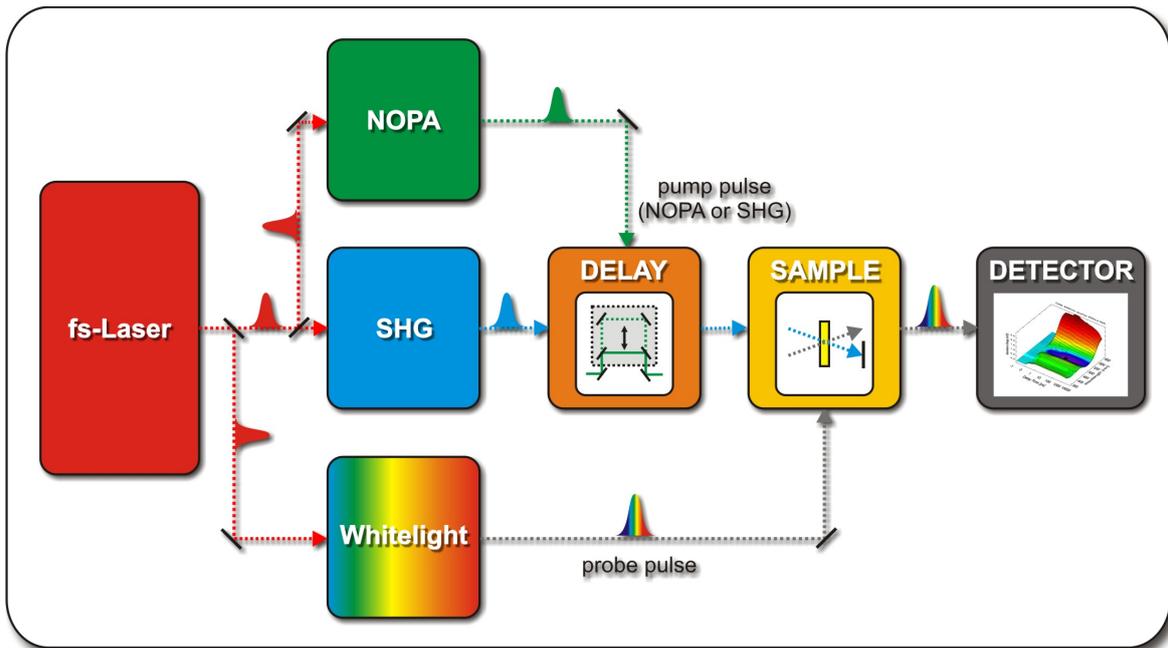


Abb. 2.14: Schematische Darstellung des Ablaufs einer transienten, absorptionsspektroskopischen Messung. Über einen Laser (fs-LASER) werden kurze Lichtpulse generiert, die nachfolgend durch Methoden der Frequenzkonversion (SHG bzw. NOPA) auf die Absorption des zu untersuchenden Moleküls angepasst werden. Die Anrege-Pulse können zum Abfrage-Puls über eine Verzögerungsstrecke (DELAY) zeitlich versetzt werden und überführen das Molekül am Ort der Probe (SAMPLE) in einen angeregten Zustand. Sie induzieren somit Absorptionsänderungen, die von einem kreuzenden Abfrage-Puls zu verschiedenen Verzögerungszeiten über eine Detektionseinheit (DETECTOR) registriert werden. Es ist somit möglich, über transiente Absorptionsspektroskopie den zeitlichen Verlauf der Absorptionsmessungen nach Photoanregung bei vorgegebener Wellenlänge zu verfolgen.

Besetzungszahldichte $N_i(t_D)$. Es ergibt sich somit folgender Zusammenhang

$$T(\lambda_{Pr}, t_D) = \exp \left(- \sum_{i \geq 0} d \cdot N_i(t_D) \cdot \sigma_i(\lambda_{Pr}) \right) \quad (2.8)$$

Wie oben beschrieben, ist die Absorption A bzw. die Absorptionsänderung die in diesem Experiment interessierende Größe. Diese hängt mit der Transmission von Glg. 2.8 wie folgt zusammen

$$T(\lambda_{Pr}, t_D) = 10^{-A(\lambda_{Pr}, t_D)} \quad (2.9)$$

Durch Umrechnung erhält man über

$$A(\lambda_{Pr}, t_D) = -\log(T(\lambda_{Pr}, t_D)) \quad (2.10)$$

die interessierende Absorptionsänderung ΔA gemäß

$$\Delta A(\lambda_{Pr}, t_D) = \frac{1}{\ln 10} \left(\sum_{i \geq 0} d \cdot (N_i(t_D) - N_i(t_D = -\infty)) \cdot \sigma_i(\lambda_{Pr}) \right). \quad (2.11)$$

2 Grundlagen und Theorie

Waren die elektronisch angeregten Zustände ($i = 1, 2, 3, \dots$) vor der Photoanregung nicht besetzt, so gilt für die Änderung der Besetzungszahldichten, dass diese gleich der absoluten Besetzungszahldichte ist

$$\Delta N_i(t_D) = N_i(t_D) \quad (2.12)$$

woraus sich für die Besetzungszahldichte des Grundzustandes folgender Zusammenhang ergibt

$$\Delta N_0(t_D) = - \sum_{i>0} N_i(t_D). \quad (2.13)$$

Kombiniert man nun Glg. 2.11 mit Glg. 2.13 erhält man die Absorptionsänderung, die experimentell beobachtbar ist

$$\Delta A(\lambda_{Pr}, t_D) = \frac{1}{\ln 10} \left(\sum_{i>0} d \cdot N_i(t_D) \cdot (\sigma_i(\lambda_{Pr}) - \sigma_0(\lambda_{Pr})) \right). \quad (2.14)$$

Somit bestimmen also die Besetzungszahldichten und Absorptionsquerschnittsdifferenzen aller Intermediate und Photoprodukte ($i > 0$) relativ zum Grundzustand das Messsignal $\Delta A(\lambda_{Pr}, t_D)$. Dieses Signal wird bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten zwischen Anrege- und Abfragepuls aufgezeichnet. Durch Verwendung eines spektral schmalbandigen Anregepulses ist es möglich, definierte Zustände eines Moleküls zu populieren. Der zweite Puls fragt die zeitliche Veränderung des populierte Zustandes ab. Da man über einen möglichst breiten Spektralbereich Informationen zu dem Molekül erlangen will, sollte dieser zweite Puls entsprechend spektral sehr breitbandig aber wenig intensiv sein. Da man die Absorptionsänderungen für feste Verzögerungszeiten über einen großen Spektralbereich aufzeichnet, erhält man das dieser Verzögerungszeit entsprechende "transiente Spektrum" der Absorptionsänderung. Fügt man sämtliche so aufgenommenen Spektren bzgl. der Verzögerungszeit aneinander, so erhält man eine Gesamtdarstellung der Absorptionsänderung in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit und der Wellenlänge (siehe Beispiel in Abb. 2.15).

Signalbeiträge einer transienten Absorptionsmessung

Die Signale, die in einer transienten Absorptionsmessung zu erwarten sind, sind laut Glg. 2.14 "Absorptionsänderungen". Das bedeutet, dass im Fall eines positiven bzw. negativen Signalbeitrages die Probe zur ausgewählten Verzögerungszeit mehr bzw. weniger absorbiert als der zugehörige Grundzustand. Mögliche Effekte, die das Aussehen eines transienten Absorptionsspektrums beeinflussen, sind Ausbleichen des Grundzustandes (GSB, engl.: ground state bleach), stimulierte Emission (SE, engl.: stimulated emission) und Absorption des angeregten Zustandes (ESA, engl.: excited state absorption). Wie kommen die hier genannten Signalbeiträge (GSB, SE, etc.) zustande und wie äußern sie sich im transienten Absorptionsspektrum?

Nach Bestrahlung der Moleküle durch den Anregepuls, wird der angeregte Zustand populiert. Die angeregten Moleküle besitzen eine dem Grundzustand verschiedene Absorption. Das Fehlen der Grundzustandsabsorption wird als "Ausbleichen des Grundzustandes" (GSB) bezeichnet und zeigt sich als negatives Signal im Spektrum (bildlich gesprochen: weniger Absorption durch Moleküle im Grundzustand \rightarrow mehr Licht auf

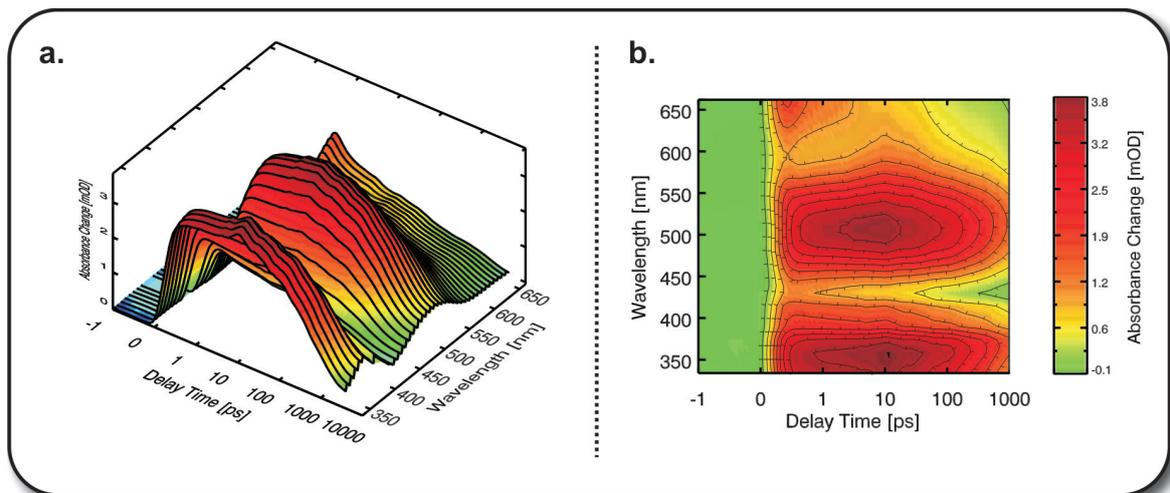


Abb. 2.15: Hier werden exemplarisch zwei Darstellungsmöglichkeiten transientser Absorptionsmessungen gezeigt. Aufgetragen ist jeweils derselbe Datensatz mit zwei unterschiedlichen grafischen Methoden. Die Zeitachse wird anfangs in beiden Graphen im Zeitbereich von -1 ps bis 1 ps linear und anschließend logarithmisch gezeigt. **a.** Hier sind die Absorptionsänderungen in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfragelicht in Form einer dreidimensionalen Darstellung (3D-Plot) gezeigt. **b.** Hier wird ein Contour-Graph verwendet, um die Absorptionsänderungen in Abhängigkeit von Verzögerungszeit und Wellenlänge zu zeigen. Die Absorptionsänderungen ist über eine Farbskala (rechts) kodiert.

dem Detektor). Ein weiterer Effekt wird durch den spektral breitbandigen Abfrage-Puls ausgelöst. Dieser erzeugt eine dem Fluoreszenzspektrum ähnliche stimulierte Emission (bildlich gesprochen: SE \rightarrow ebenfalls mehr Licht auf dem Detektor). Die Annahme, dass das Spektrum der stimulierten Emission und der Fluoreszenz identisch wären, trifft in der Regel nicht zu. In einfachen Fällen kann das Spektrum der stimulierten Emission aus dem Fluoreszenzspektrum über Korrektur desselben mit dem Faktor $8\pi h\nu^3 \cdot c^{-3}$ berechnet werden.

Die stimulierte Emission stammt von Molekülen, die sich im angeregten Zustand befinden. Diese zeigen auch ein ihnen charakteristisches Absorptionsspektrum (ESA). Sowohl die ESA als auch entstehende Photoprodukte schlagen sich im Absorptionsspektrum aufgrund ihrer typischen Absorptionsbanden als positive Absorptionsänderung nieder.

Schließlich muss noch berücksichtigt werden, dass über die Erzeugung von Produktmolekülen zwangsweise Eduktmoleküle verschwinden. Dies bewirkt nach Ablauf der Photoreaktion eine zeitlich konstante Änderung (Offset) des Absorptionsspektrums.

Sämtliche geschilderten Signalbeiträge beeinflussen das Erscheinungsbild der transienten Spektren. Manchmal ist es durchaus möglich, die Signalbeiträge eindeutig zuzuordnen, häufig hingegen überlappen diese so stark, dass eine Analyse nicht mehr möglich ist oder nur einzelne Beiträge identifiziert werden können [30].

2.2.3 Zeitaufgelöste ns-Spektroskopie

Der maximal mögliche Zeitbereich, innerhalb dessen die Messung transienter Absorption mit einem fs-Breitband-Anrege-Abfrage-Spektrometer möglich ist, wird durch die einstellbare Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragelicht und die Divergenz der Lichtimpulse beschränkt. An dem hier verwendeten Spektrometer (siehe Abschn. 3.3) können molekulare Kinetiken in einem Zeibereich bis 3.5 ns beobachtet werden. Um das Zeitfenster bzgl. der Messung transienter Absorption auf die Nano- bis Mikrosekunden-Zeitskala auszuweiten, kann auf die bereits vielfach bewährte Methode der Flash-Photolyse-Spektroskopie zurückgegriffen werden [59]. Hier wird die Zeitauflösung wesentlich durch die Detektionselektronik bzw. durch die Synchronisation von Anrege- und Abfragelicht beschränkt (typischerweise im ns-Bereich). Der Name der Methode deutet bereits darauf hin, welche Lichtquelle Verwendung fand - entwickelt in der Mitte des 20. Jahrhunderts kamen hauptsächlich Blitzlampen als Anregelichtquelle zum Einsatz und beschränkten somit die mögliche Zeitauflösung des Experiments auf die Beobachtung der μ s-Zeitskala [59, 60]. Durch die Entwicklung des Lasers konnte dieser als alternative Anregelichtquelle eingesetzt werden (z.B. Excimer-Laser oder Nd:YAG-Laser - hier in dieser Arbeit die dritte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers) [61–63]. Als Abfragelicht werden heute üblicherweise Xenon-Bogenlampen eingesetzt, wobei sowohl kontinuierlicher als auch gepulster Betrieb zum Einsatz kommt. Die Lampen die zur Zeit in kommerziell erhältlichen Systemen zum Einsatz kommen, haben eine elektrische Leistung von 450 W und ermöglichen eine Beobachtung der molekularen Kinetik in einem spektralen Bereich, der sich vom UV bis zum Nahinfraroten erstreckt. Ein typischer Aufbau besteht somit aus einem Laser zur Anregung, einer Xe-Bogenlampe als Abfrage, einem Gitterspektrometer als wellenlängenselektivem Element, einem Photomultiplier und damit verbundenem Oszilloskop und schließlich einem PC als Datenerfassungsgerät, welcher ebenfalls die Auswertung der Daten erlaubt.

Ein erster Nachteil dieser Konstruktionsweise sind die Xe-Bogenlampen, die als Höchstdruck-Gasentladungslampen in einem speziellen explosionsgeschützten Gehäuse untergebracht werden müssen und aufgrund der Aufnahmeleistung mehrerer 100 W zudem ein spezielles Kühlsystem erfordern. Die abgestrahlte Energie der Lampe ist zudem so hoch (500 - 1000 mJ), dass es zu einer sehr hohen Belastung der zu untersuchenden Probe bereits während eines Einzelschuss-Experimentes (ein Anregelichtpuls und ein Abfragelichtpuls) kommt.

Ein weiterer Nachteil der oben geschilderten Flash-Photolyse-Aufbauten stellt die Wellenlängenselektion mittels Gitterspektrometer dar. Sowohl durch die verlustreiche Reflektivität der Spiegel und des Gitters als auch durch Ein- und Austrittsspalte bedingt, können Verluste bis zu 90 % an Abfragelicht verzeichnet werden.

In dieser Arbeit wurde ein alternativer Ansatz verfolgt, um transiente Absorptionsspektroskopie mit einfachen Mitteln im Nano- bis Millisekundenbereich zu betreiben. Zu diesem Zweck wurde in Anlehnung an die Veröffentlichung von Schmidhammer et al. [64] ein kompaktes Spektrometer aufgebaut und im Vergleich zu der in der Publikation beschriebenen Aufbauweise weiterentwickelt. Statt einer konisch zulaufenden Faser (tapered fiber) kamen kommerziell erhältliche Kameraobjektive zum Einsatz [65].

Gepulste Hochleistungs-LEDs⁶ ersetzen als Abfragelichtquelle die herkömmlichen Xe-Hochdrucklampen. Die Vorteile dieser neuartigen Lichtquellen sind einerseits ihre hohe Stabilität und Regelbarkeit der Abstrahlungsleistung und andererseits ihre schmale spektrale Bandbreite. Die Verwendung eines Spektrometers zur Wellenlängenselektion kann somit oft entfallen. Zusätzlich wird die Probenbelastung stark reduziert, was einen weiteren Vorteil darstellt.

Ausführliche Details zum experimentellen Aufbau des sogenannten "Laser-LED-Spektrometers" mit der Erläuterung der Funktionsweise und der Darstellung erster Funktionstests finden sich in Kap. 3.4.

⁶LED: **L**ight **E**mitting **D**iode - Licht emittierende Diode

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendeten experimentellen Methoden erläutert. Zu Beginn werden die verwendeten Lasersysteme dargestellt. Es wird weiterhin auf die Erzeugung von fs-Pump- und fs-Probe-Lichtpulsen eingegangen und das verwendete Breitband-Anrege-Abfrage-Spektrometer, die Datendetektion, -akquisition und die darauf folgende Datenverarbeitung beschrieben.

Das Kapitel wird mit der Vorrstellung des sog. Laser-LED-Anrege-Abfrage-Spektrometers, der Methoden zur cw-Absorptions-, der cw-Fluoreszenzmessung und der Probenpräparation der Diarylethene abgeschlossen.

3.1 Die verwendeten fs-Lasersysteme

Wie oben erwähnt, kamen zwei fs-Lasersysteme infolge der Dissertation zum Einsatz. Das zur Untersuchung des Ringschlusses der DAE verwendete, am Lehrstuhl entwickelte fs-Lasersystem (siehe Abschnitt 3.1.2) wurde während der Arbeit durch ein kommerzielles System der Fa. Spectra-Physics ersetzt. Die Ringöffnung der DAE wurde mit Hilfe des neuen Lasersystems als optischer Pumpquelle untersucht. Es werden daher nachfolgend die für beide Systeme typischen Komponenten kurz gemeinsam erläutert und schließlich zusammenfassend die Parameter beider Systeme getrennt voneinander aufgelistet.

3.1.1 Gemeinsamkeiten beider Systeme

Beide im Laufe dieser Arbeit eingesetzten fs-Lasersysteme gleichen sich insofern, als dass sie nach dem ähnlichen Grundprinzip aufgebaut sind: ein von einem Laser optisch gepumpter Femtosekundenlaser liefert die schwachen Lichtimpulse (Seed¹-Pulse), die in einem, durch einen weiteren Laser optisch gepumpten, regenerativen Verstärker (kurz: *Regen*) intensiviert werden - sowohl Oszillator als auch regenerativer Verstärker sind Festkörper-Ti:Saphir²-Laser (kurz: Ti:Sa). Dieser Lasertyp nutzt als optisch aktives Medium die Fluoreszenz von Ti³⁺-Ionen, welche als Dotierung in einem Korund (Al₂O₃)-Wirtskristall vorliegen [66, 67].

Ti:Saphir weist aufgrund der durch die Ti³⁺-Ionen hervorgerufenen Gitterverzerrungen ein ungewöhnlich breites Absorptionsspektrum im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich auf. Die Emission (ca. 750 nm) ist ca. 200 nm breit [68]. Titan dotierter Saphir zeigt somit den breitesten, kontinuierlich durchstimmbaren Wellenlängenbereich kommerziell erhältlicher Laser. Da gemäß der Fourier-Transformation die minimale Dauer τ eines Pulses direkt mit seiner spektralen Bandbreite $\Delta\nu$ über $\Delta\nu = 1/\tau$ verknüpft

¹seed, engl.: säen

²Saphir ist eine Variante des Minerals Korund (Al₂O₃). Je nach Farbe enthält es geringfügige Beimengungen von Fe²⁺ oder Ti³⁺ (blau), Fe³⁺ (gelb oder grün), Cr³⁺ (rosa) und/oder V⁴⁺ (violett).

3 Experimentelle Methoden

ist, ermöglicht Ti:Saphir als aktives Medium gleichermaßen die Erzeugung und Verstärkung optischer Pulse mit extrem kurzer Dauer (<10 fs). Weiterhin zeichnet sich Ti:Saphir durch eine thermische Leitfähigkeit in der Größenordnung von Metallen aus, wodurch die Fokussierung des Pumplichts auf einen sehr kleinen Bereich möglich ist, ohne den Kristall zu zerstören oder zu große Bündelverzerrungen durch Ausbildung einer thermischen Linse zu verursachen (Energiedichten bis ca. 1 J/cm^2 sind möglich).

Der Oszillator - Erzeugung der Seed-Pulse

Die ultrakurzen Seed-Pulse, die für den Betrieb des regenerativen Verstärkers benötigt werden, werden von einem Ti:Sa-basierten Laser - dem Oszillator - bereitgestellt [69]. Im optischen Resonator (Länge L) des Oszillators, der durch einen hochreflektiven Endspiegel und einen teildurchlässigen Auskoppelspiegel begrenzt wird, erzeugt man über einen Pump-Laser eine Besetzungsinversion. In diesem "Zwei-Spiegel-Resonator" ist der Abstand der Spiegel im Vergleich zur Wellenlänge sehr groß. Es resultiert eine sehr große Anzahl möglicher Longitudinalmoden, die den Eigenfrequenzen des Resonators entsprechen. Im Laser schwingen diese Moden gewöhnlich unabhängig voneinander und ohne feste Phasenbeziehung. Manche Moden interferieren destruktiv und andere zum gleichen Zeitpunkt konstruktiv. Da sich konstruktive und destruktive Interferenz im zeitlichen Mittel ausgleichen, wird die Laserleistung nur gering um den Mittelwert schwanken und es liegt ein kontinuierlicher (cw)-Betrieb³ vor. Um kurze Lichtimpulse zu erzeugen, müssen generell drei Voraussetzungen erfüllt werden:

1. Eine gewisse Anzahl der Longitudinalmoden muss mit einer festen Phasenbeziehung oszillieren (*Modenkopplung*). Es entstehen somit durch konstruktive Interferenz der Einzelmoden kurze Lichtimpulse, deren Pulsabstand $t = 2L/c$ beträgt.
2. Der Laserresonator muss bei hohen Intensitäten (Kurzpulsbetrieb) verlustfrei arbeiten, wohingegen er im Dauerstrichbetrieb hohe Verluste aufweist (*intensitätsabhängige Resonatorgüte*).
3. Um die im ersten Punkt angesprochene feste Phasenbeziehung über einen großen Frequenzbereich aufrecht erhalten zu können, muss die durch optische Elemente und nichtlineare Prozesse im Resonator eingeführte Dispersion über einen weiten Frequenzbereich kompensiert werden (*Dispersionskontrolle*).

Die geforderte Modenkopplung kann über den longitudinalen Kerr-Effekt realisiert werden (Kerr lens mode-locking: KLM [70–72]). Dabei induziert ein Laserimpuls, dessen Intensitätsverteilung radial durch eine Gauß-Funktion beschrieben wird, beim Durchgang durch ein $\chi^{(3)}$ -Material eine intensitätsabhängige Änderung des Brechungsindex ($n(r) = n_0 + n_2 I(r)$). Als Resultat verhält sich das Material wie eine Linse, durch die das Lichtbündel fokussiert wird (Selbstfokussierung) [73]. Durch diese Selbstfokussierung wird das Intensitätsmaximum eines im Resonator umlaufenden Pulses gegenüber seinen Flanken hervorgehoben, bzw. die Flanken niederer Intensität abgeschnitten - es resultiert Pulsverkürzung [74]. Passt man den Resonator zusätzlich noch so an, dass er nur in Kombination mit der ausgebildeten Kerr-Linse eine hohe Güte besitzt, begünstigt

³cw, Abkzg. für continuous wave

man zusätzlich den Pulsbetrieb, wodurch die Forderung nach einer intensitätsabhängigen Resonatorgüte erfüllt ist. Die als letztes geforderte Dispersionskontrolle wird über einen Prismenkompressor bewerkstelligt.

Der regenerative Verstärker - Verstärkung ausgewählter Seed-Pulse

Die im Oszillator erzeugten schwachen fs-Lichtpulse müssen nun verstärkt werden. Diesbezüglich wird das Prinzip der *regenerativen Verstärkung* (siehe Abb. 3.1a) angewandt. Dabei wird im Resonator des Verstärkers über einen externen Pump-Laser eine Besetzungsinversion erzeugt. Nun wird aus dem Pulszug des Oszillators ein ausgewählter schwacher Seed-Puls mit Hilfe eines elektrooptischen Schalters (Pockels-Zelle) selektiert und so lange im Resonator des Verstärkers umlaufend eingeschlossen, bis er die gesamte Energie, die im aktiven Medium gespeichert ist, abgebaut hat. Der Puls wird bei maximaler Verstärkung ebenfalls über einen elektrooptischen Schalter aus dem Resonator ausgekoppelt.

Üblicherweise ist ein regenerativer Verstärker nicht auf ultrakurze Pulse oder ein bestimmtes aktives Lasermedium festgelegt. Sollen aber fs-Pulse verstärkt werden, ergeben sich gewisse Probleme. Zum einen muss die Bandbreite des Verstärkermediums breit genug sein, um die gesamte Bandbreite des Seed-Pulses zu verstärken; eine Forderung, die für Ti:Saphir erfüllt ist. Zum anderen führt die Verstärkung der Seed-Pulse zu Spitzenintensitäten, die über der Zerstörschwelle des Verstärkers liegen. Um dieses Problem zu umgehen, bedient man sich der Technik der *Chirped Pulse Amplification* (CPA, siehe Abb. 3.1b).

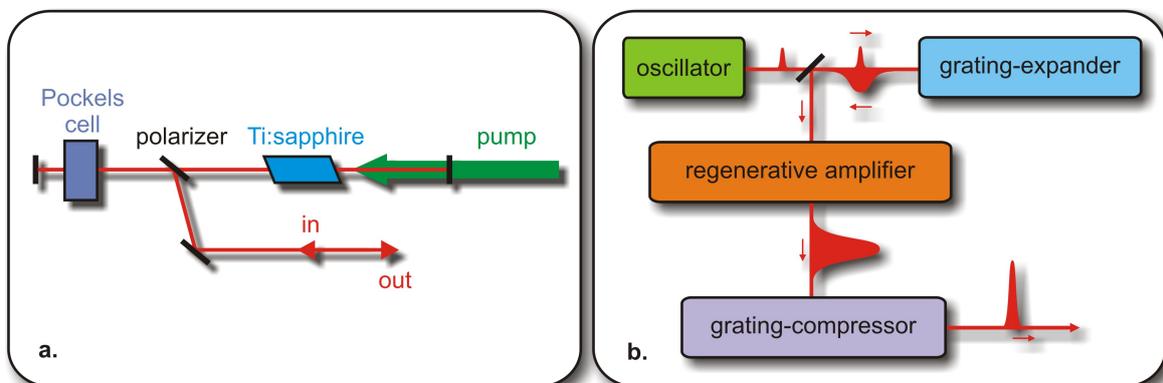


Abb. 3.1: a. Funktionsprinzip des regenerativen Verstärkers. b. Schematische Darstellung der Chirped Pulse Amplification (CPA)

Der Seed-Puls wird - bevor er in den Verstärker eingekoppelt wird - mittels eines Gitterexpanders zeitlich um einen Faktor (typischerweise ca. 10000) gestreckt, um die kritische Spitzenleistung zu reduzieren. Anschließend kann er zerstörungsfrei verstärkt werden und letztendlich auf seine ursprüngliche Pulsdauer rekomprimiert werden.

Die wesentlichen Beschränkungen der Chirped Pulse Amplification liegen in der Wiederherstellung der anfänglichen Pulsdauer und der Pulsqualität. Neben der durch den Expander eingeführten Dispersion muss der Kompressor auch die durch den Verstärker eingeführte Dispersion kompensieren. Daraus resultiert ein größerer Gitterabstand

3 Experimentelle Methoden

im Kompressor als im Expander. Dieser Unterschied in der Länge ermöglicht es zwar, die Dispersion zweiter Ordnung komplett zu unterdrücken und relativ kurze Pulse zu erzeugen, dennoch werden Dispersionsterme höherer Ordnung erzeugt, welche sich in der Pulsflanke bzw. in Vorpulsen niederschlagen. Diese Vorpulse spielen bei den hier durchgeführten Untersuchungen keine Rolle.

3.1.2 Das erste fs-Lasersystem - Eigenentwicklung am BMO

Für alle zeitaufgelösten transienten fs-Absorptionsmessungen den Ringschluss der Diarylethene betreffend, wurde ein am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik (BMO) im Rahmen mehrerer Dissertationen [75–77] entwickeltes Lasersystem verwendet. In diesen Arbeiten finden sich detaillierte Beschreibungen des Aufbaus, der Charakterisierung und der Funktionsweise. Es wird daher nur kurz auf die wesentlichen Parameter des Systems eingegangen. In Abb. 3.2 sind dafür die Parameter der Einzelstufen des Systems dargestellt. Die Lasertätigkeit im Oszillator wird von einem auf YVO₄-basierenden

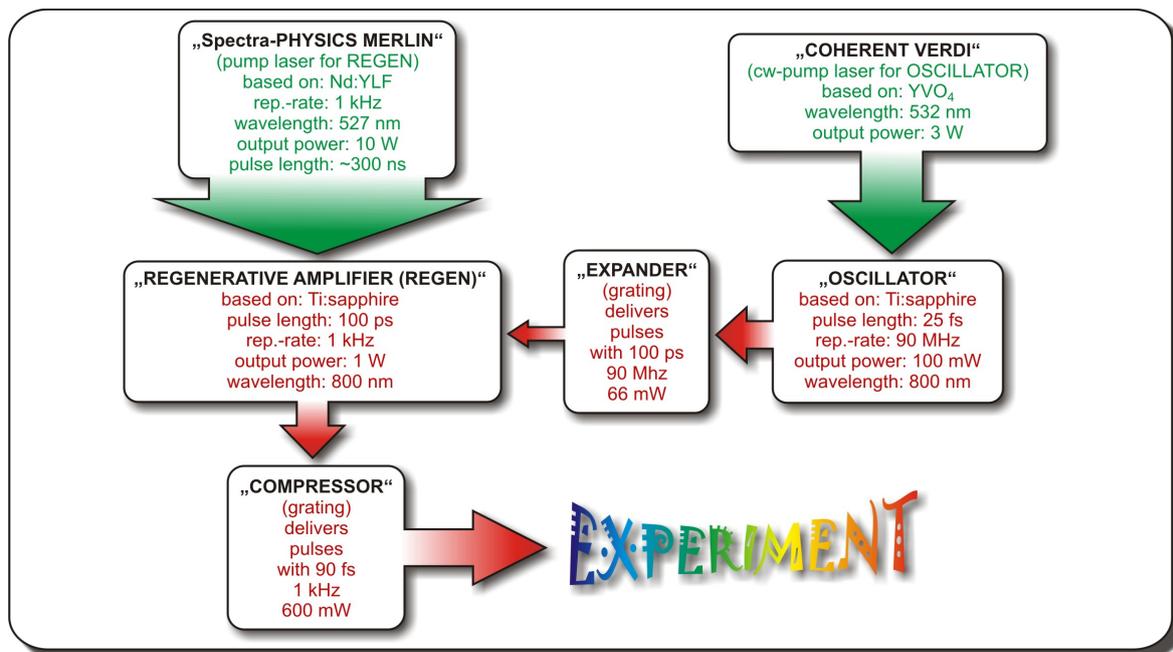


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips und technische Parameter eines der in dieser Arbeit eingesetzten fs-Lasersystems (hier das am BMO entwickelte fs-Lasersystem).

cw-Laser (Coherent Verdi) ermöglicht. Dieser wird mit 3W bei 532 nm betrieben. Auf diese Weise werden 800 nm Seed-Pulse mit 25 fs Pulsdauer und einer Repetitionsrate von ca. 90 MHz erzeugt. Diese Pulse werden in einem Gitterexpander auf eine Dauer von 100 ps gestreckt und gelangen schließlich in den regenerativen Verstärker. Dieser wird von einem Nd:YLF Laser bei 527 nm mit 10 W und einer Repetitionsrate von 1 kHz gepumpt. Die Seed-Pulse des Oszillators werden im Regen verstärkt (800 nm, ca. 1 W) und erfahren anschließend im Gitterkompressor eine Kompression auf die Pulsdauer

von 90 fs. Diese fs-Pulse stellen die Grundlage für alle nachfolgenden Prozesse wie z.B. Superkontinuumserzeugung, Frequenzkonversion, etc. dar (siehe Abschnitt 3.2).

3.1.3 Das zweite fs-Lasersystem - Spitfire Pro

Alle zeitaufgelösten transienten fs-Absorptionsmessungen, die den Ringöffnungsmechanismus der Diarylethene betreffen, wurden mit dem neuen fs-Lasersystem der Fa. Spectra-Physics durchgeführt. Da dieses Lasersystem bisher in keiner anderen Dissertationsschrift des Lehrstuhls beschrieben wurde, sollen einige Details der einzelnen Komponenten des Systems näher erläutert werden. Nachfolgend ist ebenfalls das Funktionsprinzip des kommerziellen Systems gezeigt. Prinzipiell verstärkt das Spitfire Pro System Laser-

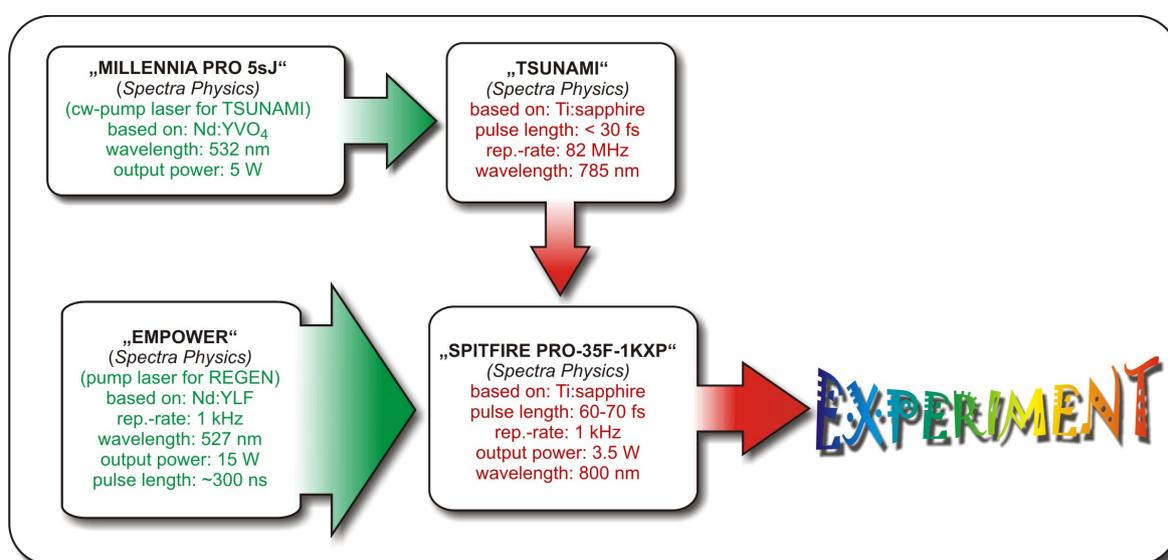


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips und technische Parameter des neuen fs-Lasersystems (hier Spitfire Pro fs-Lasersystem).

pulse, die von einem Pulszug - erzeugt in einem separaten modengekoppelten Ti:Saphir-Oszillator (hier: Tsunami) - selektiert werden.

Der Oszillator ist ein modengekoppelter *Tsunami* Laser der Fa. *Spectra-Physics* [78]. Er wird von einem diodengepumpton, intra-cavity frequenzverdoppeltem Nd:YVO₄ cw-Festkörperlaser (*Milennia Pro 5sJ*, *Spectra-Physics*) mit einer Ausgangsleistung von 5 W bei 532 nm optisch gepumpt [79]. Prinzipiell kann dieser Oszillator kontinuierlich abstimmbare Pulse über einen großen Wellenlängenbereich zwischen 690 nm bis 1080 nm mit Pulsdauern von 80 ps bis < 50 fs liefern. Das am Lehrstuhl vorhandene System ist auf eine Zentralwellenlänge bei 785 nm mit einer Bandbreite von ca. 45 nm optimiert und liefert Pulse mit einer Dauer von ca. 30 fs (Femtosekunden-Konfiguration) bei einer Repetitionsrate von 82 MHz.

Der Tsunami liefert das Seed-Licht für den Spitfire Pro-Verstärker (*Spitfire Pro-35F-1KXP*, *Spectra-Physics*) [80]. Hierbei handelt es sich um einen regenerativen Ti:Saphir Verstärker mit einer Ausgangsleistung von 3.5 W (3.5 mJ bei 1 kHz Repetitionsrate).

3 Experimentelle Methoden

Dieser verwendet ebenfalls das Prinzip der Chirped Pulse Amplification und besteht somit aus drei Sub-Einheiten: dem Expander, dem regenerativen Verstärker und dem Kompressor (siehe Abb. 3.4).

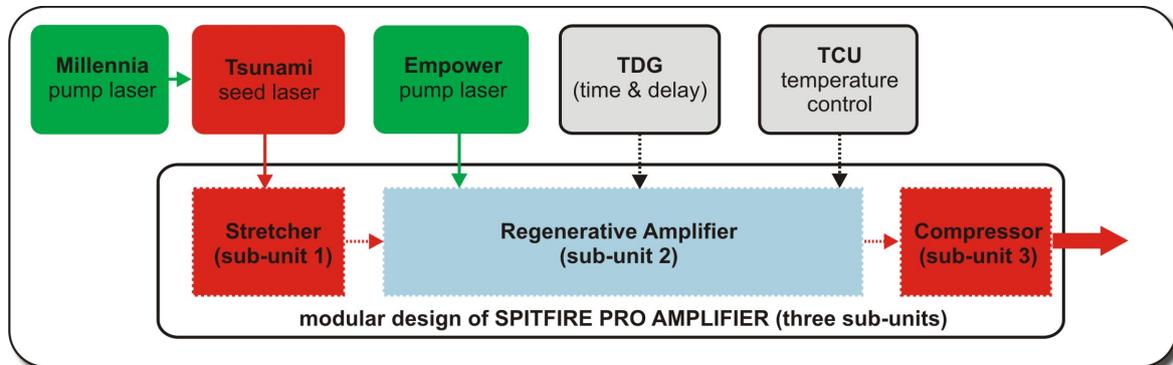


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des modularen Aufbaus des Spitfire Pro-Systems. Expander, regenerativer Verstärker und Kompressor bilden das als Spitfire XP bezeichnete System.

Die vom Oszillator einlaufenden Seed-Pulse werden über eine Kombination aus Spiegeln und Multipass-Gitter gestreckt. Ein sog. Time-Delay-Generator (TDG) sorgt für korrekte Synchronisation und Kontrolle, die benötigt wird, um ausgewählte Pulse in den regenerativen Verstärker einzukoppeln. Dieser wird über einen von einem Diodenlaser gepumpten Nd:YLF Laser (*Empower, Spectra-Physics*) [81] bei einer Wellenlänge von 527 nm, einer Repetitionsrate von 1 kHz und einer Pulsenergie > 20 mJ optisch gepumpt. Über eine sog. Temperature-Control-Unit (TCU) wird die Ti:Sa-Kristall-Temperatur auf einem Wert $< 5^\circ$ C gehalten, um die durch den Pump-Laser (Empower) anfallende Wärmelast abzuführen. Der aus dem regenerativen Verstärker ausgekoppelte verstärkte Puls wird schließlich über ein Multipass-Gitter komprimiert und verlässt den Laser.

Der am Lehrstuhl verwendete Spitfire Pro-Verstärker ist auf die Verwendung mit dem oben beschriebenen Tsunami-Oszillator angepasst. Da mit diesem Lasersystem sowohl ein Breitband-Pump-Probe-Spektrometer (UV-VIS) als auch ein Aufbau für zeitaufgelöste IR-Messungen betrieben wird, wurde das System auf eine Pulsdauer von ca. 60 bis 70 fs bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm optimiert.

3.2 Frequenzumwandlung

Beide oben beschriebenen fs-Lasersysteme liefern Ausgangspulse mit einer Zentralwellenlänge von ca. 800 nm. Allerdings benötigen nur wenige Anwendungen wie z.B. die in dieser Arbeit eingesetzte transiente Absorptionsspektroskopie gerade diese spezielle Wellenlänge. Viele Moleküle müssen zur Aufklärung ihrer Dynamik bei definierten Wellenlängen im UV/Vis- bzw. IR-Bereich angeregt werden. Für die hier betrachteten Diarylethene wurden zur Anregung Pulse mit einer Wellenlänge bei 400 nm und 530 nm und für die Abfrage Superkontinuumspulse mit einem Spektrum von 320 - 700 nm benötigt. Die hier verwendeten Methoden der Frequenzumwandlung basieren alle auf Effekten der nicht-linearen Optik (NLO).

Effekte der nicht-linearen Optik (NLO)

Bei den mit den oben beschriebenen Lasern erreichbaren elektrischen Feldstärken der Lichtwelle wird die dielektrische Polarisierung eine nichtlineare Funktion der elektrischen Feldstärke, da die Amplituden der schwingenden Dipole im beleuchteten Medium so groß werden, dass sich Anharmonizitäten in ihrer Auslenkung ergeben. Die Mehrzahl der Effekte der NLO kann im Rahmen der Entwicklung der dielektrischen Polarisierung nach Potenzen der elektrischen Feldstärke beschrieben werden:

$$P(\mathbf{r}, t) = P^{(1)}(\mathbf{r}, t) + P^{NL}(\mathbf{r}, t) \quad (3.1)$$

mit der linearen Polarisierung

$$P^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (3.2)$$

und der nichtlinearen Polarisierung

$$P^{(NL)}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}^3(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (3.3)$$

Die dielektrischen Suszeptibilitäten $\chi^{(n)}$ in den Gln. 3.2 und 3.3 sind dabei Tensoren (n+1)ter Stufe. NLO-Effekte können nun prinzipiell in mehrere Gruppen eingeteilt werden, wobei zur Erzeugung der fs-Abfrage- und Anrege-Lichtimpulse speziell zwei Gruppen eine wesentliche Rolle spielen:

- *Effekte der Selbstwirkung*: Die Ausbreitung der Welle wird durch die Intensität der Welle selbst beeinflusst. Diese Effekte beruhen auf der Intensitätsabhängigkeit der Brechzahl. Beispiele wären die bereits oben genannte Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation, die bei der Erzeugung der erforderlichen Superkontinuumspulse für die breitbandigen Abfragepulse eine Rolle spielen. Diese Effekte sind sog. $\chi^{(3)}$ -Prozesse und dienen unter anderem zur Erzeugung neuer Frequenzen.
- *parametrische Effekte*: diese Effekte sind dadurch gekennzeichnet, dass bei ihnen das optische nichtlineare Medium lediglich als Mittler für die Wechselwirkung wirkt (d.h. es liegt nach der Wechselwirkung in demselben energetischen Zustand vor wie vorher \rightarrow sog. *passive Prozesse*) und dass die Wechselwirkung von den Phasenbeziehungen zwischen den wechselwirkenden Wellen abhängt (Notwendigkeit der Erfüllung der sog. Phasenanpassungsbedingung). Die hier zur Anwendung kommenden Effekte sind die Frequenzverdopplung (zur Erzeugung der zweiten Harmonischen bei 400 nm für die Untersuchung des Ringschlusses der DAE) und die parametrische Verstärkung (zur Erzeugung der 530 nm Lichtimpulse für die Untersuchung der Ringöffnung der DAE). Diese Effekte werden auch häufig als $\chi^{(2)}$ -Prozesse bezeichnet.

3.2.1 Superkontinuumserzeugung: Erzeugung der Abfrage-Pulse

Breitbandige Lichtimpulse können am einfachsten erreicht werden, wenn man fs-Laserpulse hoher Energie ($E > 1\mu\text{J}$) in ein transparentes Material wie z.B. Saphir (im NOPA

3 Experimentelle Methoden

verwendet - siehe Abschn. 3.2.3) oder Calciumfluorid (CaF_2 - für Abfrage-Pulse benötigt) fokussiert [82–85]. Übersteigt die Intensität Werte $>10^{13} \text{ W/cm}^2$ treten Effekte der Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation auf, die zu einem kontinuierlichen Spektrum zwischen 450 - 1800 nm (Saphir) bzw. 320 - 1800 nm (CaF_2) führen [86]. Die physikalischen Prozesse, die zur Superkontinuumserzeugung führen, können sehr unterschiedlich sein und hängen von Faktoren wie Pulsdauer, Spitzenintensität, Wellenlänge, etc. ab. Der Effekt selbst ist bereits seit den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts bekannt, ist aber bis heute nicht vollständig verstanden. Es existieren einige Modelle zur Erklärung [87–89], auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Für die Erzeugung der Abfrage-Pulse wird ein kleiner Teil der Laserfundamentalen (Energie ca. 1-3 μJ /Puls) in ein 3 mm dickes CaF_2 -Substrat fokussiert (siehe Abb. 3.5). Durch die Selbstfokussierung entsteht im Material auf wenigen 100 μm eine Wechsel-

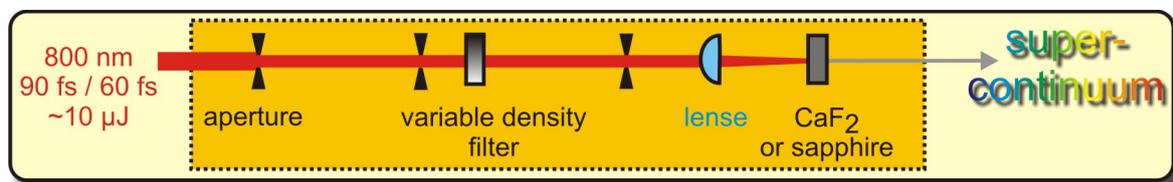


Abb. 3.5: Aufbau und Schema der Superkontinuumserzeugung. Nach der Erzeugung des Superkontinuums im Saphir bzw. CaF_2 wird das Lichtbündel über eine Linse (Saphir) bzw. einen off-axis-Paraboloid-Spiegel (CaF_2) rekollimiert.

wirkungsstrecke, ein sog. Single-Filament [90], in dem die Intensität während der Propagation des Pulses stark erhöht ist. Um dauerhaft ein möglichst breites und stabiles Superkontinuum zu erzeugen, gilt es, einen Arbeitspunkt über der Schwelle zur Selbstfokussierung ($4 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ [88, 89]) und unter der Zerstörschwelle des eingesetzten CaF_2 [91] zu finden. Zu diesem Zweck wird die Energie des Laserpulses mit einem variablen Graufilter eingestellt. Über eine Irisblende vor der fokussierenden Linse ($f = 10 \text{ cm}$) kann die numerische Apertur und somit die Größe der Taille des Lichtbündels im CaF_2 abgestimmt werden. Im Gegensatz zu Saphir besitzt CaF_2 eine wesentlich geringere Zerstörschwelle [92, 93]. Daher ist es notwendig, das Volumen, welches mit dem Laserfeld wechselwirkt, zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserschüssen auszutauschen, ohne die Parameter der Kontinuumserzeugung sowie der transienten Absorptionsmessung signifikant zu beeinflussen. Dies wird bewerkstelligt, indem das Substrat auf einem mechanisch bewegten Verschiebetisch montiert ist und dort senkrecht zum generierenden Laserimpuls Lissajous-Figuren ausführt [77]. Um eine weitere Verlängerung des Superkontinuumspulses durch Materialdispersion bis zum Durchstrahlen der Probe weitestgehend zu vermeiden, werden im folgenden Strahlengang nach Möglichkeit nur reflektive Optiken eingesetzt (Off-Axis Paraboloid). Nach der Superkontinuumserzeugung wird die Fundamentale über einen dünnen hochreflektierenden Spiegel (HR 800) aus dem Strahlengang entfernt und gelangt letztendlich zur Probe.

3.2.2 Erzeugung der 400 nm fs-Pump-Pulse

Um Anrege-Pulse bei 400 nm zu erzeugen, wurde der fundamentale 800 nm Puls des fs-Lasersystems frequenzverdoppelt (siehe Abb. 3.6). Dazu durchstrahlt man mit der Fun-

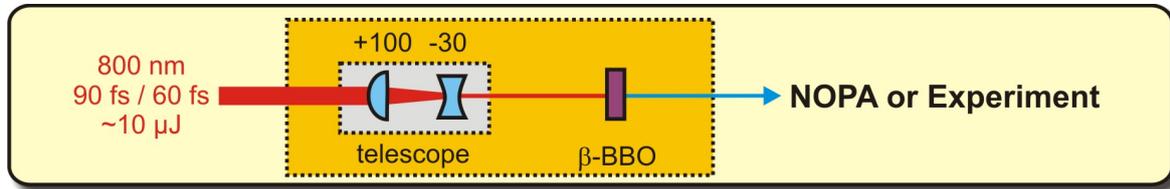


Abb. 3.6: Schematische Darstellung zur Erzeugung der 400 nm Anrege-Pulse mittels Frequenzverdopplung in einem nichtlinearen Kristall (BBO)

damentalen nach Anpassung des Bündeldurchmessers einen ausgewählten nichtlinearen Kristall. Die Kristallwahl muss dabei so getroffen werden, dass ein für diese Anwendung ideal geeigneter Kristall eine kleine Gruppengeschwindigkeitsdifferenz zwischen der fundamentalen und der harmonischen Welle aufweist und eine große Nichtlinearität besitzt. Zusätzlich sollte er nicht bei der harmonischen und der fundamentalen Wellenlänge absorbieren und bei der zweiten harmonischen Frequenz transparent sein, um zwei-Photonen-Absorption zu vermeiden. Für die Verdopplung kam daher ein β -BBO-Kristall (Bariumborat, Typ I, $d = 0.5$ mm, Schnittwinkel: $\Theta = 29^\circ$, $\Phi = 0^\circ$, p-coating) zum Einsatz. Unter den gegebenen Bedingungen konnte bei optimaler Phasenanpassung eine Konversionseffizienz von 30 % erreicht werden, wobei die erreichte Pulsdauer ohne weitere Pulskompression bei ≈ 100 fs lag.

3.2.3 Erzeugung der 530 nm fs-Pump-Pulse

Um die Ringöffnung der DAE zu untersuchen, wurden Anrege-Pulse bei 530 nm benötigt. In der Regel kommt zu dem Zweck der fs-Pulserzeugung mit Abstimmbarkeit im sichtbaren Spektralbereich (zwischen 450 nm und 710 nm) ein nicht-kollinearer optisch parametrischer Verstärker (NOPA⁴) zum Einsatz (siehe Abb. 3.7). Ein NOPA basiert auf der Verwendung eines β -BBO-Kristall als optisch nicht-linearem Kristall mit großem $\chi^{(2)}$. In ihm wechselwirken drei unterschiedliche Lichtwellen mit Frequenzen bzw. Wellenzahlvektoren ω_1 & \mathbf{k}_1 (Idler), ω_2 & \mathbf{k}_2 (Signal: hier der hochzuverstärkende spektrale Bereich des Kontinuums) und ω_3 & \mathbf{k}_3 (Pump: hier die frequenzverdoppelte Fundamentele), für die die Bedingungen der Energieerhaltung

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (3.4)$$

als auch der Phasenanpassung (Impulserhaltung)

$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \quad (3.5)$$

erfüllt sein müssen (für eine detaillierte mathematische Beschreibung siehe [82, 94, 95]). Somit werden also die oben beschriebenen Techniken der Superkontinuumserzeugung

⁴NOPA, engl.: Non-collinear Optical Parametric Amplifier

3 Experimentelle Methoden

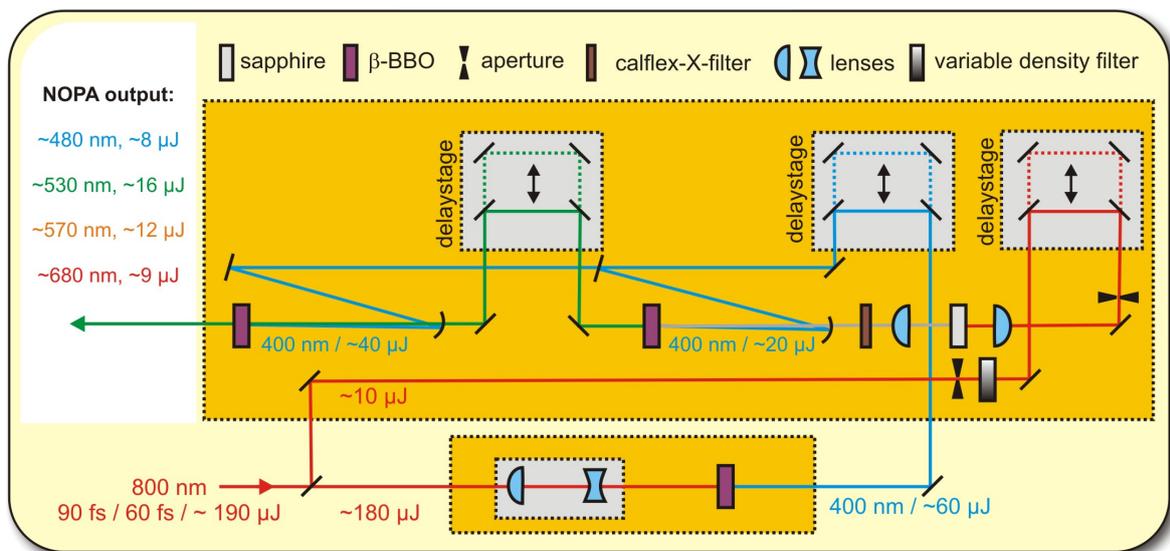


Abb. 3.7: Schematische Darstellung des nichtkollinearen optisch parametrischen Verstärkers (NOPA)

und Frequenzverdopplung kombiniert. Unter Verwendung des NOPAs können spektrale Anteile des Kontinuums selektiv verstärkt werden [96–99], wodurch die gewünschte Wellenlänge zur Initialisierung der Photoreaktion zugänglich ist.

Das NOPA-Superkontinuum wird (anders als bei dem Kontinuum der Abfragepulse) in Saphir mittels eines kleinen Bruchteils (ca. $1\mu\text{J}$ bei 800 nm und 90 fs) der Fundamentalen erzeugt. Zwar ist der Hauptanteil der ursprünglichen Pulsenergie nach wie vor in dem Spektralbereich um 800 nm enthalten, dennoch ist die im Bereich von 450 - 720 nm enthaltene Photonenzahl als Saatlicht für den nachfolgenden NOPA-Prozess ausreichend. Für diesen wird die frequenzverdoppelte Fundamentale unter einem kleinen Winkel (dem *Nicht-Kollinearitätswinkel*) mit dem Kontinuums-Puls räumlich, und über eine anpassbare Verzögerungsstrecke zeitlich, im Kristall überlagert. Über den Nichtkollinearitätswinkel und durch Ankippen der optischen Achse des doppelbrechenden BBO-Kristalls bzgl. der Propagationsrichtung des Kontinuums kann die Phasenanpassungsbedingung für die gewünschte Wellenlänge erfüllt werden. Diese Anordnung aus Frequenzverdopplung, Kontinuumserzeugung mit einer anschließenden Verstärkerstufe bezeichnet man üblicherweise als *einstufigen NOPA* (siehe Abb. 3.7). Da während der Propagation des Lichtes in Richtung Probenort durch nachgeschaltete Prozesse (Kompressor, Verzögerungsstrecke, etc.) Energieverluste zu verzeichnen sind, sind i.d.R. höhere Energien bei der jeweiligen verstärkten Wellenlänge erwünscht, um diese Verluste zu kompensieren. Zu diesem Zweck kam eine nachgeschaltete zweite Verstärkerstufe zum Einsatz. Dazu werden die Signal-Photonen aus der ersten Verstärkerstufe als Saat-Photonen für die zweite Stufe verwendet. Die erste Stufe fungiert somit als Vorverstärker und die zweite als sog. *Booster*. Es können so Konversionseffizienzen bis zu 30 % bei Energien von ca. $16\mu\text{J}$ (530 nm - s. Abb. 3.7) erreicht werden [75, 77, 97]. Nach der Pulserzeugung werden die Pulse zusätzlich durch eine Prismenanordnung komprimiert und weisen dann eine

Pulsdauer von $\approx 60\text{-}80$ fs auf.

3.3 Das Breitband-Anrege-Abfrage-Spektrometer

Nachfolgend ist der vollständige experimentelle fs-Aufbau inkl. der Frequenzverdopplung, des NOPAs, der Strahlführung und des Breitband-Anrege-Abfrage-Spektrometers dargestellt (siehe Abb. 3.8). Die Anrege- und Abfrage-Pulse werden nach ihrer Erzeu-

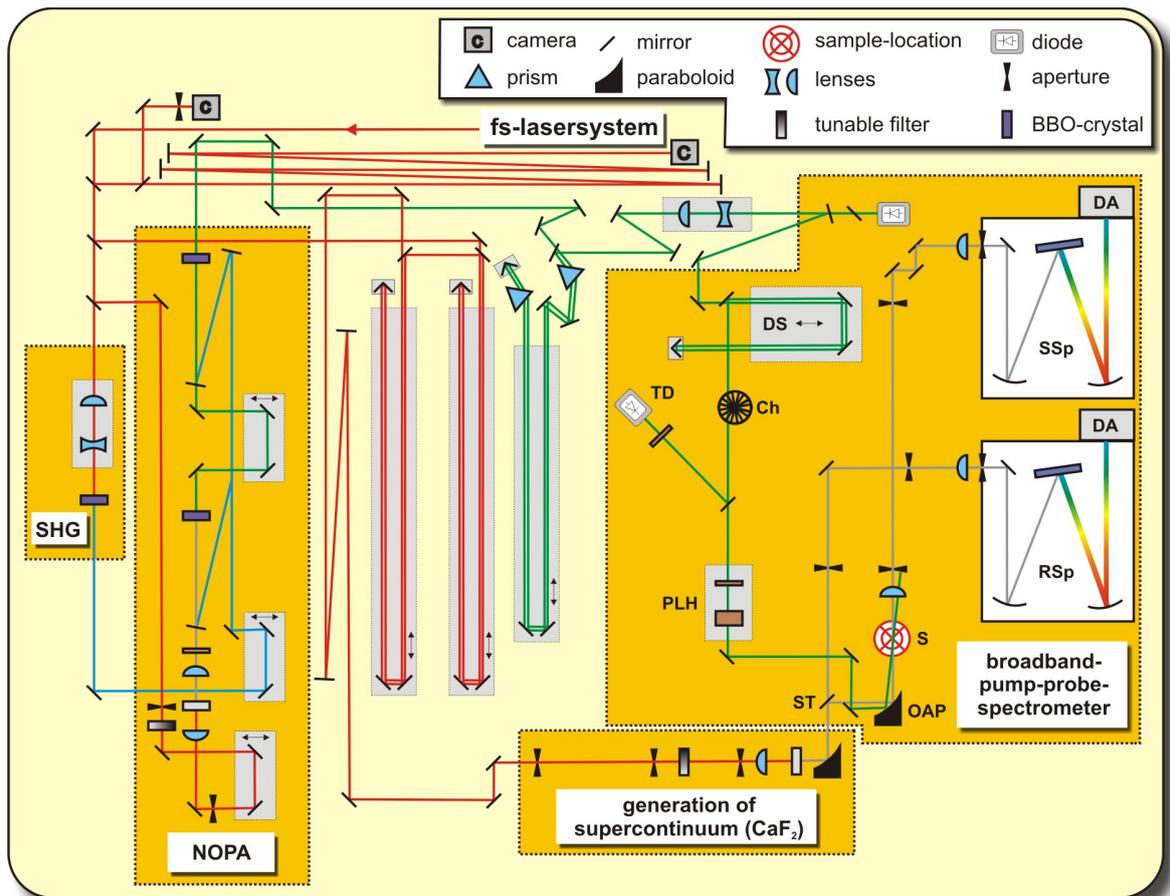


Abb. 3.8: Schematische Darstellung des kompletten experimentellen Aufbaus zur Durchführung transienter Absorptionsmessungen. Farblich hervorgehoben sind die Frequenzverdopplung (SHG), der NOPA, die Kontinuumserzeugung und das Breitband-Anrege-Abfrage-Spektrometer.

gung zum Probenort geführt. Dabei wird die Propagationsstrecke beider Pulse angepasst, damit die optische Weglänge beider Pulse zum Probenort gleich ist. Über eine mechanische Verzögerungsstrecke (DS) wird die zeitliche Verzögerung der Pulse relativ zueinander angepasst, indem die optische Weglänge des Pumpimpulses verkürzt wird. Die Verzögerungsstrecke erlaubt eine minimale Schrittweite von $\Delta\tau = 12$ fs mit einer Maximalverzögerung von $\tau = 3.6$ ns. Über eine Kombination aus Halbwellenplatte und Polarisator (PLH) kann einerseits die Energie (durch Rotation der Halbwellenplatte) und andererseits die Polarisation des Anregepulses in Bezug zur Polarisation des

3 Experimentelle Methoden

Abfrage-Pulses eingestellt werden. Der Abfrage-Puls ist analog zur Fundamentalen des fs-Lasersystems parallel zur Tischoberfläche polarisiert. Um Rotationsdepolarisation zu vermeiden und unabhängig von Reorientierungseffekten der Moleküle deren reine Photodynamik messen zu können, wurde die Polarisation des Anrege-Pulses in der Probe auf den sog. *magischen Winkel* (54.7°) eingestellt [100]. Unter diesen Polarisationsbedingungen wurden alle in dieser Arbeit durchgeführten transienten fs-Absorptionsmessungen durchgeführt. Vor dem Durchstrahlen der Probe wurde das Abfragelicht über einen Strahlteiler (ST) in zwei Bündel ungefähr gleicher Intensität aufgespalten. Der transmittierte Teil wird ohne die Probe zu durchqueren als Referenz direkt nach Durchlaufen des Spektrometers (RSp) auf ein Diodenarray (DA) abgebildet. Der reflektierte Teil des Bündels durchstrahlt die Probe und wird ebenfalls nach Durchquerung eines baugleichen Spektrometers (SSp) auf ein Diodenarray (DA) abgebildet. Beide Arrays bestehen aus 42 Dioden, wobei die spektrale Auflösung 8 nm pro Diode beträgt. Am Ort des Strahlteilers ST laufen Anrege- und Abfragelicht parallel zueinander auf den Off-Axis Parabolspiegel (OAP) zu und werden von diesem unter einem Winkel von 4° in die Probe fokussiert. Die Bündelradien der Abfragepulse sind dabei im Fokus auf ca. 40 - 60 μm (wellenlängenabhängig) und der Anregepulse auf ca. 100 - 150 μm (ebenfalls wellenlängenabhängig) angepasst.

3.3.1 Datenaufnahme

In diesem Aufbau wird der Ansatz verfolgt, die transienten Spektren mittels eines Dioden-Arrays [101, 102] mit einem einzigen Laserpuls in ihrer Gesamtheit und anschließend über viele Einzelmessungen mittelnd aufzunehmen. Zu diesem Zweck sind auch die Detektoreinheiten ebenso wie das erste fs-Lasersystem am Lehrstuhl entwickelt worden. Jedes Spektrometer (Fa. *LTI*) besteht aus zwei fokussierenden Spiegeln ($f = 25$ cm) und jeweils einem Gitter (optimiert auf $\lambda = 500$ nm, Strichzahl 600/mm). Nach der spektralen Auffächerung des Abfragelichts, wird dieses vom zweiten Spiegel auf eine Diodenzeile (Fa. *Hamamatsu*, Serie 4114) abgebildet. Wie oben angedeutet, besteht die Diodenzeile aus 42 Einzeldioden. Durch die spektrale Auflösung von 8 nm pro Diode lässt sich mit dem Array eine spektrale Breite von 336 nm abdecken, die simultan detektiert werden kann. Unter Verwendung eines AD-Wandlers (Fa. *LeCroy*, Typ 1885F) erfolgt die Digitalisierung und Übertragung der Daten an den angeschlossenen Computer. Eine Messung, die die Integration der Abfrage-Pulse auf dem Diodenarray beinhaltet, wird über die elektronische Steuerung des Pumpasers des regenerativen Verstärkers (Merlin oder Empower) ausgelöst. Die Messungen finden im Millisekundentakt für die Zeitdauer einer μs statt. Aufgrund dieser Messtechnik ist es möglich, Konstantlichtquellen wie Raumlicht, etc. effektiv zu unterdrücken (nähere Details in [103]). Wird eine Molekülmessung durchgeführt, erfasst man die transienten Absorptionsspektren üblicherweise bei 120 Verzögerungszeiten. Die verwendeten Schrittweiten liegen dabei unterhalb der Zeitauflösung des Experiments. Da viele relevante Informationen zur molekularen Dynamik innerhalb weniger Pikosekunden nach Anregung erhalten werden können, werden 66 Messpunkte bei einer konstanten Schrittweite von $\Delta\tau = 60$ fs in einem linearen Zeitintervall von -1 ps bis 1 ps erfasst. Unter Verwendung eines exponentiell ansteigenden Zeitabstands werden schließlich die restlichen Messpunkte im Zeitbereich von 1 ps bis

3.3 Das Breitband-Anrege-Abfrage-Spektrometer

3.6 ns akquiriert. Üblicherweise wird pro Messpunkt über 1000 Einzelpulsmessungen gemittelt. Nach fünf bis fünfzehnmaliger Wiederholung jeder Messung besteht somit jeder Messpunkt aus 5000 bis 15000 Einzelpulsmessungen. Das eigentliche Signal, aus dem die transienten Spektren ermittelt werden, ergibt sich aus der Messung der Transmission der lichtangeregten Probe und der Transmission für die Probe ohne Anregepuls (siehe Abschn. 3.3.2). Zum Erhalt des normierten Transmissionssignals wird jeder zweite Anregepuls durch einen Zerhacker (engl.: chopper) geblockt. Schwankungen im Abfragepuls werden durch Referenzierung mit dem zweiten Spektrometer (RSp) ausgeglichen.

3.3.2 Datenverarbeitung und -modellierung

Prinzipiell werden mit dem in Abschn. 3.3.1 beschriebenen Messaufbau lediglich Lichtintensitäten der Anregepulse detektiert, die auf die Detektoren der Spektrometer SSp (sog. *Signal*) und RSp (sog. *Referenz*) fallen. Dabei unterscheidet man Lichtintensitäten, bei denen der Anregepuls die Probe durchstrahlt oder vorher durch den Zerhacker geblockt wird. Diese gemessenen Lichtintensitäten werden nun in einem am Lehrstuhl entwickelten Programmpaket (Z20) verarbeitet und ausgewertet (für Details das Programm betreffend siehe [75–77, 92]). In dem nachfolgenden Schema sind die einzelnen Schritte der Datenverarbeitung dargestellt. Zu Beginn liest ein PC nach jedem Laser-

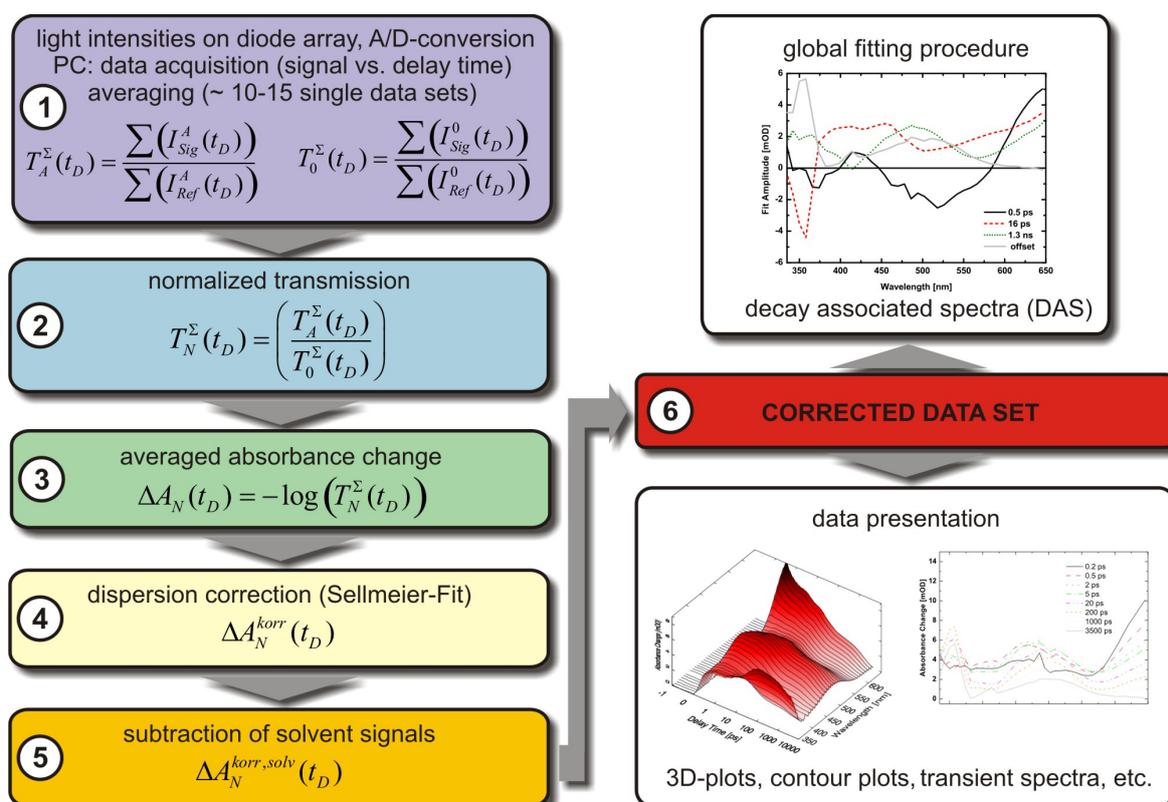


Abb. 3.9: Einzelschritte der Datenverarbeitung nach Durchführung des transienten Absorptions-experiments

3 Experimentelle Methoden

impuls die Werte für die Abfrage-Lichtintensität auf dem Signaldetektor $I_{Sig}^A(t_D)$ und die Abfragepuls-Lichtintensität auf dem Referenzdetektor $I_{Ref}^A(t_D)$ in Abhängigkeit der Verzögerungszeit t_D aus. Dabei durchstrahlt der Anregepuls die Probe. Da bei einer bestimmten Verzögerungszeit t_D mehrere Laserimpulse gemittelt werden, wird eine Anzahl N an Meßwerten (im Meßprogramm frei wählbar) addiert. Durch Division wird schließlich das normierte, gemittelte Transmissionssignal $T_A^\Sigma(t_D)$ berechnet (s. Abb. 3.9). Der gleiche Schritt wird durchgeführt, wobei in diesem Fall der Anregepuls durch den Zerhacker geblockt wird. Es wird die Summe aus N Abfragepuls-Lichtintensitäten auf dem Signaldetektor $I_{Sig}^0(t_D)$ mit der Summe aus N Abfragepuls-Lichtintensitäten auf dem Referenzdetektor $I_{Ref}^0(t_D)$ verglichen. Durch Division wird letztendlich das normierte, gemittelte Transmissionssignal $T_0^\Sigma(t_D)$ erhalten. Bildet man aus den normierten, gemittelten Transmissionen $T_A^\Sigma(t_D)$ und $T_0^\Sigma(t_D)$ den Quotienten, erhält man die normierte Transmission $T_N^\Sigma(t_D)$ und über die Logarithmierung die normierte Absorptionsänderung $\Delta A_N(t_D)$:

$$\Delta A_N(t_D) = -\log T_N^\Sigma(t_D) = -\log \frac{T_A^\Sigma(t_D)}{T_0^\Sigma(t_D)} \quad (3.6)$$

Nach Erhalt der normierten Absorptionsänderung wird die unterschiedliche Dispersion der variierenden Abtastwellenlängen mit Hilfe eines Sellmeier-Fits korrigiert. Um zusätzliche Lösungsmittel- und kohärente Signale am Zeitnullpunkt [104, 105] zu korrigieren, werden die betreffenden reinen Lösungsmittel in der Apparatur einzeln vermessen. Anschließend werden die normierten Absorptionsänderungen des reinen Lösungsmittels skaliert und von den normierten Absorptionsänderungen der Probensubstanz im gleichen Lösungsmittel subtrahiert. Man erhält letztendlich die korrigierte normierte Absorptionsänderung $\Delta A_N^{korr}(t_D)$, die für grafische Darstellung wie Auftragung von dreidimensionalen Plots bzw. Kontourplots und transiente Spektren verwendet werden kann.

Da die Interpretation der transienten Absorptionsmessungen zu einem akzeptablen Reaktionsmodell führen soll, werden die korrigierten und normierten Daten über einen globalen Fit bei den einzelnen Abfragewellenlängen λ_{Probe} modelliert:

$$\Delta A_{N,Fit}^{korr}(t_D) = \sum_{i \geq 0} a_i(\lambda_{Probe}) \cdot \exp\left(-\frac{t_d}{\tau_i}\right) \quad (3.7)$$

Es kommt dabei eine Kombination aus nicht-linearem Algorithmus (Levenberg-Marquadt) und einem least-square Verfahren⁵ zum Einsatz, wobei exponentielle Zeitkonstanten τ_i und zugehörige Amplitudenspektren $a_i(\lambda_{Probe})$ ermittelt werden. Zusätzlich wird die Zeitauflösung des Experiments über die Faltung der Fitfunktion mit der Kreuzkorrelationsfunktion von Anrege- und Abfragepuls berücksichtigt. Weitere Details wie auch mathematische Erläuterung und Methoden zur Auswertung werden ausführlich in [92] beschrieben.

3.4 Das Laser-LED Spektrometer

Wie in Kap. 2.2.3 bereits angedeutet, wurde in dieser Arbeit ein Laser-LED Spektrometer aufgebaut, um die Beobachtung molekularer Kinetiken im Nano- bis Millisekunden-

⁵entwickelt von Ingmar Hartl

Zeitbereich zu ermöglichen. Die üblicherweise eingesetzten Xe-Gasentladungslampen wurden in diesem Aufbau durch Hochleistungs-LEDs ersetzt. LEDs als elektronische Halbleiter-Bauelemente strahlen bei Stromfluss in Durchlassrichtung eine vom Halbleitermaterial abhängige spezifische Wellenlänge ab. Anders als Glühlampen sind LEDs keine Temperaturstrahler und emittieren Licht in einem begrenzten Spektralbereich. Sie haben eine geringe spektrale Bandbreite (ca. 15-20 nm), weshalb man bei LEDs häufig von "quasi-monochromatischen Lichtquellen" spricht. Die Lebensdauer von LEDs reicht von einigen tausend Stunden bei 5 W-LEDs bis zu über 100.000 Stunden bei mit niedrigen Strömen betriebenen LEDs. Sie weisen eine hohe Schaltgeschwindigkeit auf (bis zu 100 MHz) und finden somit Einsatz in der Optoelektronik⁶. Die Leuchtdiodenhersteller (z.B. Philips, Osram, Cree, Seoul Semiconductors, etc.) arbeiten intensiv an der weiteren Erhöhung des Wirkungsgrades (umgangssprachlich: "Licht-pro-Watt"). Da dieser schon seit einiger Zeit deutlich über dem von Halogenlampen liegt und da sich LEDs durch weitere Vorteile gegenüber Glühlampen wie z.B. geringe Wärmeabfuhr, Erschütterungsunempfindlichkeit, kurze Schaltzeiten und hohe Lebensdauer auszeichnen, ist weiterhin mit einer starken Verdrängung üblicher Glühlampen durch LEDs zu rechnen. Der sich stetig ausweitende Einsatzbereich von LEDs hat zur Folge, dass diese inzwischen über den gesamten sichtbaren Spektralbereich verfügbar sind. Durch die gezielte Auswahl der Dotierung können die Eigenschaften des erzeugten Lichtes variiert werden⁷. Hochleistungs-LEDs mit elektrischen Leistungen von 10-15 Watt (aktuell sogar 22 Watt mit bis zu 1100 Lumen Lichtausbeute - Quelle: Osram GmbH, OSTAR LED) sind aufgrund eines ausgefeilten thermischen Managements möglich. In dieser Arbeit

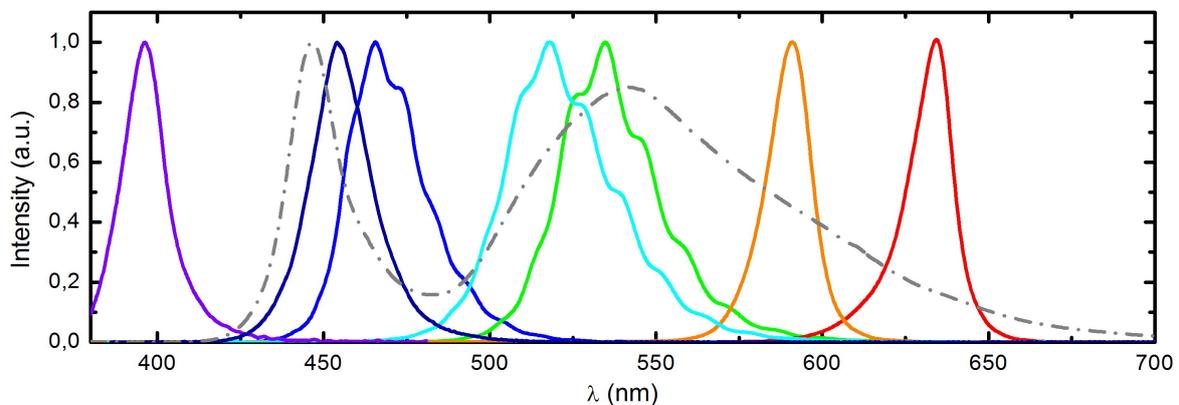


Abb. 3.10: Wellenlängen einer Auswahl der zur Verfügung stehenden 1 W-LEDs im sichtbaren Spektralbereich. Grau dargestellt ist eine "weiße" LED, die den Spektralbereich zwischen 500 - 600 nm abdeckt.

fanden Hochleistungs-LEDs (1 - 3 W) als kontinuierlich emittierende Lichtquellen Ein-

⁶Weitere Einsatzbereiche wären z.B. Statusanzeigen, Bewegungs- und Abstandssensoren (z.B. optische Computermaus), Großbildschirme, Belichtung von Tonerwalze bei LED-Druckern und viele mehr.

⁷Aluminiumgalliumarsenid (AlGaAs) - rot und infrarot, Indiumgalliumnitrid (InGaN) - UV, blau und grün, weiße LEDs - sind meistens blaue LEDs mit einer Phosphorschicht, die als Lumineszenz-Konverter wirkt.

3 Experimentelle Methoden

satz, um photoinduzierte Transmissionsänderungen abzufragen. Ein Auswahl der zur Verfügung stehenden Wellenlängen sind in Abb. 3.10 dargestellt.

3.4.1 Experimenteller Aufbau

In Abb. 3.11 ist schematisch der experimentelle Aufbau des Laser-LED-Spektrometers dargestellt⁸. Als Abbildungssystem wurden vier Kameraobjektive mit großer Apertur

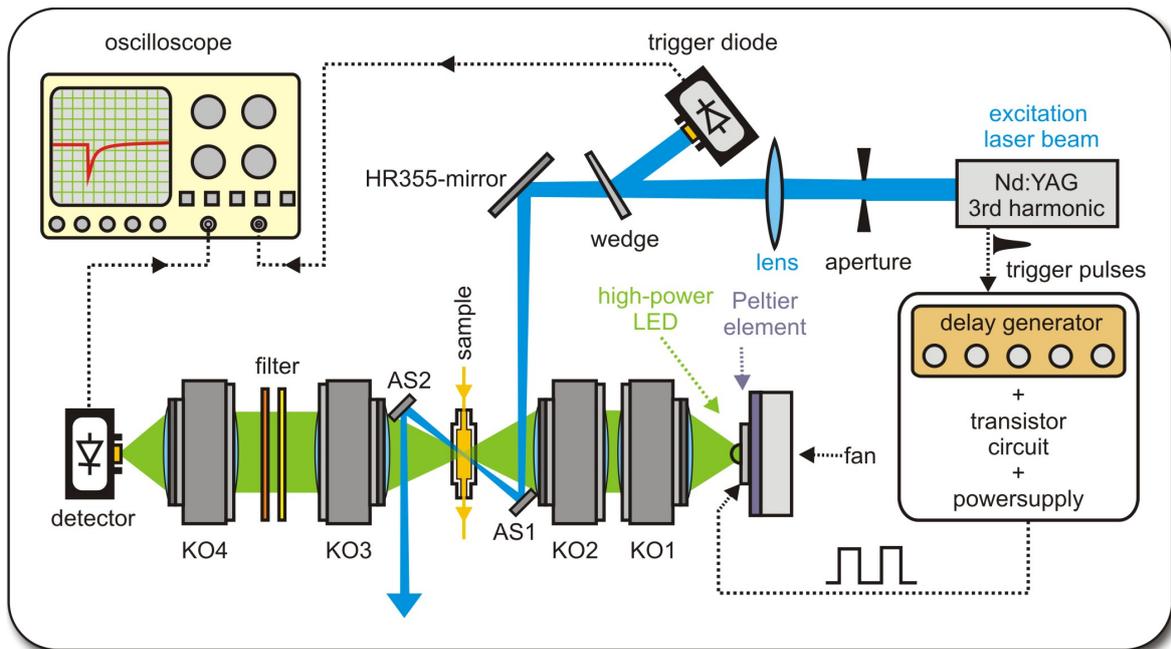


Abb. 3.11: Schematischer Aufbau des Laser-LED-Spektrometers. Als Abfragelicht finden Hochleistungs-LEDs Verwendung. Das Abbildungssystem besteht aus vier kommerziell erhältlichen Kameraobjektiven.

(Nikon AF 50 mm mit $f/D = 1.8$) verwendet [65]. Die jeweilige LED wurde vor dem ersten Kameraobjektiv (KO1) platziert und deren Licht über dieses Objektiv kollimiert. Mittels eines zweiten Objektivs (KO2) wurde das Licht in die Probe fokussiert. Die typische aktive Fläche einer LED liegt bei dem hier verwendeten 1 W-Typ bei $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Da ohne Lochblende zwischen LED und Objektiv KO1 gearbeitet wurde, wurden 1 mm-Bündeldurchmesser des Abfragelichts in der Probe erhalten. Nach Durchstrahlung der Probe wird das Abfragelicht erneut durch ein Kameraobjektiv (KO3) rekollimiert und über ein viertes Kameraobjektiv (KO4) auf die zur Detektion verwendete Photodiode (Thorlabs DET10A/M) abgebildet. Als Anregelichtquelle dient ein frequenzverdreifachter Nd:YAG-Laser (Continuum), der Laserpulse bei 355 nm mit einer Pulsdauer von 8 ns und einer Repetitionsrate von 40 Hz liefert. Das Anregebündel wurde über eine Quarzlinse (Brennweite $f = 1000 \text{ mm}$) am Probenort auf eine Fläche von ca. $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$

⁸Da keine fs-Anregelichtquelle verwendet wurde, müssen keine speziellen Anforderungen an die Durchmesser von Anrege- und Abfragelicht (z.B. Fokussierung des Anregungslichtes im μm -Bereich, etc.) gestellt werden.

verjüngt. Üblicherweise wird das Anregelicht in Laser-Flash-Aufbauten in rechtwinkliger Geometrie zum Abtastlicht in der Probe räumlich überlagert. Küvettendurchmesser von 10 mm finden hier Verwendung. Da im Fall dieser Arbeit nur geringe Probenmengen zur Verfügung standen und somit Volumina zwischen 2 - 3 ml verwendet wurden, kamen Durchflussküvetten mit 1 mm Schichtdicke zum Einsatz. Um einen effizienten räumlichen Überlapp von Anrege- und Abfragelicht zu gewährleisten, wurde das Anregelicht über einen Al-Spiegel (AS1) ($\emptyset = 8$ mm) unter einem Winkel von ca. 30° nicht-kollinear mit dem Abfragelicht in der Probe überlagert. Nach Durchstrahlung der Probe wird das Anregelicht über einen zweiten Al-Spiegel (AS2) ausgekoppelt.

3.4.2 Elektronische Ansteuerung, Datenerfassung und Auswertung

Die LEDs wurden im Pulsbetrieb verwendet. Zu diesem Zweck wurden sie für die Dauer einer Messung eingeschaltet und nach einer variabel einstellbaren Zeitspanne wieder abgeschaltet. Durch diese Betriebsart können mit den LEDs kurzfristig wesentlich höhere Leistungen erreicht werden, ohne diese zu beschädigen. Um den Pulsbetrieb zu realisieren, wurde über die Steuereinheit des Lasers der Ansteuerpuls des Q-Switch abgezweigt (Repetitionsrate 40 Hz) und in einen Delaygenerator (Systron Donner, 100C Puls Generator) eingespeist. Über diesen konnte die Verzögerung zwischen Anregepuls und Abfragelicht variabel eingestellt werden. Der Delaygenerator selbst diente als Treiber eines Transistorschaltkreises (Transistor 2N2222), über den die Stromversorgung der LED gewährleistet wurde. Die Triggerung des zur Datenerfassung benötigten Oszilloskop (Tektronix, TCS 320D, 50Ω Abschlusswiderstand) wurde über einen Reflex des Anregungslichts vorgenommen, der über eine Keilplatte auf eine Photodiode gelenkt wurde, die mit dem externen Triggerkanal des Oszilloskops verbunden war.

Über den Delaygenerator lässt sich die Dauer des LED-Pulses individuell an die jeweilige molekulare Kinetik anpassen (μs bis ms). Es kann somit der gesamte Verlauf der photoinduzierten Absorptionsänderung analog zur klassischen Laser-Flash-Photolyse pro einzeltem Anregungspuls aufgezeichnet werden. Die Signalstärke liegt im Bereich von ca. 10 mV. Während einer Messung wird über mehrere Einzelmessungen gemittelt, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Man zeichnet das Hintergrundsignal (Off-

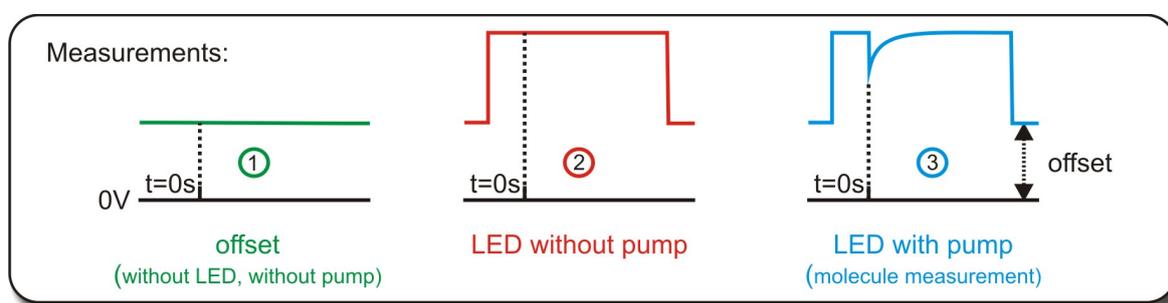


Abb. 3.12: Typischer Messablauf: es wird das Hintergrundsignal (Offset) ohne LED- und Anregungslicht gemessen. Anschließend wird das LED-Signal aufgezeichnet und schließlich die Molekülmessung mit LED- und Anregungslicht aufgenommen.

3 Experimentelle Methoden

set) auf (siehe Abb. 3.12)+-, um dieses später von dem LED-Signal und dem eigentlich Messsignal abziehen zu können. Anschließend wird das Signal, welches das LED-Licht auf der Photodiode erzeugt (ohne Anregungslicht) gemessen. Letztendlich erfasst man das Molekülsignal, indem man mit dem Anregungslicht die Probe durchstrahlt und mit der LED abfragt.

Zur Auswertung subtrahiert man den Offset von dem LED-Signal und von dem Molekülsignal. Dann teilt man beide Signale durch den gemittelten Wert vor dem sog. "Zeitnullpunkt" (siehe Abb 3.12 $t = 0$ s). Subtrahiert man schließlich vom Molekülsignal das LED-Signal und bildet den negativen dekadischen Logarithmus, erhält man die photoinduzierte Änderung der optischen Dichte $\Delta OD(t)$ der untersuchten Probe. Über eine einfache Fit-Routine im Software-Paket Origin lassen sich die Zeitkonstanten der molekularen Kinetik bestimmen.

3.4.3 Funktionstest des Laser-LED-Spektrometers anhand von Chromen-Messungen

Nach Aufbau des Laser-LED-Spektrometers wurden erste Tests an Chromen-18 durchgeführt. Dieses Molekül ist mit einem klassischen Laser-Flash-Aufbau (Xe-Hochdrucklampe, Nd:YAG-Anregung) bereits in der AG Kiefhaber (TU München) untersucht worden. Chromen 18 führt nach UV-Anregung eine perizyklische Ringöffnung der geschlossenen Form innerhalb von ~ 1 ps durch. Die thermische Relaxation der offenen Form zurück

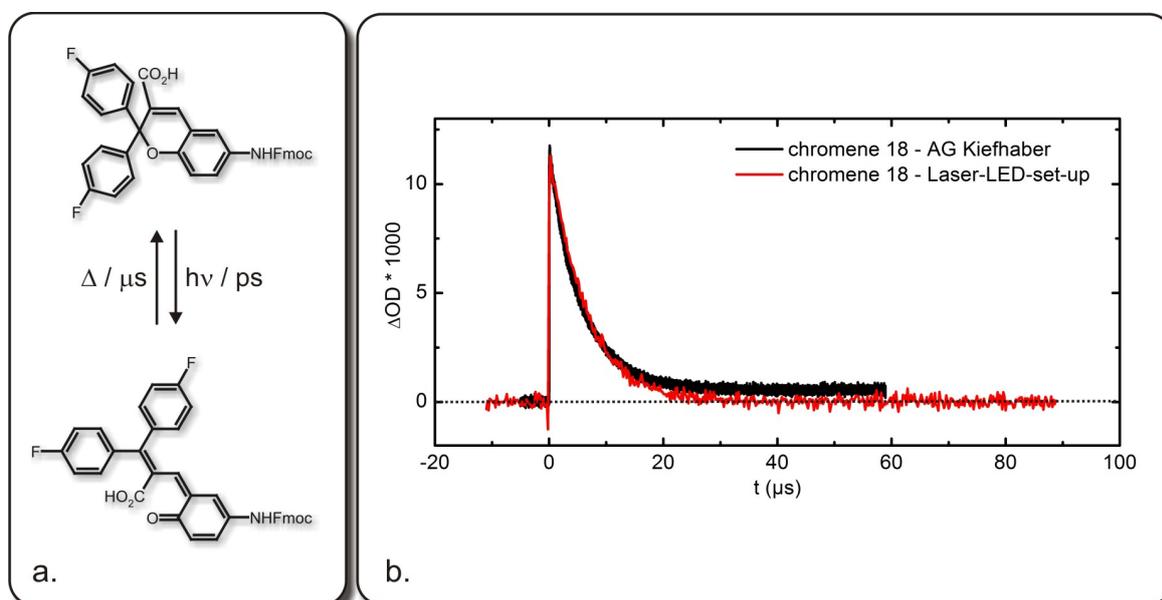


Abb. 3.13: a. Darstellung der stattfindenden Ringöffnung des Chromens 18. Die Ringöffnung ereignet sich auf der Pikosekundenzeitskala. Die Rückbildung der Spiroverbindung erfolgt im Zeitbereich von Sekunden. b. Erste Messungen zum Test der Funktionalität des Laser-LED-Spektrometers. Die am Spektrometer durchgeführten Chromen-Messungen (rot) lassen sich hervorragend mit den Messungen der AG Kiefhaber (schwarz - einmal geglättet) zur Deckung bringen.

zur geschlossenen Form erfolgt innerhalb weniger Mikrosekunden. Die am Laser-LED-Spektrometer durchgeführten Messungen (rot) zur Rückbildung der geschlossenen Form zeigen, dass diese mit einer Zeitkonstanten von $6 \mu\text{s}$ abläuft. Somit liegt eine schöne Übereinstimmung mit den Messungen der AG Kiefhaber (schwarz - einmal geglättet) (siehe Abb. 3.13) vor. Die Tatsache, dass bei den Kiefhaber-Messungen ein Offset übrig bleibt und das Molekülsignal nicht auf Null zurückgeht, ist darauf zurückzuführen, dass in einer Standküvette ohne Durchfluss gemessen wurde, wohingegen am neu aufgebauten Laser-LED-Spektrometer stets in Durchfluss gearbeitet wird. Die Dauer einer Messung ist aufgrund der Benutzerfreundlichkeit und der Ansteuerung bzw. Art der Datenerfassung auf wenige Minuten beschränkt. Um bei verschiedenen Wellenlängen die molekulare Kinetik zu beobachten, können die LEDs mit wenigen Handgriffen gewechselt werden.

3.5 Probenpräparation und Vorcharakterisierung

Synthesvorschriften für sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Diarylethene werden in [106] beschrieben. Nachfolgend wird beschrieben, welche Einzelschritte von der Probenbereitung bis hin zur transienten Absorptionsmessung vorgenommen wurden.

Die jeweilige zu vermessende Substanz wurde abgewogen und unter Lichtausschluss im gewünschten Lösungsmittel (hier Acetonitril oder Toluol) gelöst. Dabei wurde soviel Probensubstanz verwendet, dass die maximale Absorption in einer 1 mm dicken Quarzküvette ca. 2 - 2.5 OD beträgt. Anschließend wurden stationäre Absorptionsspektren mit einem Absorptionsspektrometer (Perkin-Elmer, Lambda 19) aufgenommen, um die Konzentrationseinstellung exakt vornehmen zu können.

Transiente Absorptionsmessungen

Da sowohl die Reaktion des Ringschlusses als auch die Reaktion der Ringöffnung der Diarylethene untersucht wurden, kamen zwei Belichtungsmethoden zum Einsatz, um eine hohe und konstante Konzentration der jeweiligen zu untersuchenden Spezies zu garantieren.

1. Die Lösungen wurden mit einer Kaltlichtlampe (Schott, Mainz, KLC2500) kontinuierlich belichtet, um eine möglichst hohe Konzentration des O-Isomers ($>95\%$) zu gewährleisten. Durch Einsatz eines GG495 Filters (Schott) wurde das Spektrum der Lampe eingengt, um ausschließlich C-Isomer anzuregen.
2. Durch kontinuierliche Belichtung der Probenlösung mit einer Hg(Xe)-UV-Lampe (Hamamatsu) wurde eine hohe Konzentration des C-Isomers erreicht, wobei das abgestrahlte Spektrum der Lampe durch einen GG385 Filter (Schott) beeinflusst wurde. Das dabei entstandene photostationäre Gleichgewicht, welches beide Isomere (O und C) enthält, wird hier als PSS400 bezeichnet. Das spezifische O/C-Verhältnis variierte je nach Substanz.

Abhängig vom untersuchten Prozess wurden die jeweiligen Lösungen unter Belichtung nach Methode 1 (Ringöffnung) bzw. Methode 2 (Ringschluss) mit einer Peristaltikpumpe (Masterflex, Model 7520-67) durch eine Durchflussküvette (Hellma, Quarzglas, $d = 500 \mu\text{m}$) gepumpt. Aufgrund des schmalen Durchflusskanals der Küvette ($b = 1$

3 Experimentelle Methoden

mm) und der daran angepassten Pumpengeschwindigkeit, wurde die durchströmende Probe jeweils zwischen den aufeinanderfolgenden Laserpulsen (Rep.Rate 1kHz) ausgetauscht. Die dabei eingesetzten Probenvolumina betragen in der Regel 3 ml. Durch die Begrenzung der Anregepulse auf Energien zwischen 100 - 200 nJ pro Lichtpuls wurde die Wahrscheinlichkeit für Mehrphotonenanregung vermindert. Die Linearität wurde vor Beginn der eigentlichen Messungen überprüft.

Quantenausbeuten

Die Reaktionsquantenausbeute ϕ_{PC} und die Fluoreszenzausbeuten ϕ_{Fl} wurden mit Hilfe stationärer kontinuierlicher Belichtungsquellen ermittelt. Für die Bestimmung der photochemischen Reaktionsquantenausbeuten O→C wird ein frequenzverdoppeltes Diodenlasermodul (Roithner, VLMA-1, 414 nm, 0.3 mW) eingesetzt. Die C→O-Reaktion wurde mit Hilfe eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers bei 532 nm initiiert. Zeichnet man die durch stationäre Belichtung induzierte Absorptionsänderung $\Delta OD(\lambda_A)$ für einen festgelegten Zeitraum Δt und ein bekanntes Probenvolumen (hier $V = 3$ ml) auf, kann man aus den ermittelten Daten über folgende Gleichung

$$\phi_{PC} = \frac{\Delta OD(\lambda_A) \cdot V \cdot N_A \cdot h \cdot c}{\epsilon_O(\lambda_A) \cdot P_L \cdot \lambda_A \cdot \Delta t} \quad (3.8)$$

die Reaktionsquantenausbeute bestimmen. Diese Gleichung gilt nur für den Fall, dass beide Isomere getrennte Absorptionsbanden besitzen, was für die DAE zutrifft. Hierbei ist N_A die Avogadro-Konstante, d die optische Weglänge h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, P_L die Laserleistung und λ_A die Wellenlänge der verwendeten Belichtungsquelle.

Fluoreszenzspektren wurden mit einem Fluoreszenzspektrometer (Specs, Fluorolog 1680, 0.22m) aufgenommen. Die spektrale Empfindlichkeit des Detektors wird anschließend mit Hilfe einer Korrekturfunktion berücksichtigt. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden ermittelt, indem Emissionsspektren der Proben aufgenommen wurden. Anschließend wurde unter gleichen Bedingungen das Emissionsspektrum einer Farbstofflösung mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute ($\phi_{(Farbst.)}$) aufgezeichnet. Es musste hierbei darauf geachtet werden, dass die optische Dichte von Farbstoff und Probe bei der Anregungswellenlänge exakt gleich sind. Hat man die Spektren der Probe und des Farbstoffs erhalten, wurde über die beiden Spektren integriert und anschließend die Fluoreszenzintensitäten I_{Probe} und $I_{Farbst.}$ verglichen. Über die folgende Gleichung

$$\phi_{Fl} = \frac{I_{Probe}}{I_{Farbst.}} \cdot \phi_{Farbst.} \quad (3.9)$$

wird schließlich die Fluoreszenzquanteausbeute ϕ_{Fl} bestimmt. Der sich ergebende Fehler liegt in der Größenordnung von ca. 10 % und kann auf Absorptionsunterschiede beider Proben und Messfehler des Spektrometers zurückgeführt werden.

DFT-Rechnungen

Zur Visualisierung der Grundzustandsstrukturen der einzelnen Isomere verschiedener Diarylethen-Verbindungen wurden Optimierungen der Grundzustandsgeometrien mit Gaussian98 [107] (Becke-3-LYP) und dem Basissatz 6-31G** vorgenommen.

4 Ringschlussreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

Die in Kap. 1 und 2.1 dargestellten interessanten Eigenschaften der Diarylethene motivierten die nachfolgende Untersuchung. In diesem Kapitel werden in einer detaillierten spektroskopischen Studie drei der in Kap. 2 vorgestellten Systeme bzgl. ihrer O→C-Isomerisierung untersucht und miteinander verglichen. Bei den drei Systemen handelt

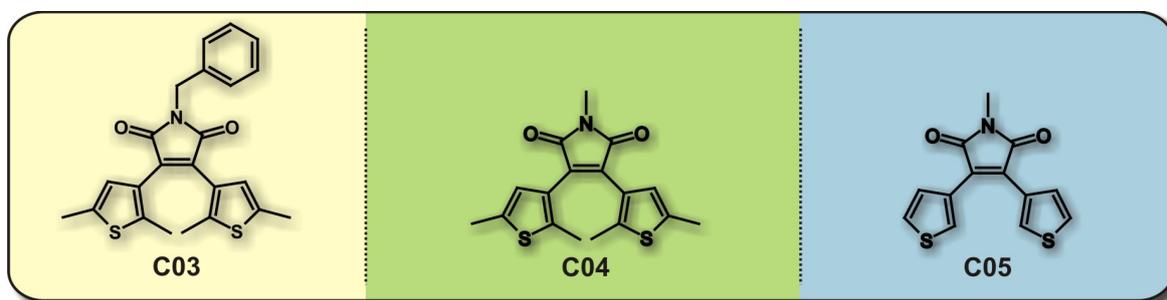


Abb. 4.1: In dieser Abbildung sind die in diesem Kapitel untersuchten Maleinsäureimide gezeigt. Sie werden der Einfachheit halber C03, C04 und C05 genannt. C05 unterscheidet sich von C03 und C04 durch die fehlenden Methylsubstituenten der Thiophenylringe. Komponente C03 besitzt im Gegensatz zu C04 noch eine Phenylgruppe, die über eine Methylengruppe mit dem Imid-Stickstoff verknüpft ist.

es sich um die in Abb. 4.1 dargestellten Bis(thiophen-3-yl)-maleinsäureimide. Sämtliche hier vorgenommenen Experimente wurden im Lösungsmittel Acetonitril durchgeführt.

4.1 Stationäre Spektroskopie

Die untersuchten Diarylethene können in zwei isomeren Formen existieren, wie in Abb. 4.2 dargestellt ist. Die offene Form (O-Isomer) zeigt das Hexatrien-Motif (HT) und kann eine photoinduzierte Ringschluss-Reaktion unter Ausbildung des C-Isomers ausführen. Diese zeigt das charakteristische Cyclohexadien-Motif (CHD) (siehe Kap. 2.1.1). In allen drei Molekülen aus Abb. 4.1 ist die zentrale Doppelbindung (Position 3) des Hexatriens durch ein Maleinsäureimid substituiert (Rückgrat) und die beiden restlichen Doppelbindungen (Position 1 und 5) durch unterschiedliche Arylgruppen (Thiophenyl und Dimethylthiophenyl) ersetzt.

Alle drei untersuchten DAE zeigen ähnliche Absorptionsspektren. Charakteristisch ist die breite Absorptionsbande bei 390 nm - welche dem Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ zuzuordnen ist - und eine zweite Bande bei 275 nm (siehe Abb. 4.3a - da die Absorptionsspektren von C03 und C04 nahezu identisch sind, werden hier exemplarisch nur die Spektren

4 Ringschlussreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

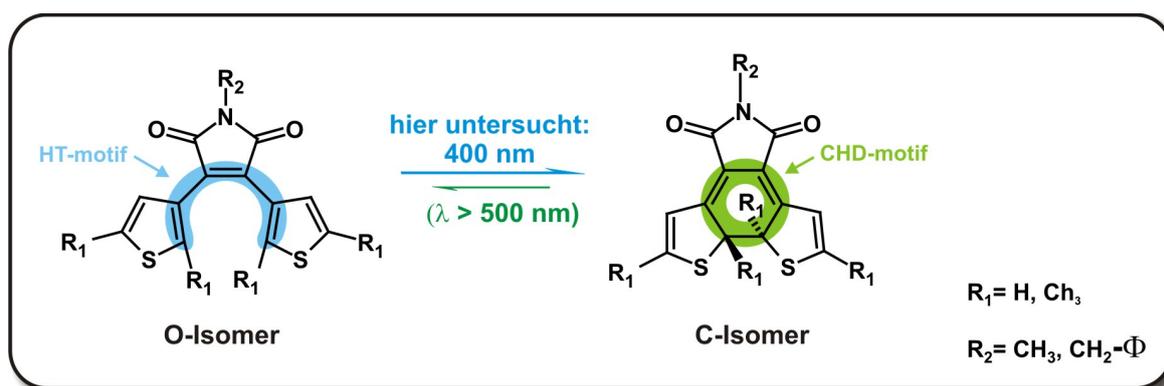


Abb. 4.2: In dieser Abbildung ist die ablaufende pericyclische Reaktion dargestellt. Die untersuchten Diarylethene können in den beiden gezeigten isomeren Formen vorliegen. In diesem Kapitel wird die Ringschlussreaktion untersucht.

für Molekül C04 gezeigt). Die Moleküle C03 und C04 zeigen ausgeprägtes photochromes Verhalten. Bestrahlt man diese mittels einer Hg(Xe)-UV-Lampe (siehe Kap. 3.5 - 400/430 nm), wodurch eine Anregung in die S_1 -Bande stattfindet, zeigt das Absorptionsspektrum eine starke Änderung (graue gepunktete Linien in Abb. 4.3a und Differenzspektrum in Abb. 4.3b). Es bildet sich ein photostationärer Zustand (PSS400) aus. Dieser enthält ~ 70 % C-Isomer und ~ 30 % O-Isomer. Dieses spezifische O/C-Verhältnis variierte leicht für C03 und C04. Zwei neue Absorptionsbanden erscheinen bei 355 und 500 nm und deuten auf die stattfindende Ringschlussreaktion hin. Diese Banden sind charakteristisch für die Bildung des C-Isomers. Die Osziillatorstärke steigt bei der Bildung des C-Isomers deutlich. Zusammen mit der starken Rot-Verschiebung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges, deutet dies auf eine stark planare Geometrie und höhere Konjugation im π -Elektronensystem des C-Isomers hin. In dieser planaren Geometrie besitzt das C-Isomer im Gegensatz zum O-Isomer geringere konformelle Freiheiten, da die Thiophenyl-Ringe miteinander verknüpft sind und somit die Drehbarkeit stark eingeschränkt ist. Belichtet man nun ausschließlich das C-Isomer von C03 und C04 in der langwelligen Bande mit einer Wellenlänge $\lambda > 490$ nm, beobachtet man eine Änderung des Absorptionsspektrums dergestalt, dass das ursprüngliche Ausgangsspektrum des reinen O-Isomers wieder erhalten wird. Somit ist die Ringöffnungs- bzw. Ringschlussreaktion von C03 und C04 ein reversibler Prozess.

Die Photochromie von C05 ist im Gegensatz zu C03 und C04 weniger stark ausgeprägt bzw. kaum vorhanden. Belichtung in die S_1 -Bande ruft spektrale Änderungen hervor, die Ähnlichkeiten mit den für C03 und C04 gefundenen haben (siehe Abb. 4.3c). Diese bei 350 nm und > 400 nm induzierten Absorptionsänderungen deuten auf die Bildung eines C-Isomers hin. Dennoch wird ersichtlich, dass die Amplituden der Absorptionsänderungen wesentlich schwächer als bei C03 und C04 ausfallen. Somit wird vermutet, dass die Bildung des C-Isomers wesentlich ineffizienter als bei C03 und C04 abläuft. Führt man analog zu den Ringöffnungsexperimenten von C03 und C04 die Belichtung des C-Isomers von C05 mit Wellenlängen $\lambda > 490$ nm durch, können nur Teile der Absorptionsänderungen des Spektrums rückgängig gemacht werden (siehe Abb. 4.3c).

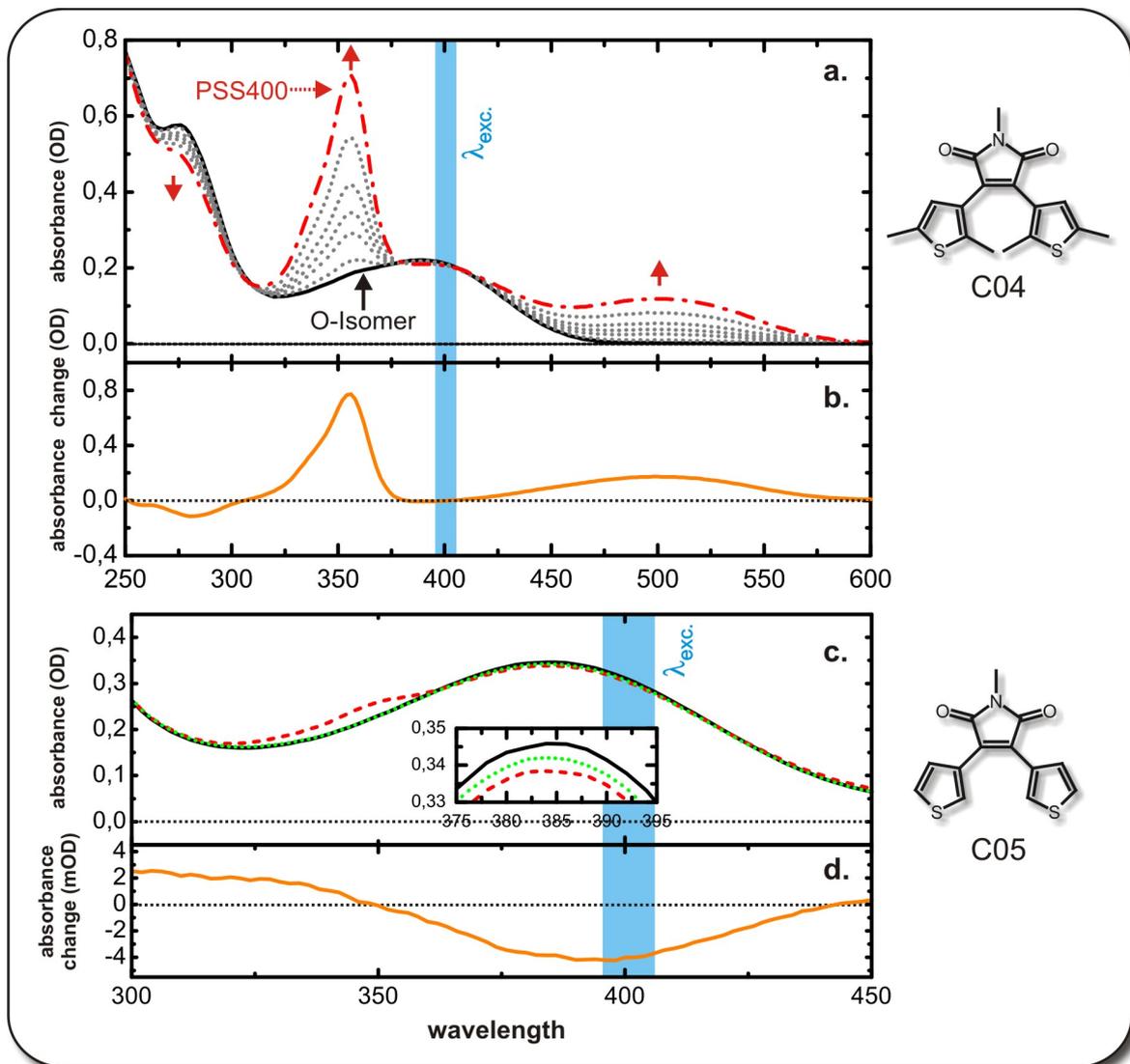


Abb. 4.3: a. Exemplarische UV/Vis-Absorptionsspektren für Molekül C04 der offenen Form (O-Isomer - durchgezogene schwarze Linie) und des photostationären Zustandes (rote Strich-Punkt-Kurve) bei Belichtung mit 400 nm. Die grauen gepunkteten Linien zeigen die Änderungen des Absorptionsspektrums nach Belichtungszeiten von 0s, 4s, 15s, 25s, 40s, 75s, 125s b. Differenzspektrum zwischen dem photostationären Zustand PSS400 und dem O-Isomer (C04) nach Belichtung mit 400 nm. c. UV/Vis-Absorptionsspektren für Molekül C05 der offenen Form (O-Isomer - durchgezogene schwarze Linie) Zusätzlich ist die Änderung nach 5s Belichtung bei 400 nm gezeigt (rote Strich-Kurve). Die grüne gepunktete Linie zeigt das Absorptionsspektrum nach 80 s Belichtung mit 515 nm (zu beachten ist die eingeschränkte Wellenlängenskala der unteren Graphen). d. Differenzspektrum zwischen den unter c. erläuterten Absorptionsspektren (rot und schwarz). Man sieht, dass die Photoreaktionen von C05 nicht 100% reversibel ablaufen.

Während die induzierte Absorption bei 350 nm und > 400 nm durch die Belichtung reduziert werden kann, ist es nicht möglich, das anfängliche Absorptionsspektrum wieder zu erhalten. Es verbleibt eine Absorptionsdifferenz, die in Abb. 4.3d dargestellt ist.

4 Ringschlussreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

Diese Differenz zeigt einen Verlust an Absorption in der 380 nm Bande und induzierte Absorption zwischen 300 und 350 nm. Belichtet man über einen längeren Zeitraum mit 400 nm, kann man eine Verstärkung dieser Absorptionscharakteristika beobachten. Offensichtlich wird zusätzlich zu dem nach Belichtung gebildeten Dihydro-Intermediat von C05 ein weiteres Photoprodukt generiert. Eine mögliche Reaktion beinhaltet die Ab-

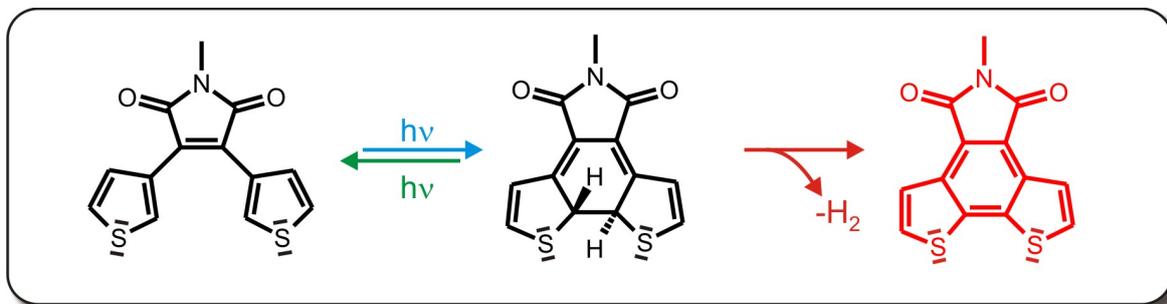


Abb. 4.4: Mögliche Konkurrenzreaktion nach Bildung des C-Isomers (Dihydro-Intermediat) von C05. Durch Wasserstoff-Abspaltung geht dieses in ein planares Molekül über, in dem der mittlere Ring aromatischen Charakter erhält. Ein über mehrere Ringe durchkonjugiertes π -Elektronensystem entsteht.

spaltung von molekularem Wasserstoff unter Ausbildung eines planaren Maleinsäureimid substituierten Phenanthren-ähnlichen Systems, in dem der mittlere Ring ebenfalls ein Aromat ist, was ein π -Elektronensystem zur Folge hat, welches über alle drei Ringe in Konjugation steht. Die Konkurrenzreaktion ist in Abb. 4.4 dargestellt. Sie wurde als mögliche Reaktion bereits in Kap. 2.1 erwähnt [40].

Betrachtet man die Fluoreszenz-Spektren der O-Isomere von C04 und C05, fällt auf, dass sie sich bzgl. der Position der Zentralwellenlänge der Emission als auch in ihrer Quantenausbeute unterscheiden (siehe Abb 4.5). Die Fluoreszenzemission des O-Isomers

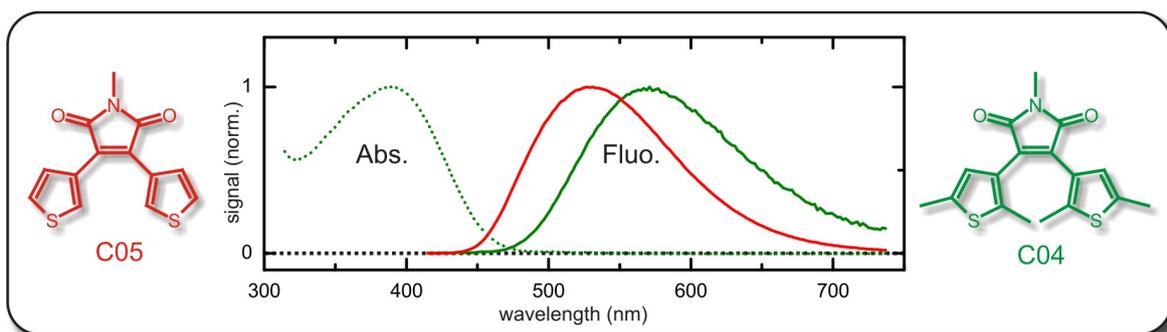


Abb. 4.5: Normierte Fluoreszenzspektren der O-Isomere von C04 (grün) und C05 (rot). Gepunktet dargestellt ist das Absorptionsspektrum des O-Isomers von C04. Die Anregungswellenlänge lag bei $\lambda_{exc.} = 400$ nm.

von C05 liegt bei ~ 530 nm, die des O-Isomers von C04 liegt bei ~ 570 nm (bezüglich C03 siehe Tabl. 4.1). Beide Positionen zeigen eine große Stokes-Verschiebung von ~ 7000

Molekül	Abs. (O)	Abs. (C)	Abs. (C)	Fluo. (O)	$\Phi_{PC}(O)$	$\Phi_{Fl}(O)$
C03	392 nm	356 nm	500 nm	573 nm	20±5%	0.3 %
C04	392 nm	356 nm	500 nm	569 nm	22±5%	0.4%
C05	386 nm	-	-	531 nm	-	29.0%

Tab. 4.1: Stationäre spektroskopische Daten der untersuchten Moleküle C03, C04 und C05. Gezeigt werden die Wellenlängen der Peakpositionen von Absorption und Fluoreszenz. Dabei werden die Absorptionspeaks sowohl des O-Isomers als auch die beiden Hauptpeaks des C-Isomers aufgelistet. Zusätzlich sind in den beiden rechten Spalten die photochemischen Quantenausbeuten des O→C-Isomerisierungsprozesses Φ_{PC} und die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{Fl} für das jeweilige O-Isomer gezeigt.

cm^{-1} und $\sim 8000 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte zeigen große Übereinstimmung mit verwandten Molekülen [108, 109]. Die Substanzen C03 und C04 ähneln sich nicht nur in ihren Fluoreszenzspektren, sondern auch in ihren Fluoreszenzquantenausbeuten. Diese liegen bei 0.3% (C03) und 0.4% (C04). Die photochemische Quantenausbeute für die Ringschlussreaktion liegt bei beiden Verbindungen C03 und C04 bei $\sim 20\%$.

Die Verbindung C05 zeigt ein komplett anderes Verhalten: man beobachtet eine sehr viel größere Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{Fl} = 29\%$ und eine sehr kleine Reaktionsquantenausbeute ($\Phi_{PC} < 1\%$). Alle Werte finden sich in Tab. 4.1.

4.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Die durch Belichtung mit UV-Strahlung bei 400 nm initiierte photochemische und -physikalische Reaktionsdynamik wurde für alle drei Moleküle C03 - C05 in ihrer offenen Form mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie untersucht.

Die ultraschnellen Absorptionsänderungen während der ersten 3.5 ns sind für die Moleküle C05 in Abb. 4.6 (C05) und Abb. 4.8 (C04) gezeigt.

Zeitaufgelöste Messungen an C05

Da C05 das "Grundgerüst" von C03 und C04 darstellt, soll es als erstes diskutiert werden. Nach der optischen Anregung von C05 (Abb. 4.6a/b, $\lambda_{exc.} = 402 \text{ nm}$) beobachtet man einen raschen Anstieg der Absorption innerhalb von 0.5 ps, der der Excited State Absorption (ESA) zuzuordnen ist. Die beobachtete ESA erstreckt sich hierbei über den gesamten betrachteten spektralen Bereich. Die das Spektrum überlagernden Modulationen können Grundzustandsausbleichen (GSB, 380 nm) nahe der Anregungswellenlänge und stimulierter Emission (SE) bei $\sim 505 \text{ nm}$ zugeordnet werden. Die stimulierte Emission ruft ein negatives Signal innerhalb dieses Wellenlängenbereichs hervor. Innerhalb der nächsten fünf Pikosekunden verschieben sich die Signalbeiträge, die der SE entsprechen, zu längeren Wellenlängen (525 nm). Auf der längeren Pikosekundenzeitskala sind weiterhin nur kleine zusätzliche Änderungen der Signalamplitude zu beobachten. Der Zerfall der induzierten Absorption bzgl. ESA und Verschwinden der stimulierten Emission findet erst auf einer Zeitskala von mehreren Nanosekunden statt. Selbst bei maximal möglicher Verzögerungszeit der Messapparatur (3.5 ns) sind noch Veränderungen

4 Ringschlussreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

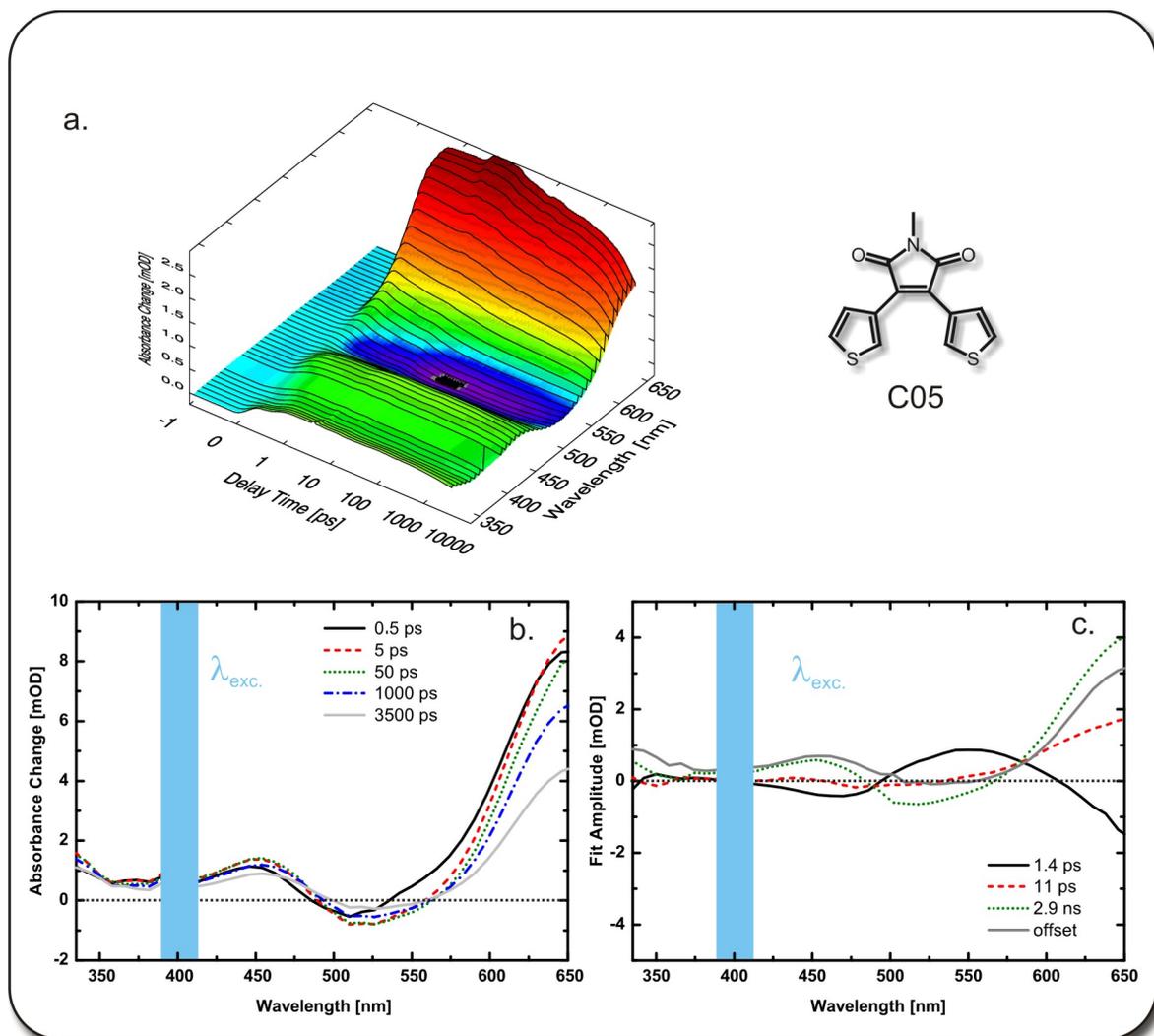


Abb. 4.6: a. 3D-Darstellung der transienten Absorptionsänderungen von C05 aufgetragen über der Verzögerungszeit und der Abfrage-Wellenlänge. Zu beachten ist hier die lineare Darstellung der Verzögerungszeit für $t_D \leq 1$ ps und die logarithmische Darstellung für spätere Verzögerungszeiten. b. Transiente Spektren bei Verzögerungszeiten 0.5; 5; 50; 1000 und 3500 ps. c. Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit des O \rightarrow C-Isomerisierungsprozesses mit 400 nm Anregung. Die mit "offset" bezeichnete Amplitude beschreibt hauptsächlich die Änderungen, die sich auf den 15 ns-Zerfall des angeregten elektronischen Zustandes beziehen.

der Absorption zu beobachten. Diesbezüglich wurden Emissionsexperimente mit Hilfe des in Kap. 3.4 beschriebenen Laser-LED-Spektrometers auf der Nanosekundenzeitskala durchgeführt. Diese Experimente zeigen, dass der angeregte elektronische Zustand letztendlich mit einer Zeitkonstanten von 15 ns zerfällt.

Mittels einer globalen Fitroutine ist es nun möglich, das zeitliche Verhalten der Absorptionsänderungen mit vier Exponentialfunktionen und den dazugehörigen Zeitkonstanten zu modellieren. Diese sind nachfolgend in Tab. 4.2 dargestellt. Die zu den Zeitkonstanten $\tau_1 - \tau_3$ gehörigen Decay Associated Spectra (DAS) sind in Abb. 4.6c

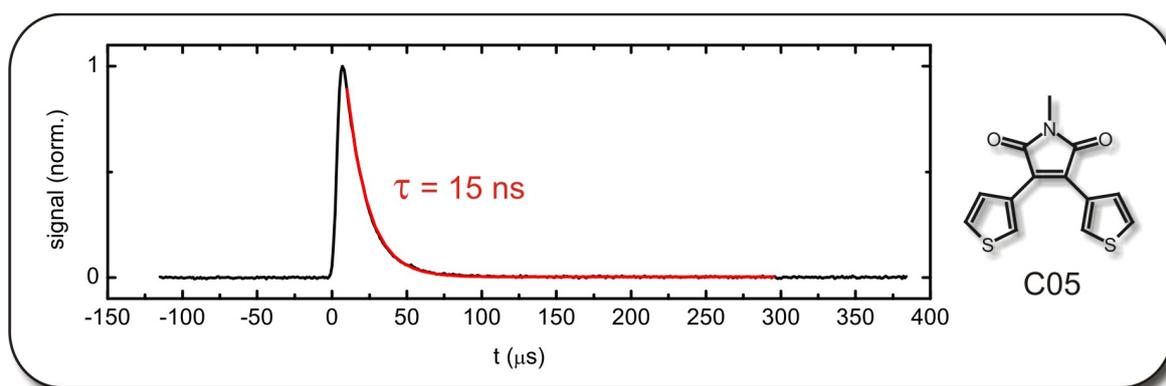


Abb. 4.7: Ergebnis eines Emissionsexperiments von C05 nach Anregung mit 355 nm am Laser-LED-Aufbaus. Es wird eine Zeitkonstante von 15 ns gefunden, die dem endgültigen Zerfall des angeregten elektronischen Zustandes zugeschrieben wird.

Molekül	τ_1 /ps	τ_2 /ps	τ_3 /ns	τ_4 /ns
C05	1.4	11	2.9	15*

Tab. 4.2: Zeitkonstanten der transienten Absorptionsmessungen der O \rightarrow C-Isomerisierung von C05 - erhalten aus einer globalen Fitroutine (* erhalten aus den Emissionsmessungen am Laser-LED-Spektrometer).

dargestellt. Die spektralen Charakteristika von τ_1 und τ_2 beschreiben Bewegungen des Moleküls auf der Potentialhyperfläche des angeregten Zustandes. Es können auf diesen Zeitskalen keine signifikanten Hinweise für Grundzustandsrückkehr gefunden werden (Zerfall der stimulierten Emission, Grundzustandserholung). Die schnellen Absorptionsdynamiken sind daher mit Relaxations-, Solvatationsprozessen in Verbindung mit Umordnungsvorgängen der Molekülkonformation nach Photoanregung verknüpft. Erst auf der Nanosekundenzeitskala zerfallen ESA und SE und der größte Teil der Moleküle relaxiert in den Grundzustand. Zusätzlich zeigen die unterschiedlichen DAS keine ausgezeichneten Charakteristika an den jeweiligen Wellenlängenpositionen, an denen die stationären Absorptionsmessungen auf eine Produktbildung hinweisen (siehe Abb. 4.3).

Zeitaufgelöste Messungen an C04

Ein Überblick der transienten Absorptionsänderungen von C04 zeigt ein deutlich anderes Verhalten als es für C05 der Fall ist (siehe Abb. 4.8). Die einzige Gemeinsamkeit beider Datensätze ist die unstrukturierte Absorptionsdifferenz, die bei frühen Verzögerungszeiten beobachtet werden kann. Es zeigt sich ESA mit Maximum bei Wellenlängen > 650 nm, die wiederum von stimulierter Emission bei 550 nm und einem schwachen Grundzustandsausbleichen in der Nähe der Anregungswellenlänge überlagert ist. Im Gegensatz zu C05 ändern sich bei dem Datensatz aus Abb. 4.8 die spektralen Signaturen bereits zu Beginn innerhalb mehrerer hundert Femtosekunden: während dieses Zeitbereichs erscheint eine breite ausgeprägte Absorptionsbande zwischen 430 und 530 nm wobei gleichzeitig die spektrale Signatur der stimulierten Emission zu höheren Wellen-

4 Ringschlussreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

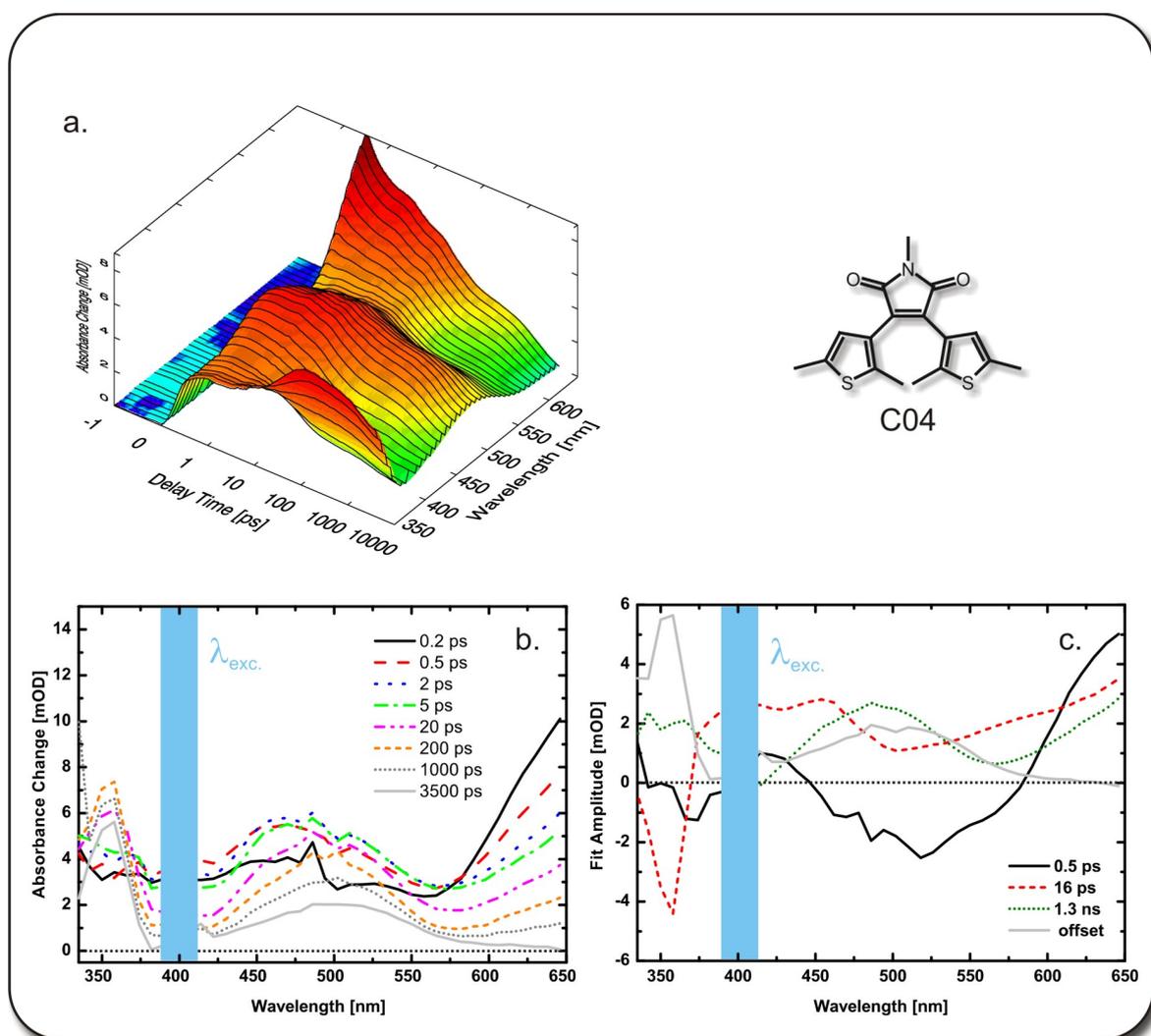


Abb. 4.8: a. 3D-Darstellung der transienten Absorptionsänderungen aufgetragen über der Verzögerungszeit und der Abfrage-Wellenlänge von C04. b. Transiente Spektren bei Verzögerungszeiten 0.2; 0.5; 2; 5; 20; 200; 1000 und 3500 ps. c. Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit des O→C-Isomerisierungsprozesses mit 400 nm Anregung.

längen hin zu 575 nm verschoben wird. Gleichzeitig sinkt die ESA bei Wellenlängen > 600 nm, während das Signal bei kürzeren Wellenlängen (< 400 nm) innerhalb dieser Zeit nahezu konstant bleibt.

Auf der Zeitskala zwischen 5-20 ps sind weitere Änderungen des Absorptionsdifferenzspektrums zu verzeichnen: bei 350 nm ist ein signifikanter Anstieg einer schmalen Absorptionsbande zu beobachten, während das der ESA zugeschriebene Signal bei $\lambda > 500$ nm um ca. 50 % abnimmt. Bei längeren Verzögerungszeiten (> 100) ps nimmt das Absorptionssignal fortschreitend eine spektrale Form an, welche dem Differenzspektrum der stationären Absorptionsmessungen (siehe Abb. 4.3b) ähnelt. Somit können diese sich ausbildenden spektralen Charakteristika dem sich bildenden C-Isomer zugeordnet

werden. Wiederum wird über eine globale Fitprozedur die beobachtete Kinetik mittels drei Exponentialfunktionen beschrieben (siehe Tab. 4.3). Die drei ermittelten Zeitkon-

Molekül	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ns
C04	0.5	16	1.3

Tab. 4.3: Zeitkonstanten der transienten Absorptionsmessungen der O→C-Isomerisierung von C04 - erhalten aus einer globalen Fitroutine.

stanten von $\tau_1 = 0.5$ ps, $\tau_2 = 16$ ps und $\tau_3 = 1.3$ ns inklusive eines konstanten Offsets sind notwendig, um die experimentellen Daten zu modellieren (siehe Abb. 4.8c).

In den DAS der Zeitkonstante $\tau_1 = 0.5$ ps beobachtet man eine Zunahme der Absorption im spektralen Bereich zwischen 450 bis 570 nm und eine Abnahme bei Wellenlängen > 570 nm. Diese spektrale Signatur wird Bewegungen auf der angeregten Potentialhyperfläche, Relaxations- und Solvatationsprozessen zugeordnet. Die negative Amplitude des DAS bei 0.5 ps könnte im Spektralbereich um 500 nm auf eine Verschiebung von stimulierter Emission, auf eine Änderung der ESA oder eine schnelle Bildung eines Photoproduktes hindeuten. Es können zwei Argumente angebracht werden, um die Bildung des C-Isomers im Subpikosekundenbereich auszuschließen:

- Es gibt keinen Anstieg der Absorption im Bereich der ausgeprägten Absorptionsbande des C-Isomers bei 350 nm.
- Es kann kein gleichzeitiger Rückgang der Signatur von stimulierter Emission im langen Wellenlängenbereich beobachtet werden.

Dies bedeutet, dass auf der Zeitskala von τ_1 die stimulierte Emission nicht abfällt, sondern eine Verschiebung ihres Spektrums stattfindet.

Das DAS, welches mit der Zeitkonstante $\tau_2 = 16$ ps verknüpft ist, zeigt spektrale Charakteristika, die man bei der Bildung des C-Isomers erwartet: Ein starker Zerfall der induzierten Absorption bei Abfragewellenlängen $\lambda_{Pr} > 375$ nm und einen starken Anstieg einer schmalen Absorptionsbande bei Abfragewellenlängen um 350 nm. Die spektralen Signaturen bei langen Wellenlängen deuten auf einen partiellen Zerfall der ESA hin.

Zu späten Verzögerungszeiten treten starke Absorptionsänderungen mit einer Zeitkonstanten von $\tau_3 = 1.3$ ns auf. Die dazugehörigen DAS verweisen auf einen weiteren Zerfall des angeregten elektronischen Zustandes, da dessen charakteristischen spektralen Eigenschaften den Zerfall der ESA-Bande bei $\lambda > 600$ nm und ~ 500 nm zusammen mit dem Verschwinden des Grundzustandausbleichens bei ~ 400 nm beinhalten. Dennoch findet sich kein Indiz für die Bildung der Bande bei $\lambda = 350$ nm mit dieser langen Zeitkonstanten.

Zu guter Letzt findet sich am Ende des möglichen Beobachtungsfensters ein Absorptionsdifferenzspektrum, welches mit dem Differenzspektrum der stationären Absorptionsmessungen übereinstimmt.

4 Ringschlussreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

Zeitaufgelöste Messungen an C03

Betrachtet man die zeitaufgelösten Absorptionsdaten von C03, so ähneln diese denen von C04 stark (siehe Abb. 4.9 - die detaillierte Spektren von C03 finden sich im Anhang A). Der Datensatz sieht dem von C04 sehr ähnlich, nur die mit der globalen Fitroutine

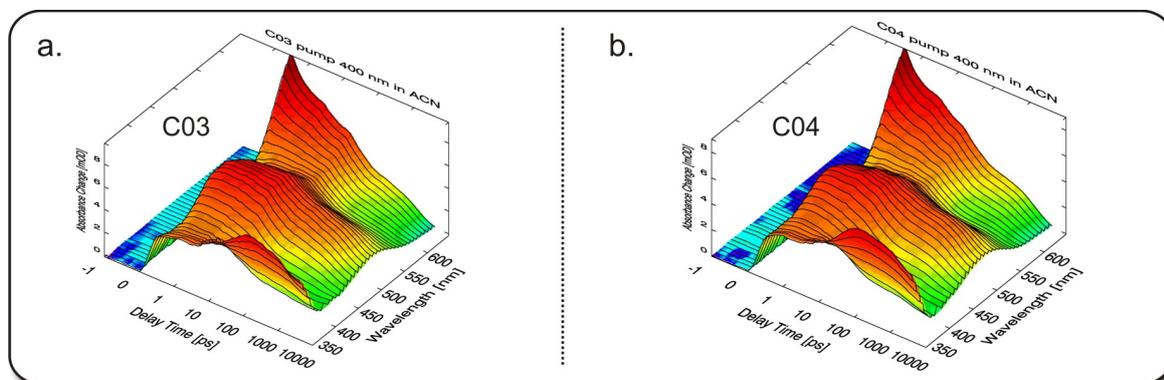


Abb. 4.9: Vergleich der transienten Absorptionsspektren von C03 (a.) und C04 (b.). Man sieht unmittelbar, dass sich die zeitaufgelösten Absorptionsdaten von C03 und C04 stark ähneln.

gefundenen Zeitkonstanten (siehe Tab. 4.4) sind leicht unterschiedlich. Die mit diesen

Molekül	τ_1 /ps	τ_2 /ps	τ_3 /ns
C03	0.4	17	0.9

Tab. 4.4: Zeitkonstanten der transienten Absorptionsmessungen der O→C-Isomerisierung von C03 - erhalten aus einer globalen Fitroutine.

Zeitkonstanten zusammenhängenden DAS zeigen die gleiche spektrale Form wie sie in den DAS für Molekül C04 gefunden werden.

Abschließend lassen sich die Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen:

- nach optischer Anregung zeigen alle drei untersuchten Moleküle Transienten mit Zeitkonstanten im Zeitbereich von ~ 1 ps, $\sim 10 - 20$ ps und $\sim 1 - 3$ ns. Molekül C05 zeigt keine signifikante Produktbildung auf der Pikosekundenzeitskala. Die Beobachtungen stimmen gut mit den kleinen Änderungen, die in den stationären Absorptionsmessungen von C05 nach cw-Belichtung verzeichnet werden können, überein. Andererseits wird ein stark fluoreszierender Zustand (Fluoreszenzquantenausbeute von 29 %) mit einer Lebensdauer im Nanosekundenbereich gefunden. Die transienten Daten erlauben nicht, die Produktbildung von C05 einer bestimmten Zeitkonstanten zuzuordnen.
- Die Moleküle C03 und C04 zeigen im Gegensatz zu C05 ein komplett anderes Verhalten im Anrege-Abfrage-Experiment. Nach einem initialen Relaxationsprozess auf der sub-pikosekunden-Zeitskala wird Produktbildung und ein damit verbundener Zerfall des angeregten Zustandes innerhalb $\sim 10 - 20$ ps beobachtet. Dennoch

verbleibt ein beachtlicher Teil der Moleküle innerhalb dieses Zeitbereichs im angeregten elektronischen Zustand. Der Zerfall dieser Moleküle in den Grundzustand des O-Isomers und nicht unter Produktbildung des C-Isomers findet innerhalb weniger Nanosekunden statt.

4.3 Entwicklung eines kinetischen Reaktionsmodells

Die experimentellen Daten zeigen, dass die Substitution von Diarylethen-Molekülen sowohl die Reaktionsdynamik als auch die photochemische Quantenausbeute beeinflussen. Dabei kann man einerseits die Substitution des Maleinsäure-Imids als auch die der Thiophenylsubstituenten unterscheiden.

Substitution des Maleinsäure-Imids

Betrachtet man Molekül C03 und C04, so unterscheiden diese sich in der Substitution am Stickstoff-Atom. C03 ist am Stickstoff mit einer Toly-Gruppe und C04 mit einer Methylgruppe verknüpft. Diese unterschiedliche Substitution ruft nur kleine Änderungen der Ringschlusskinetik hervor. Die Absorptionsspektren bleiben nahezu unverändert, unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Substitution also kaum, die Quantenausbeuten für die Ringschluss-Reaktion sind so gut wie unbeeinflusst und der Zerfall des angeregten Zustandes wird nur leicht beschleunigt (0.9 ns für das Toly-substituierte DAE im Gegensatz zu 1.3 ns für das Methyl-substituierte DAE). Somit kann man sagen, dass das Verhalten von C03 und C04 nahezu identisch ist.

Substitution des Thiophenyl-Substituenten

Man findet bei Methylierung der Thiophenyl-Substituenten eine starke Änderung der Reaktionsparameter. Das unmethylierte Molekül C05 zeigt einen langlebigen (~ 15 ns) und stark fluoreszierenden ($\Phi_{Fl} = 29\%$) angeregten elektronischen Zustand S_1 . Die Ausbeute der Ringschluss-Reaktion ist klein ($< 1\%$), wie sich anhand stationärer als auch zeitaufgelöster Experimente zeigen lässt. Langanhaltende Belichtung im Bereich um 400 nm führt zu irreversiblen Änderungen der Probe.

Im Gegensatz dazu zeigen die beiden Methyl-substituierten Molekülen C03 und C04 transiente Absorptionsspektren, die auf die Bildung des C-Isomers mit einer Zeitkonstanten von 10 bis 20 ps hindeuten. Die photochemische Quantenausbeute liegt bei beiden Molekülen im Bereich von 20 %. Überraschenderweise zeigen die transienten Datensätze beider Proben ebenfalls eine Nanosekunden-Komponente mit der spektralen Signatur des Zerfalls eines angeregten elektronischen Zustandes.

Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Moleküle können durch Betrachtung der strukturellen Beschränkungen (sterische Effekte), die sich durch Methylierung der Thiophenylringe ergeben, erklärt werden. Für die offene Form der DAE Moleküle führt der Methyl-Substituent im Falle einer planaren Molekülgeometrie bzgl. der Thiophenylringe zu einer großen sterischen Hinderung (siehe Abb. 4.10). Diese sterischen Wechselwirkungen sind für die Heterogenität der Probenzusammensetzung im elektronischen Grundzustand verantwortlich (dies ist bereits von anderen DAE bekannt [111]). Die Probenzusammensetzung von C03 und C04 kann somit in zwei Typen offener Konfor-

4 Ringschlussreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

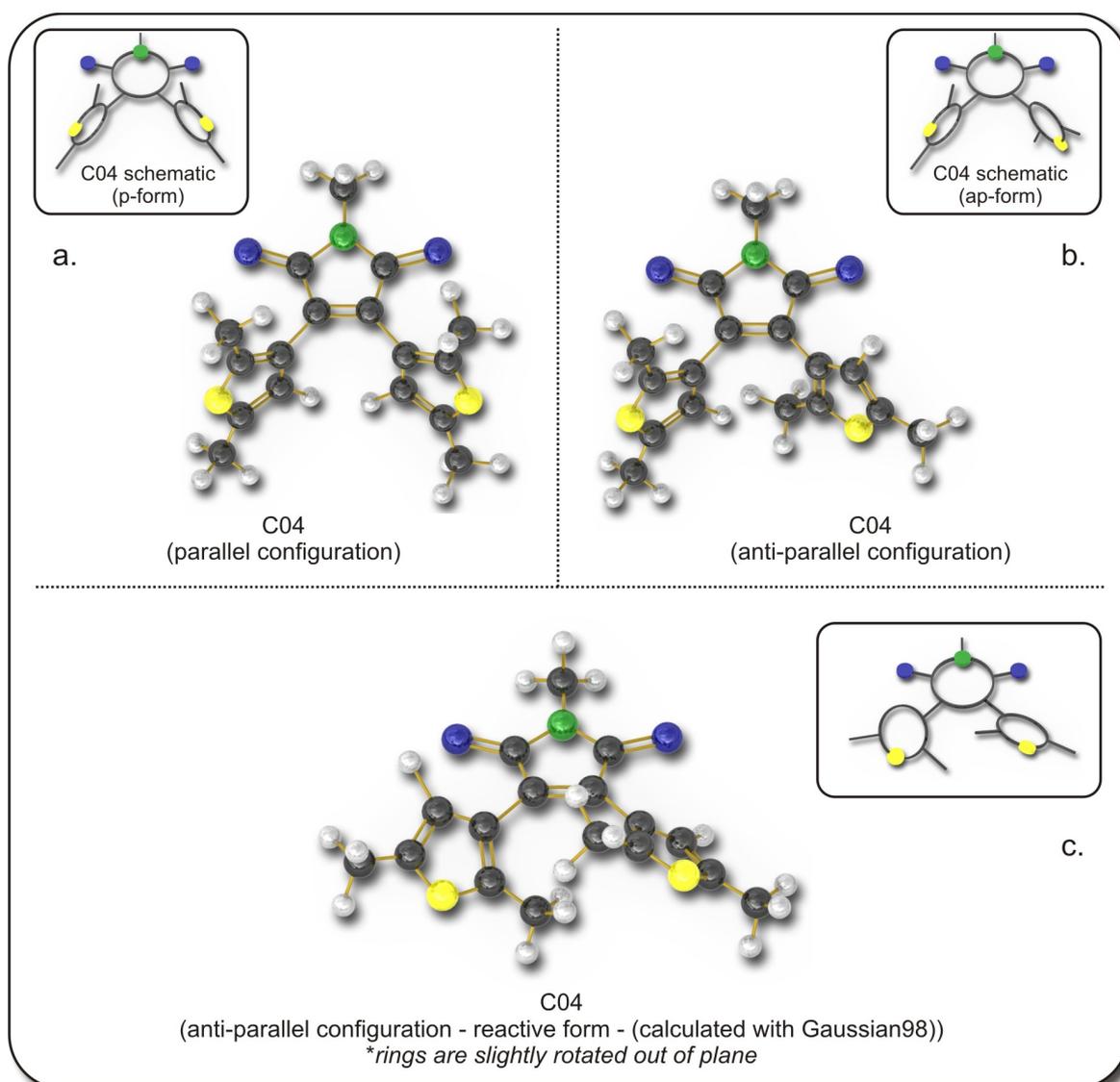


Abb. 4.10: In dieser 3D-Darstellung von C04 ist die sterische Hinderung der Thiophenylringe ersichtlich. Beide Ringe sind nicht in der Lage eine 360° Drehung um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung Thiophenylring-Maleinsäureimid durchzuführen. Es kommt zu einer heterogenen Aufspaltung der Probe in zwei Konformere: **a.** die parallele Konformation und **b.** die antiparallele Konformation [110]. In diesen stehen die Thiophenylringe zur Verdeutlichung des geometrischen Sachverhaltes senkrecht zur Ebene des Maleinsäure-Imids. **c.** Hier wird die reaktive antiparallele Konfiguration gezeigt, wie sie mit Gaussian98 berechnet wurde. Die Thiophenylringe sind leicht aus der Ebene des Maleinsäure-Imids herausgedreht und können durch eine kontrotatorische Bewegung die Ringschluss-Reaktion ausführen.

mere unterteilt werden: eine parallele und eine antiparallele Konfiguration [110]. Die parallele Konformation (siehe Abb. 4.10a) hindert die Diarylethen-Moleküle daran, eine lichtinduzierte Ringschluss-Reaktion auszuführen. Die antiparallele Konformation der Thiophenylringe (siehe Abb. 4.10b) führt zu einer geometrischen Anordnung, in der

4.3 Entwicklung eines kinetischen Reaktionsmodells

konrotatorische Bewegungen im Rahmen kleiner Winkel die Ringschluss-Reaktion ermöglichen. Dieses Verhalten ist bereits in der Literatur diskutiert worden [109, 110]: die photochemische Quantenausbeute wurde hier durch Einführung spezifischer Substituenten, durch die die antiparallele Konfiguration stabilisiert wird, verbessert.

Nachfolgend wird gezeigt, dass die gleiche Argumentation gestattet, das beobachtete Verhalten der untersuchten Proben zu erklären. Zu diesem Zweck werden in Abb. 4.11 bzw. Abb. 4.13 schematische Reaktionsmodelle gezeigt, um die experimentellen Ergebnisse auf molekularer Ebene zu diskutieren.

Die photoaktive Spezies C03 und C04

Eine Probe, welche die offene Form der beiden unterschiedlichen Konformere enthält, wird durch einen Lichtpuls bei 400 nm in den korrespondierenden Franck-Condon-Zustand (FC^*) angeregt (siehe Abb. 4.11). Es finden nachfolgend schnelle Relaxati-

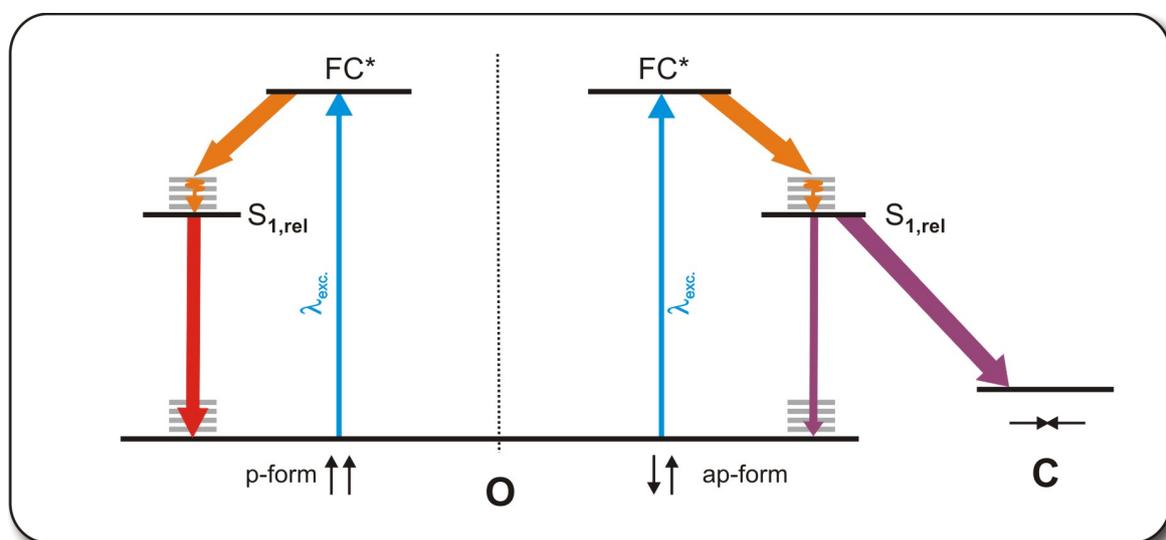


Abb. 4.11: Schematisches Reaktionsmodell für die O→C-Isomerisierung der untersuchten Diarylethene C03 und C04. Erläuterung siehe folgender Text.

onsprozesse auf einer Zeitskala von ~ 1 ps statt (wie für viele andere photochrome Moleküle beobachtet werden kann). Während dieser Reaktion finden Umordnungsprozesse des Moleküls und des umgebenden Lösungsmittels gemeinsam mit Schwingungsrelaxation statt. Bei den Molekülen, die sich in der günstigen antiparallelen Konfiguration bzgl. der Thiophenyl-Ringe befinden, führt die Änderung der elektronischen Struktur aufgrund des Anregungsprozesses zu einer konrotatorischen Bewegung und schließlich zum Ringschluss. Dieser ist für C03 und C04 innerhalb der 16 ps-Transienten abgeschlossen. Diese Deutung wird von der Form des DAS gedeckt, welches gleichermaßen den Zerfall der ESA als auch die Produktbildung mit dem 16 ps Prozess widerspiegelt. Die Produktbildung selbst ist aufgrund der schmalen Bande bei 355 nm offensichtlich (siehe dazu Abb. 4.3).

Moleküle, die sich in der inaktiven parallelen Anordnung bzgl. ihrer Thiophenyl-Ringe befinden, verbleiben im relaxierten S_1 Zustand und kehren über interne Konversion

4 Ringschlussreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

bzw. kleine Anteile strahlender Prozesse (Zeitkonstante τ_3) in den Grundzustand des O-Isomers zurück.

Bei Betrachtung der DAS im langen Wellenlängenbereich, in dem ESA das Signal dominiert, zeigt sich, dass das Signal für die mit τ_2 und τ_3 zu beschreibenden Prozesse ähnliche Amplituden aufweist. Man kann daraus schließen, dass die Moleküle den beiden Reaktionskanälen in einem Verzweungsverhältnis von 50:50 folgen. Die schwache fluoreszente Emission ($\Phi_{Fl} = 0.4\%$) von C03 und C04 hat ihren Ursprung hauptsächlich im relaxierten S_1 Zustand. Da die Lebensdauer dieses Zustandes sehr viel länger für den nicht-reaktiven als für den reaktiven Kanal ausfällt, ist die stationär zu beobachtende Fluoreszenz durch die nicht-reaktiven Moleküle dominiert. Nimmt man nun eine Strahlungslebensdauer von ~ 50 ns an (aus der Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi_{Fl} = 29\%$ und der Lebensdauer des angeregten Zustandes $\tau_4 = 15$ ns von C05 abgeleitet), weiterhin eine Lebensdauer des S_1 Zustandes von 1 ns mit einer Besetzung von ca. 50 %, so kann eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0.5 % abgeschätzt werden, die im Bereich der experimentell gefundenen Werte liegt (siehe Tab. 4.1).

Auch wenn die Analyse der experimentellen Daten unter Annahme einer heterogenen Probenzusammensetzung mit zwei Grundzustandskonformeren sehr überzeugend wirkt, können andere Erklärungsansätze nicht komplett ausgeschlossen werden. Die experimentellen Ergebnisse können durchaus auch über die Annahme eines Modells mit nur einem Grundzustands-Isomer interpretiert werden: in diesem Fall würde das gleichzeitige Auftreten des Photoproduktes als auch des S_1 Zustandes des Eduktes innerhalb der ersten 100 ps eine frühe Verzweigung der Reaktion im S_1 Zustand voraussetzen. Nach der Verzweigung würden die beiden Reaktionskanäle das System in völlig unterschiedlich Regionen des Konformationsraumes des angeregten elektronischen Zustandes führen. Aus diesem führt eine dieser Regionen das System mit einer 16 ps Zeit zu einer schnellen Ringschluss-Reaktion, wohingegen die andere das System auf einer Zeitskala von 1 ns zurück in den Grundzustand der offenen Form bringt.

Die nicht-photoaktive Spezies C05

Die reaktive Situation ist für die Probe C05 auf molekularer Ebene völlig anders: die reduzierten sterischen Einschränkungen von C05 (siehe Abb. 4.12) ermöglichen es dem Molekül, sich innerhalb eines großen Konformationsraumes zu bewegen. Es existieren keine ausgeprägten energetischen Barrieren, die einen größeren Teil der Moleküle in eine spezielle Konformation überführen, aus der eine Ringschluss-Reaktion stattfinden könnte. Das nachfolgend dargestellte Reaktionsschema trägt dieser Tatsache Rechnung (siehe Abb. 4.13). Als Konsequenz führt der Großteil der Moleküle nach Anregung in den Franck-Condon-Zustand (FC*) des angeregten elektronischen Zustandes von S_1 Relaxations- und Solvatationsprozesse sowie Schwingungsrelaxation ($\sim 1 - 10$ ps) aus, ohne den reaktiven Ort auf der Potentialenergiefläche annähernd zu erreichen. Schließlich kehren sie in den Grundzustand der offenen Form zurück. Offensichtlich spielen dabei konische Durchschneidungen im Sinne der Beschleunigung der internen Konversion bzw. ein kleinerer energetischer Abstand zwischen der S_1 und der S_0 Fläche keine Rolle. Die Absorptionsänderungen auf der Nanosekundenzeitskala zeigen, dass die Mehrheit der Moleküle über interne Konversion mit einer Zeitkonstanten von $\tau_3 = 3$ ns und $\tau_4 = 15$ ns in den Grundzustand zurückkehren. Der schwache Anstieg der Absorption im Bereich

4.3 Entwicklung eines kinetischen Reaktionsmodells

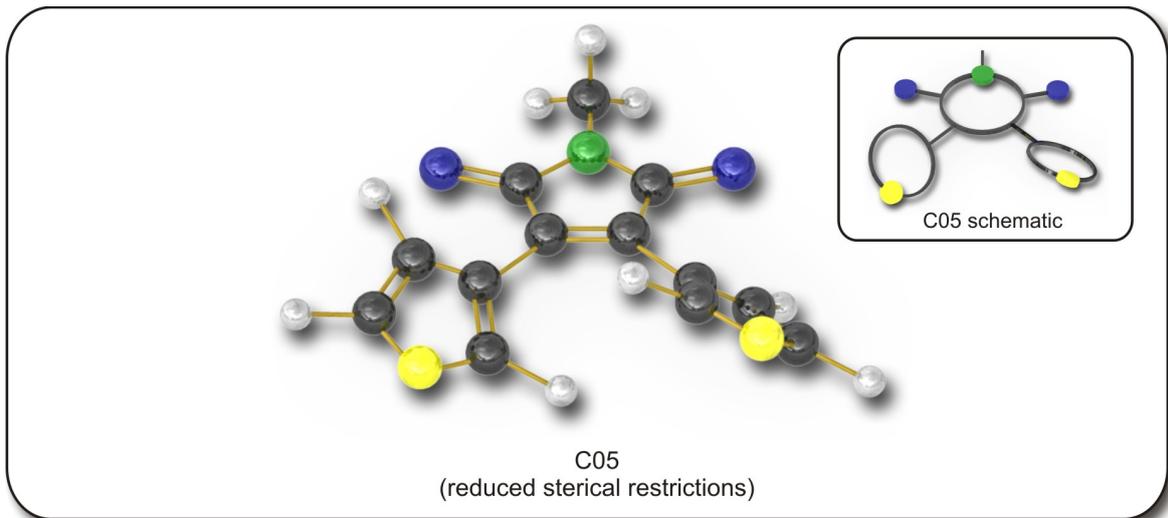


Abb. 4.12: In dieser 3D-Darstellung von C05 sieht man die reduzierte sterische Hinderung der Thiophenylringe aufgrund der fehlenden Methylsubstituenten. Beide Ringe sind frei um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung Thiophenylring-Maleinsäureimid drehbar. Somit ist dem Molekül ein großer Konformationsraum zugänglich.

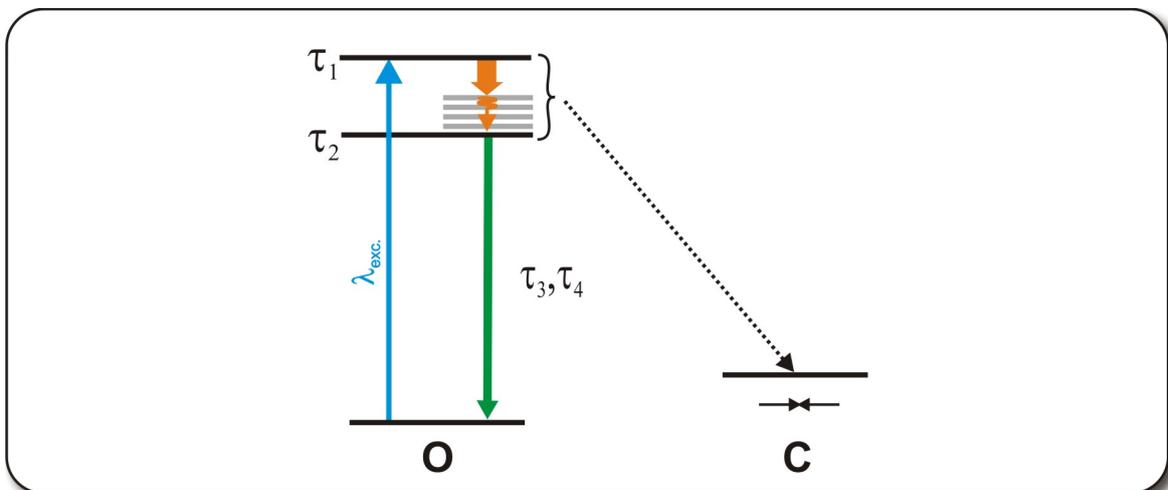


Abb. 4.13: Schematisches Reaktionsmodell für C05 nach erfolgter optischer Anregung. Ein Großteil der in den Franck-Condon-Zustand angeregten Moleküle führt Relaxations- und Solvationsprozesse aus.

der Absorptionsbande des C-Isomers um 350 nm herum (siehe Abb. 4.3c und d) weist evtl. auf die Bildung eines Produktes hin. Die kleine Amplitude verweist auf eine sehr geringe Quantenausbeute der Reaktion.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Ringschluss-Reaktion dreier in der Literatur unbeschriebener Diarylethene mit unterschiedlichen Substituenten sowohl am Stickstoff des Maleinsäure-Imidrückgrats als auch an den Thiophenylringen untersucht. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die Substitution am Imidstickstoff durch die jeweiligen Substituenten keinen merklichen Einfluss auf die Reaktionsdynamik und die Reaktionsausbeute hat. Hingegen führt die Methylierung der Thiophenylringe zu einer starken Beeinflussung der molekularen Eigenschaften.

Die Anwesenheit der Methylgruppen an beiden Ringen führt dazu, dass ein beachtlicher Anteil von im Grundzustand befindlichen Diarylethenmolekülen in einer Geometrie mit antiparallel zueinander stehenden Thiophenylringen bleibt. Die Ringschluss-Reaktion erfolgt hierbei auf einer Zeitskala einiger Pikosekunden mit einer photochemischen Quantenausbeute von $\Phi_{PC} \sim 20\%$. Dabei verwundert es, dass die Ringschlussreaktion abgeschlossen ist, bevor die spektrale Signatur des angeregten elektronischen Zustandes verschwunden ist. Diese Tatsache deutet auf die Koexistenz mit einer zweiten molekularen Spezies hin, in der die sterische Wechselwirkung eine photoinduzierte Ringschluss-Reaktion verhindert.

Bei Abwesenheit der Methylgruppen ist die Reaktionsquantenausbeute der Ringschluss-Reaktion stark reduziert und die Lebensdauer des S_1 Zustandes liegt im Zeitbereich von Nanosekunden. Daraus lässt sich schließen, dass das System einen großen Bereich des Konformationsraumes zur Verfügung hat, aus dem keine Ringschluss-Reaktion stattfinden kann.

5 Ringöffnungsreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

Nach der Behandlung der Ringschlussreaktion von C03, C04 und C05 in Kap. 4, soll dieses Kapitel an das vorherige anknüpfen und die Ringöffnungsreaktion der genannten Systeme untersuchen. Da C05 unter stationärer Belichtung keine Ringschlussreaktion ausführt, entfällt es bei der nachfolgenden Untersuchung. Es werden C03 und C04 (siehe

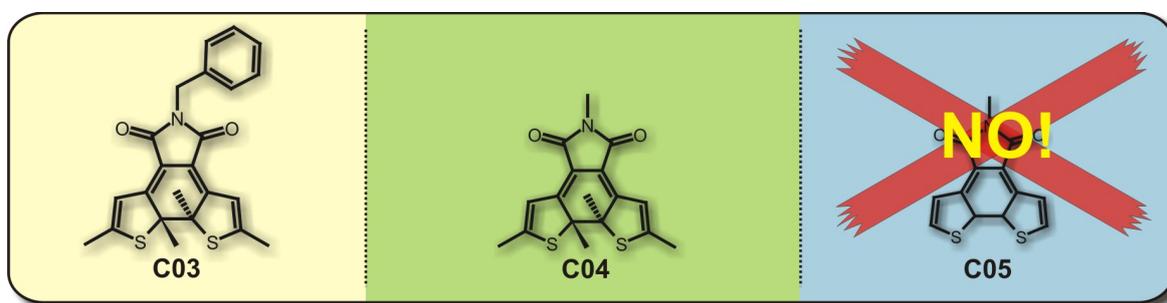


Abb. 5.1: Dargestellt sind die Strukturformeln der in diesem Kapitel untersuchten geschlossenen Maleinsäureimide C03 und C04. Wie im vorherigen Kapitel 4 gezeigt, führt C05 keine Ringschlussreaktion aus. Der einzige Unterschied zwischen C03 und C04 ist die Substitution am Maleinsäureimid-Stickstoff.

Abb. 5.1) einer detaillierten spektroskopischen Studie bzgl. des C→O-Isomerisierungsprozesses unterzogen. Durch die Untersuchungen dieses Kapitels erschließt sich in Kombination mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 die Reaktionsdynamik des kompletten Photozyklus der Diarylethene C03 und C04. Alle hier dargestellten Experimente wurden im Lösungsmittel Acetonitril vorgenommen.

5.1 Stationäre Spektroskopie

In Abb. 5.2 ist die untersuchte Ringöffnungsreaktion gezeigt. Ausgehend von dem geschlossenen Isomer (C-Isomer) wird durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 500$ nm die Ringöffnungsreaktion induziert. Die das Cyclohexadien-Motif (CHD) aufweisende geschlossene Form, geht dabei unter Ringöffnung in das offene Isomer über, welches das Hexatrien-Motif (HT) zeigt (s. Kap. 2.1.1).

Beide Moleküle zeigen ähnliche Absorptionsspektren (siehe Kap. 4 - da die Absorptionsspektren von C03 und C04 nahezu identisch sind, werden hier nur exemplarisch die Spektren von C04 gezeigt). Über Bestrahlung mit einer Hg(Xe)-UV-Lampe wird ein photostationärer Zustand (PSS400) erzeugt, in dem die Isomere in einem Verhältnis von ~ 70 % C-Isomer und ~ 30 % O-Isomer vorliegen (dieses Verhältnis variiert leicht

5 Ringöffnungsreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

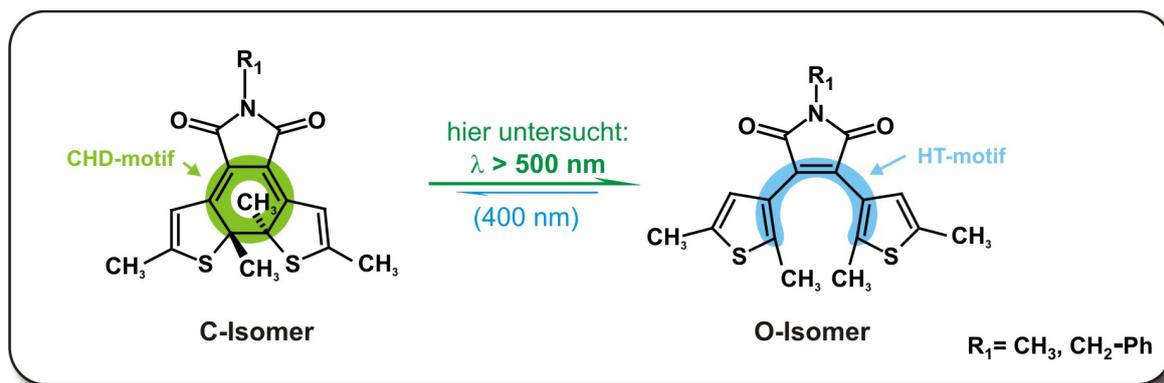


Abb. 5.2: Darstellung der in diesem Kapitel untersuchten pericyclischen Ringöffnungsreaktion. Beide Moleküle unterscheiden sich lediglich in der Substitution am Stickstoff des Maleinsäureimids. Das C-Isomer zeigt das charakteristische Cyclohexadien-Motif (CHD), wohingegen das O-Isomer das typische Hexatrien-Motif besitzt (HT).

für C03 und C04). Das resultierende Absorptionsspektrum des PSS400 ist in Abb. 5.3 (durchgezogene schwarze Linie) dargestellt. Im Gegensatz zum O-Isomer zeigt das Spek-

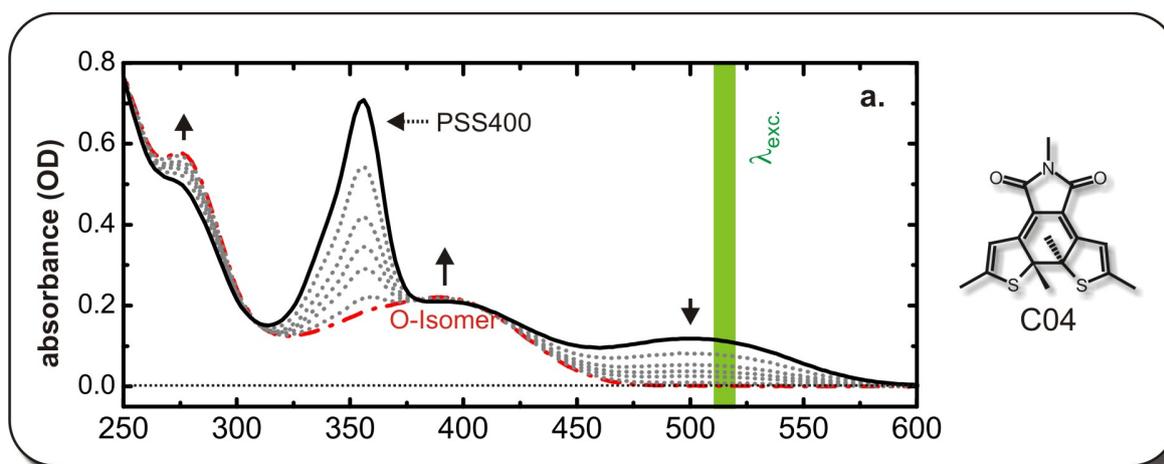


Abb. 5.3: Dauerstrich-Absorption des DAE C04 in einem O/C-Gemisch (PSS400 - durchgezogene schwarze Linie). Unter Belichtung mit $\lambda > 500 \text{ nm}$ kommt es gemäß der photoinduzierten Ringöffnungsreaktion zur Abnahme der Absorptionsbanden bei 355 nm und 500 nm und zu einer leichten Zunahme der Absorption bei 275 nm und 390 nm. Die grau gepunkteten Linien zeigen die Änderung des Absorptionsspektrums nach Belichtungszeiten 0s, 4s, 20s, 50s, 100s.

trum des C-Isomers zwei ausgeprägte Absorptionsbanden bei 355 und 500 nm, die für die Bildung des geschlossenen Isomers typisch sind. Die Bande bei 500 nm, die dem Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ des C-Isomers zuzuordnen ist - überlappt nicht mit dem Spektrum des O-Isomers. Somit kann durch Bestrahlung mittels einer langwelligen Lichtquelle (s. Kap. 3.5 - $\lambda > 500 \text{ nm}$) und somit einer Anregung in die S_1 -Bande des C-Isomers die Ringöffnung induziert werden. Die Änderungen des Absorptionsspektrums sind in

Abb. 5.3 durch die grau gepunkteten Linien dargestellt. Die beiden für das C-Isomer typischen Banden bei 355 und 500 nm verschwinden bei stationärer Belichtung. Das Absorptionsspektrum des reinen O-Isomers (Abb. 5.3 - rote Strich-Punkt-Kurve) bildet sich aus. Dies deutet auf eine stattfindende Ringöffnungsreaktion hin.

Analog zu den in Kap. 4 durchgeführten Analysen sinkt die Oszillatorstärke bei der Rückbildung des O-Isomers und es findet eine Blau-Verschiebung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs statt. Die durch den Ringschluss erzeugte planare Geometrie löst sich auf und die Thiophenylringe rearomatisieren. Gleiches Verhalten zeigen die Verbindungen bzgl. ihrer photochemischen Quantenausbeute. Diese liegt bei der Ringöffnung für beide Verbindungen bei $\sim 7\%$ (zum Vergleich: im Falle des Ringschlusses liegt diese bei 20% - siehe Kap. 4.1). Der geschilderte Prozess der Belichtung mittels Hg(Xe)-UV-Lampe (400/430 nm) zur Erzeugung des PSS400 mit anschließender Belichtung durch die Kaltlichtlampe ($\lambda > 500$ nm) kann ca. 10^4 Male wiederholt werden (analog zu den Erfahrungen bei den zeitaufgelösten Messungen bzgl. Belichtung und Umpumpvorgang der Probe), ohne eine Änderung des ursprünglichen Absorptionsspektrums der Probe, die reines O-Isomer enthält, verzeichnen zu können. Die Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktion stellt somit als Ganzes betrachtet einen reversiblen Photozyklus dar.

Betrachtet man die Fluoreszenz-Spektren der O- und C-Isomere von C04 (siehe Abb. 5.4), kann beobachtet werden, dass die Fluoreszenzemission des O-Isomers von C04 bei ~ 570 nm und die des C-Isomers im Vergleich zum O-Isomer um 26 nm rot-verschoben bei ~ 596 nm liegt. Das Emissionsspektrum des O-Isomers zeigt eine Stokes-Verschiebung

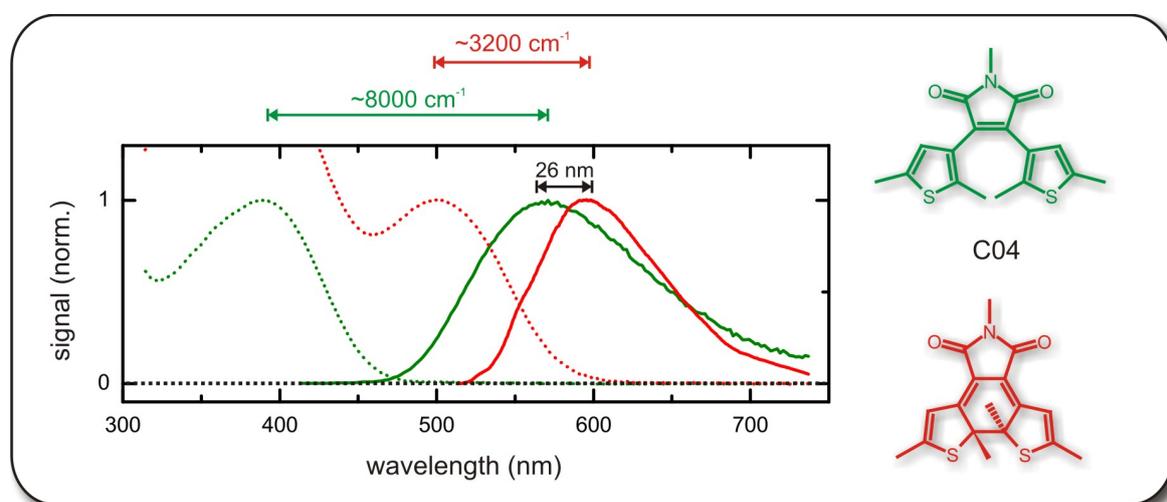


Abb. 5.4: Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren des O-Isomers (grün) und C-Isomers (rot) von C04. Die gepunkteten Linien stellen jeweils die Absorptionsspektren und die durchgezogenen Linien die Fluoreszenzspektren dar. Die Anregungswellenlänge lag im Falle des O-Isomers bei $\lambda_{exc.} = 400$ nm und beim C-Isomer bei $\lambda_{exc.} = 500$ nm (das Fluoreszenzspektrum des C-Isomers von C04 - rote durchgezogene Kurve - wurde einmal geglättet).

von $\sim 8000 \text{ cm}^{-1}$ und das des C-Isomers von $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte liegen im Bereich bekannter Literaturwerte [108, 109]. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der C-Isomere $\Phi_{Fl}(C)$ ähneln sich für beide Substanzen und liegen bei Werten $< 0.05\%$. Alle Werte

5 Ringöffnungsreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

Mol.	Abs. (O)	Abs. (C)	Abs. (C)	Fluo. (O)	Fluo. (C)	$\Phi_{PC}(C)$	$\Phi_{Fl}(C)$
C03	392 nm	356 nm	500 nm	573 nm	596 nm	$7\pm 5\%$	$<0.05\%$
C04	392 nm	356 nm	500 nm	569 nm	596 nm	$7\pm 5\%$	$<0.05\%$

Tab. 5.1: Stationäre spektroskopische Daten der untersuchten Moleküle C03 und C04. Die Wellenlängen der Peakpositionen von Absorption und Fluoreszenz der offenen (O) und geschlossenen (C) Isomere sind aufgelistet. Zusätzlich werden noch die photochemischen Quantenausbeuten des C→O-Isomerisierungsprozesses $\Phi_{PC}(C)$ und die Fluoreszenzquantenausbeuten $\Phi_{Fl}(C)$ für das jeweilige C-Isomer gezeigt.

der stationären Untersuchung finden sich in Tab. 5.1 zusammengefasst.

5.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Nun sollen beide Moleküle bezüglich ihres C→O-Isomerisierungsprozesses mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie untersucht werden. Dazu wird das PSS400 mit kurzen Lichtimpulsen bei 515 nm bestrahlt. Für die C→O-Isomerisierung ergeben sich schnellere Reaktionskinetiken im Vergleich zur in Kap. 4 untersuchten O→C-Isomerisierung.

Zeitaufgelöste Messungen an C03

Eine Übersicht über die durchgeführte Messung findet sich in Abb. 5.5a. Es zeigt sich anfänglich eine breite Absorption des angeregten Zustandes (ESA) die auf unterschiedlichen Zeitskalen in einen sehr kleinen Offset zerfällt. Zu späten Verzögerungszeiten findet sich eine konstante Absorptionsänderung, die der Produktbildung - dem O-Isomer - zuzuordnen ist. Die Ergebnisse der genaueren Analyse finden sich in Abb. 5.5b, in der transiente Spektren (TS) zu ausgewählten Verzögerungszeiten und Zerfallsspektren (DAS - Abb. 5.5c) aus einem globalen Fit gezeigt werden. Zu frühen Verzögerungszeiten des C-Isomers (Abb. 5.5a, 0.2 ps) zeigt sich eine breite Absorption des angeregten Zustandes (ESA) mit zwei Maxima bei 450 nm und 625 nm. Die ESA ist im Bereich um 500 nm deutlich reduziert und fällt im kurzwelligen Bereich < 450 nm stark ab. Sie ist im Bereich von 450 - 570 nm von GSB überlagert, weiterhin findet sich keine stimulierte Emission (SE). Zusätzlich zu den transienten Spektren finden sich im Datensatz der 3D-Darstellung bei kurzen Zeiten < 0.5 ps oszillatorische Komponenten, die als Wellenpakete gedeutet werden.

Das gesamte transiente Absorptionssignal zerfällt im beobachteten Spektralbereich auf einer Zeitskala von 10 ps (Abb. 5.5b, vgl. $t_D = 0.5$ ps, 2 ps, 5ps, 20 ps). Es verbleibt ein konstanter kleiner Offset (Abb. 5.5b, vgl. $t_D = 20$ ps, 50 ps), der spektrale Charakteristika der Produktbildung (O-Isomer) aufweist. Im grün markierten Bereich ist das Ausbleichen des C-Isomers aufgrund der Störung durch Streulicht nur schlecht zu beobachten.

Die kinetische Analyse in Abb. 5.5c zeigt ein biexponentielles Verhalten mit den Zeitkonstanten $\tau_1 = 3.3$ ps und $\tau_2 = 7.6$ ps (Tab. 5.2). Der durch Photoanregung gebildete Franck-Condon-Zustand (FC*) relaxiert innerhalb einer Zeitspanne < 0.5 ps in den S_1 -Zustand. Es findet sich zwar keine Zeitkonstante für diesen Prozess, aber die beob-

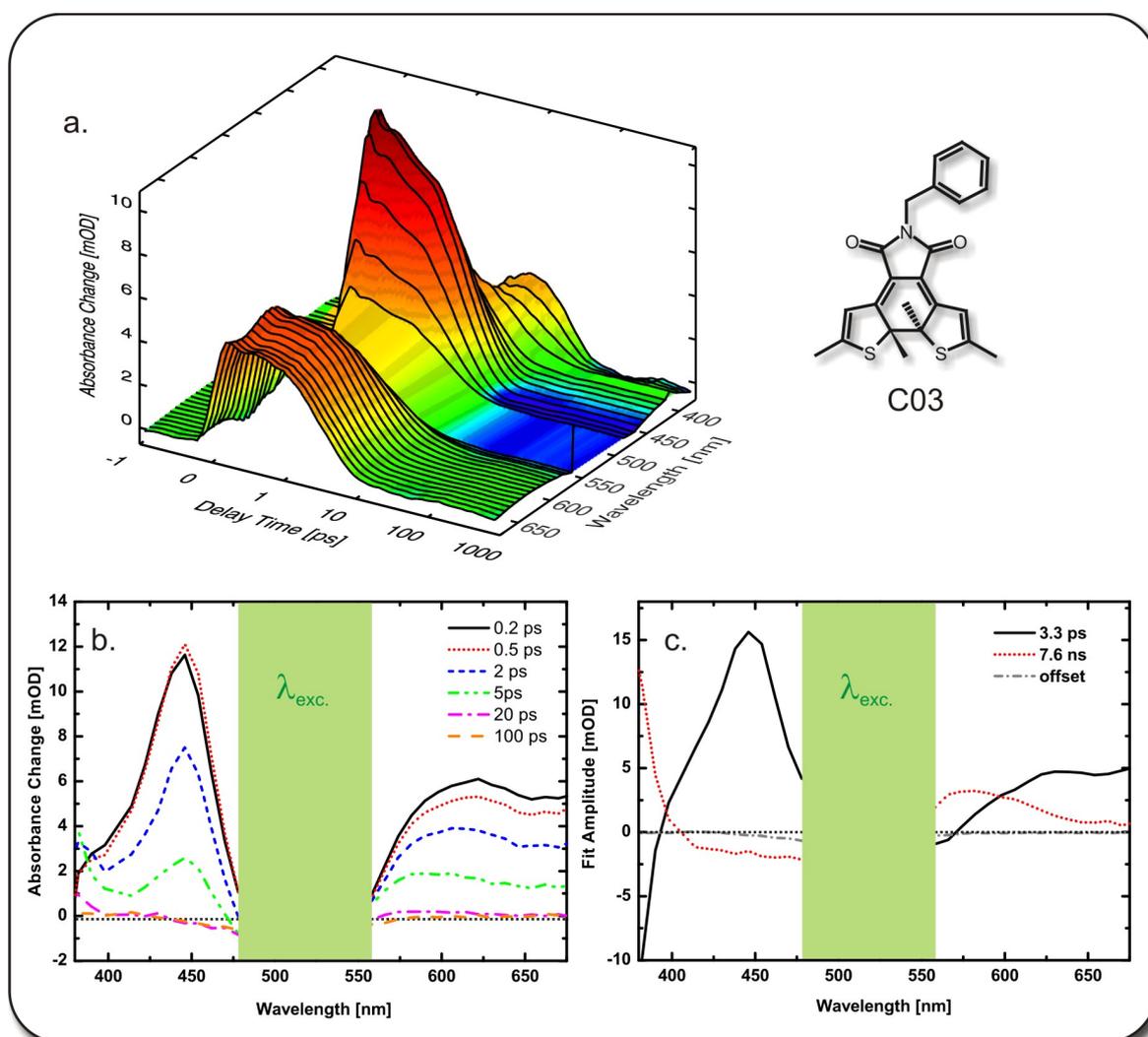


Abb. 5.5: a. 3D-Darstellung der transienten Absorptionsänderung von C03 aufgetragen über der Verzögerungszeit und der Abfrage-Wellenlänge. Zu beachten ist hier die lineare Darstellung der Verzögerungszeit für $t_D < 1$ ps und die logarithmische Darstellung für spätere Verzögerungszeiten. b. Transiente Verzögerungszeiten für 0.2, 0.5, 2, 5, 20 und 100 ps. c. Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit der C→O-Isomerisierung mit 515 nm Anregung. Der grün markierte Bereich überdeckt den Wellenlängenbereich, innerhalb dessen angeregt wurde und in dem aufgrund von Streulicht keine zuverlässigen Daten erhalten werden konnten.

Molekül	τ_1 /ps	τ_2 /ps
C03	3.3	7.6

Tab. 5.2: Zeitkonstanten der transienten Absorptionsmessung der C→O-Isomerisierung von C03 - erhalten aus einer globalen Fitroutine. Die 3.3 ps Zeitkonstante beschreibt die Ringöffnung, wohingegen die 7.6 ps Zeit Kühlprozessen zuzuordnen ist.

5 Ringöffnungsreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

achteten Wellenpakete erlauben diese Deutung. Insgesamt ändert sich das Aussehen der transienten Absorptionsänderung während des Übergangs $FC^* \rightarrow S_1$ nur schwach, somit vollziehen sich innerhalb dieser Zeitspanne keine nennenswerten strukturellen Veränderungen. Die spektrale Signatur der 3.3 ps Komponente weist eine große positive Amplitude bei 450 nm auf. Diese dominante Zeitkonstante beschreibt den Zerfall des Signals, die Ausbildung einer heißen Bande im Bereich < 400 nm (Übergang $S_1 \rightarrow S_0$) und die Photoreaktion der C \rightarrow O-Isomerisierung. Diese kurze Zerfallszeit deckt sich mit der kleinen Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_{Fl}(C) < 0.05$ %) die mit der C \rightarrow O-Isomerisierung und der damit verbundenen Lebensdauer des angeregten Zustandes verbunden ist.

Die sigmoidale Struktur der 7.6 ps Zeitkonstanten mit einer positiven Amplitude mit Maximum bei ~ 560 nm und negativen Amplitude mit Minimum bei ~ 475 nm ist eine typische spektrale Signatur, die für schwingungsangeregte Grundzustandsmoleküle zu erwarten ist. Sie wird Kühlprozessen dieser C-Isomere zugeordnet.

Nach Abschluss der Kühlprozesse verbleibt das finale Ausbleichspektrum (Offset - nach ca. 25 ps). Zu späteren Zeiten treten keine weiteren Veränderungen im transienten Ausbleichspektrum mehr auf. Dieser kleine Offset bestätigt gut die stationären Messungen der Reaktionsquantenausbeuten aus denen sich schließen lässt, dass ~ 93 % der angeregten Moleküle in den Grundzustand des C-Isomers relaxieren und ~ 7 % die Ringöffnungsreaktion vollziehen.

Zeitaufgelöste Messungen an C04

Betrachtet man die zeitaufgelösten Messungen von C04, so ähneln diese stark den Daten von C03 (die detaillierten Daten finden sich in Anhang A). Die mit der globalen Fitroutine erhaltenen Zeitkonstanten sind leicht unterschiedlich (siehe Tab. 5.3). Die mit

Molekül	τ_1 /ps	τ_2 /ps
C04	3.2	8.1

Tab. 5.3: Zeitkonstanten der transienten Absorptionsmessung der C \rightarrow O-Isomerisierung von C04 - erhalten aus einer globalen Fitroutine. Die 3.2 ps Zeitkonstante beschreibt die Ringöffnung. Die zusätzlich gefundene Zeitkonstante ist ebenfalls Kühlprozessen wie im Falle von C03 zuzuordnen.

diesen Zeitkonstanten zusammenhängenden DAS zeigen die gleiche spektrale Form, wie sie in den DAS für C03 gefunden werden. Dementsprechend wird auch hier die 3.2 ps Zeit dem Ringöffnungsprozess und die 8.1 ps Kühlprozessen zugeordnet.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- nach optischer Anregung zeigen beide Moleküle Prozesse mit Zeitkonstanten im Bereich von ~ 3 ps und $\sim 7 - 8$ ps.
- Die Datensätze beider Moleküle weisen bei kurzen Zeiten < 1 ps oszillatorische Komponenten auf, die als Wellenpakete gedeutet werden. Dies deutet auf einen initialen Relaxationsprozess auf der sub-pikosekunden-Zeitskala nach Anregung in den korrespondierenden Franck-Condon-Zustand hin.

- Es wird der Ringöffnungsprozess und damit der Zerfall des angeregten Zustandes mit ca. ~ 3 ps beobachtet. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes deckt sich qualitativ mit der kleinen beobachteten Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{Fl}(C) < 0.05$ %.
- Es schließen sich Kühlprozesse in den jeweiligen elektronischen Grundzustand an, die auf einer Zeitskala von $\sim 7 - 8$ ps ablaufen.

Diese Werte passen sich sehr gut in den Bereich bekannter Literaturwerte anderen DAE-Systeme ein [108, 109].

5.3 Modell für die Ringöffnung der untersuchten DAE

Die experimentellen Daten zeigen, dass die Substitution am Stickstoff-Atom nur eine kleine Änderung bzgl. der Ringöffnungskinetik analog zur Ringschlusskinetik (siehe Kap. 4) hervorruft. Sowohl die stationären als auch die zeitaufgelösten Absorptionsspektren von C03 und C04 unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Substitution kaum und die Quantenausbeuten der Ringöffnungsreaktion sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Die Betrachtung der zeitaufgelösten Messungen lässt ebenfalls den Schluss zu, dass das Verhalten von C03 und C04 auch bzgl. der Ringöffnung analog zur Ringschlussreaktion nahezu identisch ist.

Das Reaktionsmodell für C03 und C04

Die beobachteten spektralen und zeitlichen Signaturen aus den stationären Messungen und den transienten Absorptionmessungen lassen sich in einem Reaktionsmodell für die Ringöffnungsreaktion $C \rightarrow O$ interpretieren und zusammenfassen.

Das Modell der Ringöffnung der DAE ist in Abb. 5.6 als Schema dargestellt und beschreibt den direkten Übergang vom elektronisch angeregten Eduktzustand zu den heißen Grundzuständen der beiden Isomere C und O. Die an diesem Modell beteiligten Prozesse aus dem angeregten C-Isomer und ihre Raten sind im Einzelnen: Strahlender Zerfall (< 0.05 %), nichtstrahlende interne Konversion (IC mit ca. 93 %) und photochemische Ringöffnung (PC mit ca 7 %).

Eine Probe, die die geschlossene Form von C03 bzw. C04 enthält (im PSS400), wird durch einen Lichtpuls bei 515 nm in den entsprechenden Franck-Condon-Zustand (FC*) angeregt (siehe Abb. 5.6). Es finden schnelle Relaxationsprozesse auf einer Zeitskala < 1 ps statt. Diese Prozesse äußern sich in den oszillatorischen Komponenten, welche sich in den 3D-Daten (siehe Abb. 5.5) bei kurzen Zeiten < 1 ps zeigen.

Der Anregungsprozess induziert eine Änderung der elektronischen Struktur, die zu einer konrotatorischen Ringöffnungsbewegung führt. Diese ist für beide Moleküle C03 und C04 mit der $\sim 3 - 4$ ps Transienten abgeschlossen. Die geöffneten Moleküle weisen die Konfiguration auf, in der die Thiophenyl-Ringe zueinander antiparallel stehen. Die perizyklische Ringöffnungsreaktion führt zu etwa 7 % in das Photoprodukt und zu ca. 93 % in das Edukt. Diese Deutung spiegelt sich in der Form des DAS der 3 - 4 ps Zeit wider, welches gleichermaßen den Zerfall der ESA als auch die Bildung heißer Grundzustandsmoleküle (≤ 400 nm) mit dem 3.3 ps Prozess beschreibt und wird zusätzlich

5 Ringöffnungsreaktion von Thiophenylmaleinsäureimiden

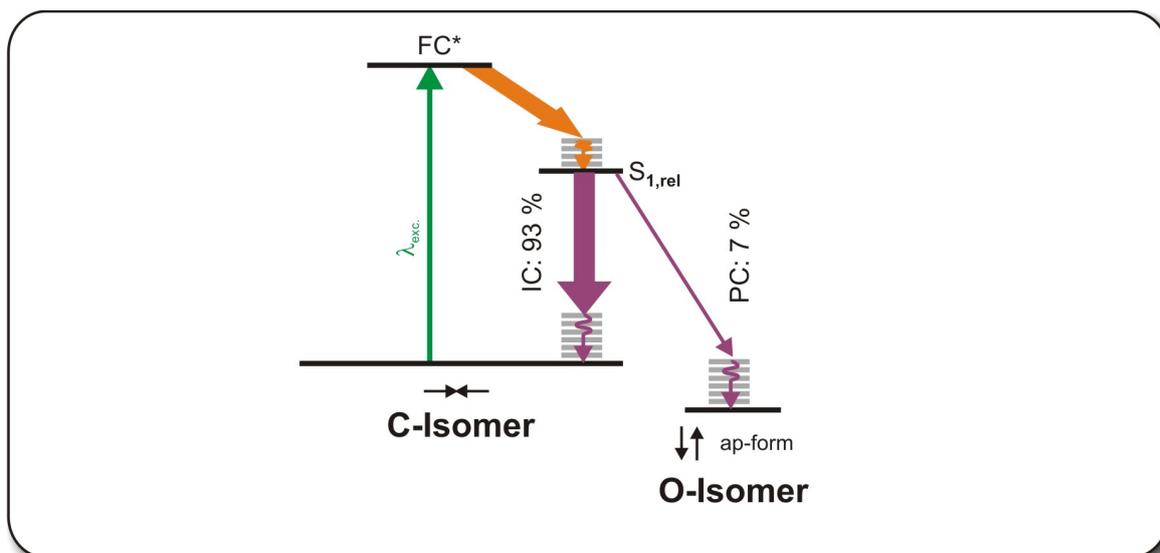


Abb. 5.6: Schematisches Reaktionsmodell für die C→O-Isomerisierung der untersuchten Diarylethene C03 und C04. Erläuterung siehe folgender Text.

noch durch die schwache Emission ($\Phi_{Fl}(C) < 0.05 \%$) unterstützt.

Die sich anschließenden Kühlprozesse in den jeweiligen Grundzuständen laufen auf einer Zeitskala von < 10 ps ab.

5.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde anknüpfend an die Aufklärung der Ringschlussreaktion von Kap. 4 die photoinduzierte Ringöffnungsreaktion der Diarylethene C03 und C04 untersucht. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die Substituenten am Stickstoff analog zur Ringschlussreaktion keinen merklichen Einfluss auf die Reaktionskinetik und -ausbeute haben.

Bei der photoinduzierten Ringöffnungsreaktion der untersuchten Diarylethene C03 und C04 handelt es sich um eine ultraschnelle, direkte Reaktion auf der Zeitskala weniger Pikosekunden (~ 3 ps). Die Reaktion selbst erfolgt mit einer photochemischen Quantenausbeute von $\sim 7 \%$. Die Ringöffnungsreaktion führt zur Bildung heißer Grundzustandsmoleküle, die nachfolgend über Kühlprozesse in den Grundzustand relaxieren. Es treten weiterhin keine langlebigen Intermediate auf.

Für andere molekulare Schalter, die auf dem identischen photochromen Motif der 1,6-elektrozyklischen intramolekularen Ringöffnungsreaktion beruhen, wie etwa die Klasse der Fulgide / Fulgimide, wird in der Literatur eine ähnliche Reaktionsdynamik erwähnt [7]. Diese chemisch verwandten Schalter weisen ebenfalls eine direkte ultraschnelle Ringöffnungsreaktion ohne intermediäre Zwischenzustände auf.

6 Schaltverhalten unsymmetrisch substituierter Thiophenylmaleinsäureimide

Nachdem in den Kapiteln 4 und 5 jeweils die Ringöffnungs- bzw. Ringschlussreaktionen von Thiophenyl-substituierten Maleinsäureimiden untersucht wurden, wird in diesem Kapitel die Reaktionsdynamik des vollständigen Photozyklus eines Diarylethen-Moleküls (DAE) betrachtet, welches unterschiedliche Substituenten in seiner Struktur aufweist. Das Molekül wird als C06 bezeichnet und ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Wie in Abb. 6.1 gezeigt, ist die zentrale Doppelbindung des Maleinsäureimid-

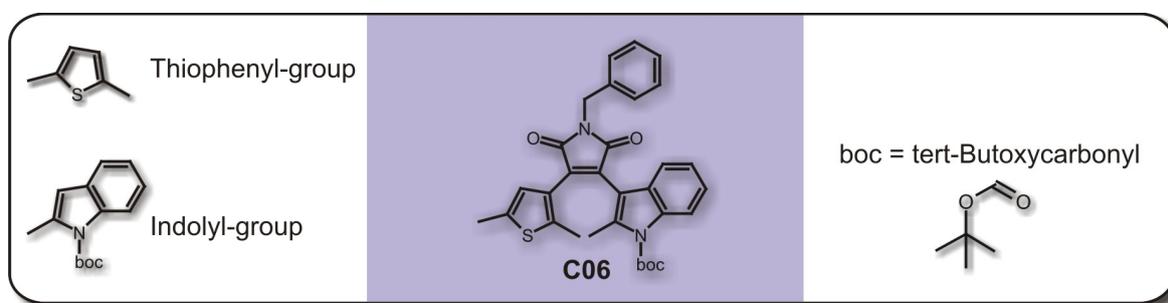


Abb. 6.1: Strukturformel des in diesem Kapitel untersuchten DAE C06. Der Maleinsäureimidteil ist am Stickstoff mit einer Tolylgruppe und an der zentralen Doppelbindung mit einer methylierten Thiophenylgruppe und einer methylierten Indolylgruppe verknüpft. Zusätzlich ist der Stickstoff des Indolylteils mittels einer tert-Butoxycarbonyl-Schutzgruppe (kurz: boc) verbunden.

Rückgrats einerseits mit einer methylierten Thiophenylgruppe (links) und andererseits mit einer methylierten Indolylgruppe (rechts) verknüpft. Dies wird nachfolgend als unsymmetrische Substitution bezeichnet. Der Indoly substituent ist über den Stickstoff mit einer tert-Butoxycarbonylschutzgruppe verknüpft. Zusätzlich befindet sich an der Stickstoffposition des Maleinsäureimids analog zu C03 eine Tolylgruppe.

Wie in Kapitel 2.1.1 erläutert, beeinflussen die jeweiligen Substituenten des DAE das Schaltverhalten bezüglich Reversibilität und thermischer Stabilität. Dabei spielt unter anderem die aromatische Stabilisierungsenergie des mit der zentralen DAE-Doppelbindung verbundenen Heterozyklus eine entscheidende Rolle (siehe Tab.2.2). Indol als Heteroaromat unterscheidet sich vom Thiophen nicht nur durch das elektronegativere Stickstoff-Atom, sondern auch durch die Tatsache, dass Indol einen benzolkondensierten Fünfring-Heteroaromaten darstellt. Es enthält ein über beide Ringe delocalisiertes aromatisches π -Elektronensystem, wodurch die Stabilität des Indols im Vergleich zu Thiophen erhöht wird. Es wird also ein durch den Indoly substituenten verändertes Schaltverhalten im Vergleich zu dem von C03 und C04 bekannten zu erwarten sein. In diesem Kapitel wird das Schaltverhalten (die $O \rightarrow C$ - und die $C \rightarrow O$ -Isomerisierungen)

6 Schaltverhalten unsymmetrisch substituierter Thiophenylmaleinsäureimide

von C06, d.h. für unsymmetrische Substitution, untersucht. Diese wird anschließend mit den in Kapitel 4 und 5 durchgeführten Messungen an symmetrisch substituierten DAE Messungen und den daraus entwickelten Reaktionsschemata verglichen. Sämtliche nachfolgende Messungen wurden im Lösungsmittel Acetonitril durchgeführt.

6.1 Stationäre Spektroskopie

Betrachtet man die in Abb. 6.2 schematisch dargestellte pericyclische Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktion von C06, so wird ersichtlich, dass auch dieses analog zu C03 und C04 in zwei isomeren Formen existieren kann. Unabhängig von der veränderten Substitution besitzt die offene Form des O-Isomers das zentrale Hexatrien-Motif (HT) und die geschlossene Form (C-Isomer) das Cyclohexadien-Motif. Durch Belichtung mit 400 nm bzw. mit Wellenlängen > 500 nm kann das eine Motif photoinduziert in das andere überführt werden. Die photochromen Reaktionen sind ein electrocyclischer Ringschluss bzw. eine elektrozyklische Ringöffnung. Das O-Isomer von C06 zeigt in dem Absorp-

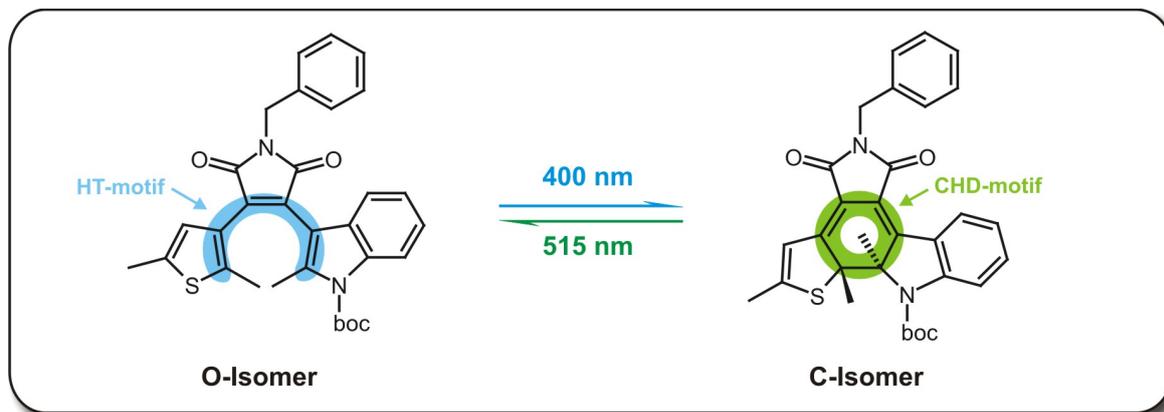


Abb. 6.2: Schema der untersuchten pericyclischen Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktion.

tionsspektrum in Abb. 6.3 ein ähnliches Absorptionsspektrum wie es bei C03 bzw. C04 beobachtet wird: dabei sind die Absorptionsbanden leicht verschoben. Die charakteristische Absorptionsbande des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs beider Formen O/C liegt bei 398 nm. Bestrahlt man C06 mittels einer Hg(Xe)-UV-Lampe (siehe Kap. 3.5 - 400/430 nm), so zeigt auch dieses ein signifikantes photochromes Verhalten. Die Anregung findet bei 400 nm in die S_1 -Bande des O-Isomers statt und ruft starke Änderungen im Absorptionsspektrum hervor, die sich von den bei C03 und C04 gefundenen unterscheiden (siehe graue gepunktete Linien in Abb. 6.3a und Differenzspektrum in Abb. 6.3b). Es bildet sich ein photostationärer Zustand (PSS400) aus, in welchem ein Gemisch von 60 % C-Isomer und 40 % O-Isomer vorliegt (Abb. 6.3 - Strich-Punkt-Kurve). Durch die Belichtung bilden sich neue Absorptionsbanden bei 326 nm, 378 nm und 500 nm aus, die Markerbanden für die Ringschlussreaktion darstellen.

Im Vergleich zu C03 und C04 (siehe Kap. 4.1) fallen die Amplituden der Absorptionsänderungen bei der Ringschlussreaktion schwächer aus. Zusätzlich kann die Ausbildung

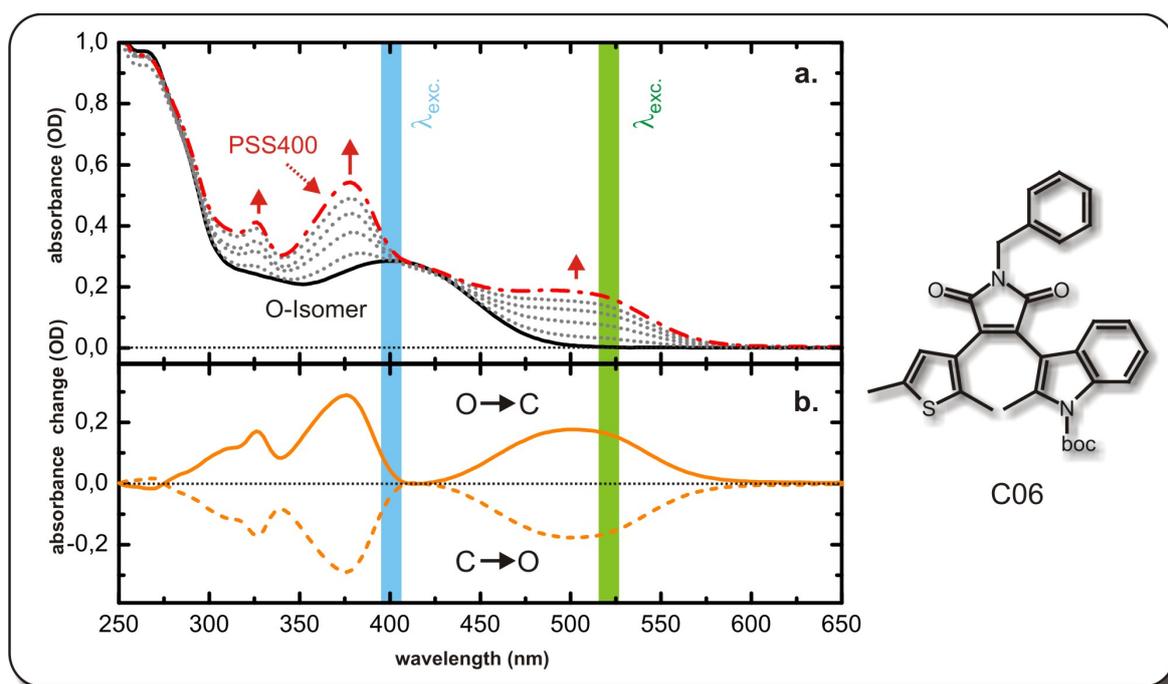


Abb. 6.3: **a.** UV/VIS-Absorptionsspektren des Moleküls C06 in der offenen Form (durchgezogene schwarze Linie - O-Isomer) und des photostationären Zustandes PSS400 (rote Strich-Punkt-Kurve) bei Belichtung mit 400 nm. Das Absorptionsspektrum des O-Isomers ändert sich nach Belichtungszeiten von 6 s, 15 s, 35 s und 55 s (grau gepunktete Linien) und nimmt schließlich das Spektrum des PSS400 an. Die Wellenlängenbereiche, in denen die Photoreaktionen selektiv induziert werden können, sind durch blaue und grüne Bereiche hervorgehoben. Das im PSS400 vorliegende O/C-Gemisch kann unter Belichtung mit $\lambda > 500$ nm komplett in das O-Isomer von C06 überführt werden. **b.** Differenzspektren zwischen dem photostationären Zustand PSS400 und dem O-Isomer nach Belichtung mit 400 nm (orange durchgezogene Linie) und zwischen dem O-Isomer und dem PSS400 nach Belichtung mit $\lambda > 500$ nm (orange Strich-Linie).

eines Doppelpeaks bei 326 nm und 378 nm im Fall von C03 und C04 nicht beobachtet werden. Somit muss die auftretende Bande bei 326 nm auf die Substitution durch die Indolylgruppe zurückzuführen sein. Wie im Falle von C03 und C04 beobachtet man eine starke Rot-Verschiebung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs und einen Anstieg der Oszillatorstärke bei der Bildung des C-Isomers. Diese Beobachtungen deuten ebenfalls aufgrund der Verknüpfung der Substituenten auf eine stärker planare Geometrie des C-Isomers im Vergleich zum O-Isomer hin, mit der damit verbundenen strukturellen Einschränkung der möglichen Konformere.

Da die Bande, die sich bei 500 nm ausbildet, nicht mit dem ursprünglichen Absorptionsspektrum des O-Isomers überlappt, kann der Ringöffnungsprozess durch Belichtung in diese Bande mittels einer langwelligen Lichtquelle (siehe Kap. 3.5 - $\lambda > 500$ nm) selektiv induziert werden. Man beobachtet, dass die für das C-Isomer typischen Banden bei 326 nm, 378 nm und 500 nm verschwinden. Das ursprüngliche Ausgangsspektrum des reinen O-Isomers wird wieder erhalten. Die C \rightarrow O-Isomerisierung als inverser Prozess

6 Schaltverhalten unsymmetrisch substituierter Thiophenylmaleinsäureimide

der O→C-Isomerisierung induziert spiegelsymmetrische Absorptionsänderungen. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei der Reaktion um einen reversiblen Prozess handelt, woraus folgt, dass C06 einen reversiblen Photozyklus ausführen kann. Das C-Isomer kann somit durch langwellige Belichtung vollständig in das O-Isomer überführt werden.

Analog zu den Molekülen C03 und C04 wurden die photochemischen Quantenausbeuten für Ringschluss und Ringöffnung untersucht. Man findet Quantenausbeuten, die im Falle des Ringschlusses bei $\Phi_{PC}(O) = 16\%$ liegen und bei der Ringöffnung den Wert $\Phi_{PC}(C) = 29\%$ aufweisen. Die Ringschlussreaktion ist im Fall von C06 weniger effizient, als es bei C03 / C04 beobachtet wird. Hingegen weist die Quantenausbeute der Ringöffnung einen um den Faktor fünf höheren Wert auf. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Indolylsubstituent im Vergleich zu einer reinen Thiophenylsubstitution die Effizienz der Ringschlussreaktion mindert. Zusätzlich scheinen die C-Isomere von C06 eher zu einer Ringöffnung zu tendieren, was eine Rearomatisierung der Thiophenyl- und Indolylgruppe zur Folge hat. Betrachtet man die photochemischen Quantenausbeuten der Ringöffnung von C06 mit $\Phi_{PC}(C) = 29\%$ und vergleicht diesen Wert mit dem von C03 / C04 ($\Phi_{PC}(C) = 6\%$), so deutet der fünfmal höhere Wert bei C06 darauf hin, dass die Effizienz der Ringöffnung durch die Rearomatisierung des Indols bestimmt wird.

Die normierten Fluoreszenz-Spektren des O- und C-Isomers von C06 sind nachfolgend gemeinsam mit ihren korrespondierenden Absorptionsspektren in Abb. 6.4 gezeigt. Die

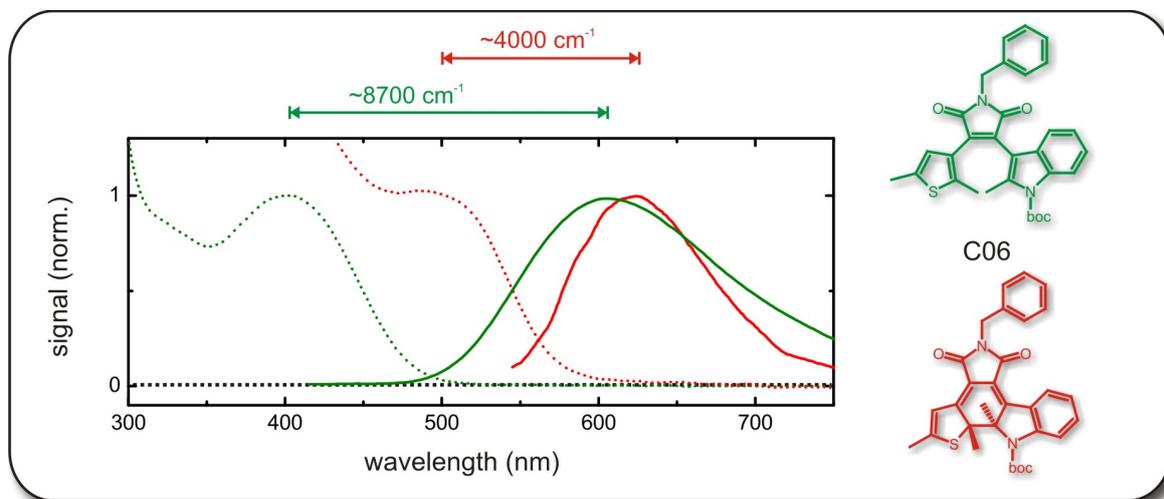


Abb. 6.4: Normierte Absorptions- (Punktlinie, grün) und Fluoreszenzspektren (durchgezogene grüne Linie, Anregungswellenlänge $\lambda_{exc.} = 400$ nm) des O-Isomers und normierte Absorptions- (Punktlinie, rot) und Fluoreszenzspektren (durchgezogene rote Linie, Anregungswellenlänge $\lambda_{exc.} = 500$ nm) des C-Isomers von C06. Das Fluoreszenzspektrum des C-Isomers von C06 - rote durchgezogene Kurve - wurde einmal geglättet.

Fluoreszenz des O-Isomers liegt bei 607 nm und weist einen Stokes-Shift von ca. 8700 cm^{-1} auf. Hingegen fällt die Emission des C-Isomers bei einer Wellenlänge von 625 nm wesentlich schwächer aus und zeigt einen Stokes-Shift von 4000 cm^{-1} . Die Fluores-

zenz des C-Isomers ist bzgl. der Fluoreszenz des O-Isomers leicht rot verschoben, was sich mit den Beobachtungen der DAE C03 und C04 deckt. Die stationären Daten der Absorptions- und Emissionsmessungen sind nachfolgend in Tab. 6.1 zusammengefasst. Die Fluoreszenzquantenausbeute für das O-Isomer liegt bei einem Wert von $\Phi_{Fl}(O) =$

Mol.	Abs. (O)	Abs. (C)	Abs. (C)	Abs. (C)	Fluo. (O)	Fluo. (C)
C06	398 nm	326 nm	378 nm	500 nm	607 nm	625 nm

Tab. 6.1: Stationäre spektroskopische Daten von C06. Gezeigt werden die Wellenlängen der Peakpositionen von Absorption und Fluoreszenz des offenen (O) und geschlossenen (C) Isomers.

0.6 %. Die Intensität der Emission des C-Isomers lässt eine sehr kleine Fluoreszenzquantenausbeute erwarten und besitzt für das C-Isomer einen Wert von $\Phi_{Fl}(C) < 0.05$ %. Diese Werte ähneln in ihrer Größenordnung den für C03 und C04 gemessenen. Alle bestimmten Werte der Quantenausbeutemessungen - sowohl photochemische als auch emissive - sind in Tab. 6.2 zusammengefasst.

Mol.	$\Phi_{PC}(O)$	$\Phi_{PC}(C)$	$\Phi_{Fl}(O)$	$\Phi_{Fl}(C)$
C06	16±5%	29±5%	0.6 %	< 0.05 %

Tab. 6.2: Zusammenstellung der photochemischen Quantenausbeuten Φ_{PC} des O→C- Isomerisierungsprozesses und des C→O-Isomerisierungsprozesses und der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{Fl} für das jeweilige O- bzw. C-Isomer.

6.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Unter Anwendung zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie und Auslösen der Photoreaktion durch nahe UV-Strahlung bei 400 nm wurde die Ringschlussreaktion von C06 untersucht. Diese wird nachfolgend zuerst betrachtet. Im Anschluss daran folgt die Erläuterung der Untersuchungen der photoinduzierten Ringöffnungsreaktion durch Belichtung mit VIS-Strahlung bei 515 nm.

Zeitaufgelöste Messungen zum Ringschluss von C06

Die Absorptionsänderungen während der ersten 3.5 ns sind für den Ringschluss in Abb. 6.5a dargestellt. Es fällt durch den einfachen Vergleich mit C03 / C04 (siehe Abb. 4.8) direkt auf, dass die transienten Spektren ein anderes Verhalten aufweisen.

Es zeigt sich anfänglich eine breite, modulierte Absorption des angeregten Zustandes (ESA), die sich über den gesamten beobachteten Spektralbereich erstreckt. Diese zeigt einen multiexponentiellen Zerfall in konstante Absorptionsänderungen (Offsetspektrum), die auf die Bildung des Photoproduktes (C-Isomer) zurückzuführen sind. Diese konstanten Änderungen stimmen mit dem in Abb. 6.3b gezeigten stationären Differenzspektrum O→C überein. Die Ergebnisse einer genaueren Analyse finden sich in Abb. 6.5b, in der transiente Spektren (TS) zu ausgewählten Verzögerungszeiten t_D gezeigt werden. Zerfallsspektren als Ergebnisse einer globalen Fit-Analyse sind in Abb. 6.5c

6 Schaltverhalten unsymmetrisch substituierter Thiophenylmaleinsäureimide

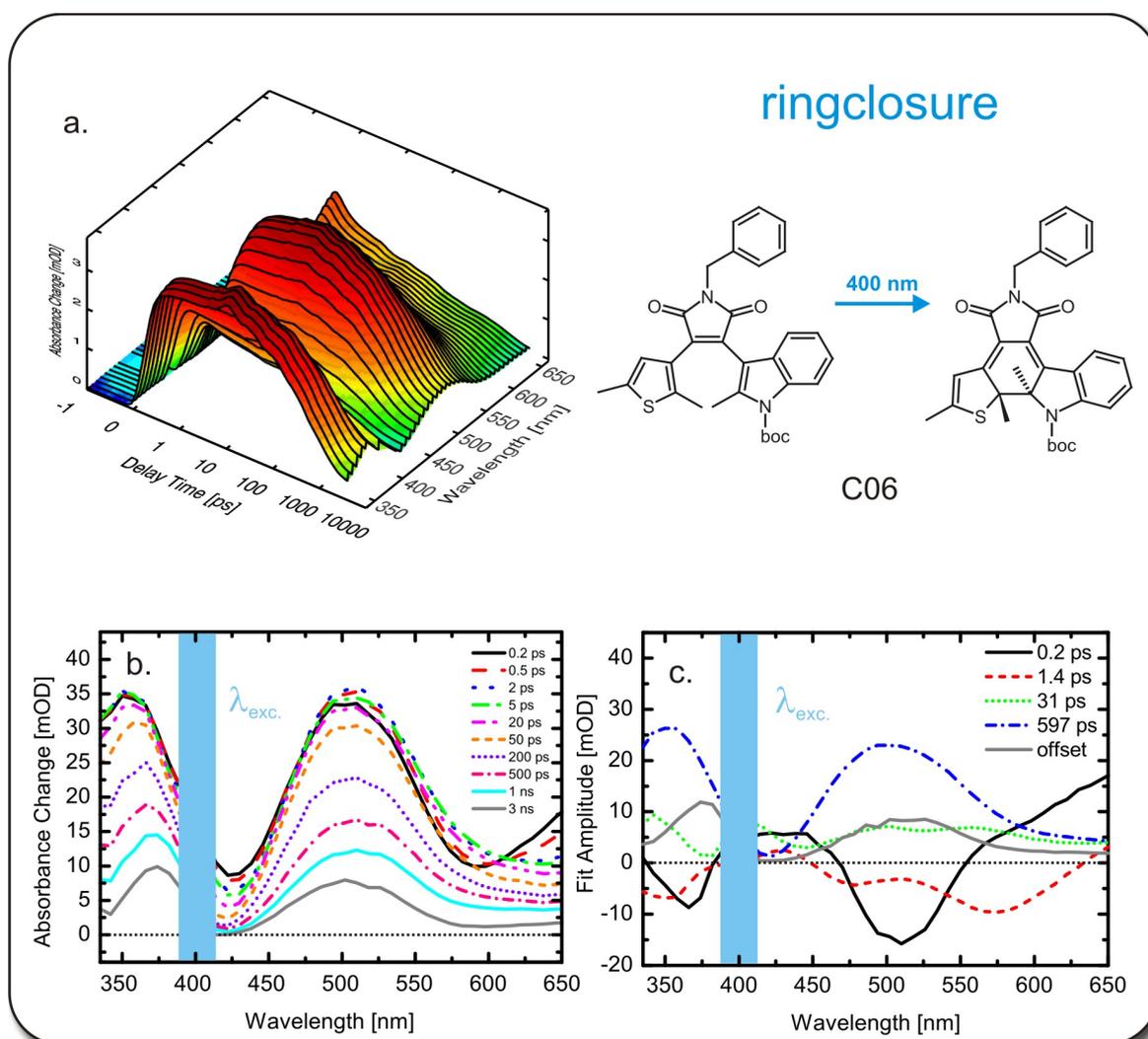


Abb. 6.5: a.-c. Untersuchung der Ringschlussreaktion a. 3D-Darstellung der transienten Absorptionsänderung von C06 aufgetragen über der Verzögerungszeit t_D und der Abfrage-Wellenlänge. Zu beachten ist hier die lineare Darstellung der Verzögerungszeit für $t_D \leq 1$ ps und die logarithmische Darstellung für spätere Verzögerungszeiten. b. Transiente Verzögerungszeiten für 0.2 ps, 0.5 ps, 2 ps, 5 ps, 20 ps, 50 ps, 200 ps, 500 ps, 1 ns und 3 ns c. Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit der O→C-Isomerisierung mit 400 nm Anregung.

dargestellt.

Zu frühen Verzögerungszeiten (Abb. 6.5b - 0.2 ps) zeigt sich eine breite ESA, die von Grundzustandsausbleichen (GSB) bei 430 nm und stimulierter Emission (SE) bei 580 nm überlagert ist. Im sub-Pikosekunden-Bereich (Abb. 6.5b - 0.2 ps bis 0.5 ps) finden bei Wellenlängen < 400 nm keine nennenswerten Änderungen der spektralen Signatur statt. Im Bereich um 500 nm ist ein kleiner Anstieg des Absorptionssignals zu verzeichnen, während im langwelligen und kurzwelligen Bereich ($\lambda > 600$ nm und $\lambda > 400$ nm) ein Zerfall der ESA zu beobachten ist. Im Zeitbereich zwischen 0.5 ps und 2 ps beobachtet man ein leichtes Anwachsen von induzierter Absorption. Auf der Zeitskala

von mehreren 10 ps (Abb. 6.5b - 5 ps, 20 ps, 50 ps) findet sich eine Reduktion über den gesamten Spektralbereich, die bei Wellenlängen um 350 nm und 500 nm besonders stark ausgeprägt ist. Der vollständige Zerfall des Signals findet erst auf einer Zeitskala von 500 ps statt. Das Spektrum am Ende des Beobachtungsfensters (Abb. 6.5b, $t_D = 3$ ns) gibt dabei die stationäre Differenz zwischen O- und C-Isomer wieder, wie sie sich in Abb. 6.3b wiederfindet. Die schwache induzierte Absorption bei Wellenlängen > 600 nm deutet darauf hin, dass auch nach 3 ns die Prozesse im angeregten Zustand noch nicht vollkommen abgeschlossen sind und sich somit nach wie vor eine geringe Population von Molekülen im angeregten Zustand befindet.

Die kinetische Analyse des Datensatzes erlaubt eine Modellierung über eine multiexponentielle Anpassung: Die Daten werden durch die vier Zeitkonstanten $\tau_1 = 0.2$ ps, $\tau_2 = 1.4$ ps, $\tau_3 = 31$ ps und $\tau_4 = 597$ ps korrekt wiedergegeben (siehe Tab. 6.3). Diese sollen einzelnen Prozessen bzw. Reaktionsschritten im Verlauf der Isomerisierung zugeordnet werden. Die schnellen Zeitkonstanten von $\tau_1 = 0.2$ ps und $\tau_2 = 1.4$ ps zeigen

Molekül	τ_1 /ps	τ_2 /ps	τ_3 /ps	τ_4 /ps
C06	0.2	1.4	31	597

Tab. 6.3: Zeitkonstanten der transienten Absorptionsmessung der O→C-Isomerisierung von C06 - erhalten aus einer globalen Fitroutine.

negative Amplituden, deren spektrale Lage keinerlei eindeutige Hinweise auf die Bildung von Photoprodukten oder interner Konversion in den Grundzustand des Eduktes gibt. Eine mögliche Produktbildung ist unter anderem schlecht beobachtbar, da ESA und GSB vergleichbare Banden aufweisen. Wie schon in den stationären Spektren zu beobachten ist, zeigen die sich entwickelnden Banden bei 378 nm und 500 nm vergleichbare Änderungen bzgl. der Absorptionsdifferenz (Verhältnis 1:1). Weder Grundzustandsausbleichen noch Bildung von Produktbanden können explizit beobachtet werden. Zwar zeigen sich negative Amplituden im Bereich der Produktbanden bei ~ 350 nm und ~ 500 nm, dennoch stimmen deren spektrale Positionen und ihre Amplitudenverhältnisse nicht mit den erwarteten Werten überein (siehe Differenzspektrum in Abb. 6.3b). Zusätzlich spielt die oben erwähnte geringe reduzierte Quantenausbeute $\Phi_{(PC)}(O)$ eine Rolle. Diese Differenzen könnten nur durch eine starke Änderung der verbleibenden ESA erklärt werden. Es scheint allerdings auch möglich, dass die sub-Pikosekundenzeit von $\tau_1 = 0.2$ ps einer Bewegung des Moleküls aus dem Franck-Condon-Zustand FC* zuzuordnen ist. Die negative Amplitude im Bereich zwischen 510 nm und 550 nm und die positive Amplitude bei Wellenlängen > 550 nm entsprächen in diesem Fall einer Verschiebung von stimulierter Emission in den roten Spektralbereich. Auch die stationären Fluoreszenzspektren (Abb. 6.4) unterstützen diese Interpretation: das anfängliche Maximum der SE in den transienten Spektren findet sich bei 580 nm (Abb. 6.5b - $t_D = 0.2$ ps), das der stationären Emission liegt jedoch bei 600 nm (Abb. 6.4). Somit muss sich die SE während der nächsten Zeitspanne in den roten Spektralbereich verschieben.

Das spektral unspezifische Aussehen der 1.4 ps-Komponente lässt folgende Deutung zu: die negativen Amplituden bei 350 nm, 450 nm und 575 nm könnten ebenfalls der Photoreaktion entsprechen und der Bildung von Produkt bzw. Edukt zuzuordnen sein.

6 Schaltverhalten unsymmetrisch substituierter Thiophenylmaleinsäureimide

Der langwellige Anteil mit der größten Amplitude entspräche in diesem Fall dem Zerfall von stimulierter Emission. Merkwürdig ist aber, dass im Fall eines $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs kein Zerfall von ESA beobachtet würde, bzw. die Bildung neuer Banden diesen ESA-Zerfall vollständig kompensiert. Somit wäre es auch denkbar, dass das Molekül durch weitere Bewegungen auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes Änderungen seiner Struktur und somit auch der ESA mit der Zeitkonstanten $\tau_2 = 1.4$ ps unterworfen ist.

Auch die Zeitkonstante $\tau_3 = 31$ ps zeigt eine breite, unspezifische aber positive Amplitude. Diese könnte der internen Konversion in den Grundzustand inklusive der stattfindenden Photoreaktion in Kombination mit Kühlprozessen zuzuordnen sein. Warum diese Prozesse allerdings durch eine solchermaßen kleine Amplitude beschrieben werden sollte, bleibt hier dennoch unklar. Die spektrale Signatur des DAS lässt keine genauere Deutung zu.

Schließlich findet der Zerfall des langlebigsten Zustandes mit $\tau_4 = 597$ ps statt. Daraus folgt, dass nach Abschluss dieses Prozesses nahezu alle Moleküle den Grundzustand erreicht haben. Das konstante Offsetspektrum zeigt, dass die Photoreaktion vollzogen worden ist. Die Zeitskala der Produktenstehung bleibt zunächst unklar.

Die Ergebnisse bzgl. des Ringschlusses lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Nach erfolgter optischer Anregung zeigt C06 Transienten mit Zeitkonstanten im Bereich von ~ 1 ps, ~ 30 ps und ~ 600 ps.
- Die Zeitkonstanten im Bereich weniger Pikosekunden zeigen spektral unspezifische Amplitudenspektren und erlauben es nicht, die Zeitskala der Photoreaktion genau festzulegen. Es scheint möglich, dass die Reaktion in der Nähe des Franck-Condon-Bereichs beginnt (mit ~ 1 ps). Eine langsamere Reaktion aus einem relaxierten S_1 -Zustand mit ~ 30 ps kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.
- Insgesamt zeigen sich erst nach ~ 600 ps eindeutige Merkmale der Produktbildung. Es ist somit offensichtlich, dass eine Photoreaktion innerhalb 600 ps stattgefunden haben muss. Dennoch lassen die spektralen Signaturen der DAS aller gefundenen Zeitkonstanten keine eindeutige Zuordnung der Zeitkonstanten zur Ringschlussreaktion zu.
- In Analogie zu Kap. 4 wird vermutet, dass die Photoreaktion im Zeitbereich < 30 ps abläuft und nicht erst mit der langsameren Zeit ~ 600 ps ausgeführt wird.
- Die kleine Fluoreszenzquantenausbeute von 0.6 % deutet darauf hin, dass interne Konversion als dominierender Prozess zuständig für die Depopulierung des angeregten Zustandes ist.

Zeitaufgelöste Messungen zur Ringöffnung von C06

Zur Untersuchung des C \rightarrow O-Isomerisierungsprozesses von C06 wird das PSS400 mit kurzen Lichtimpulsen bei 515 nm bestrahlt. Die Daten werden in Abb. 6.6 zusammengefasst. Analog zur Untersuchung der Ringöffnung von C03 / C04 ergeben sich schnellere

Reaktionskinetiken als für den soeben untersuchten Ringschluss. Zusätzlich erlauben die Daten in diesem Fall eine bessere Zuordnung der Absorptionsänderungen zu kinetischen Prozessen, als sie für den Ringschluss möglich ist. Eine Übersicht über die durchgeführte Untersuchung der Ringöffnung von C06 findet sich in Abb. 6.6a. Anfänglich zeigt sich

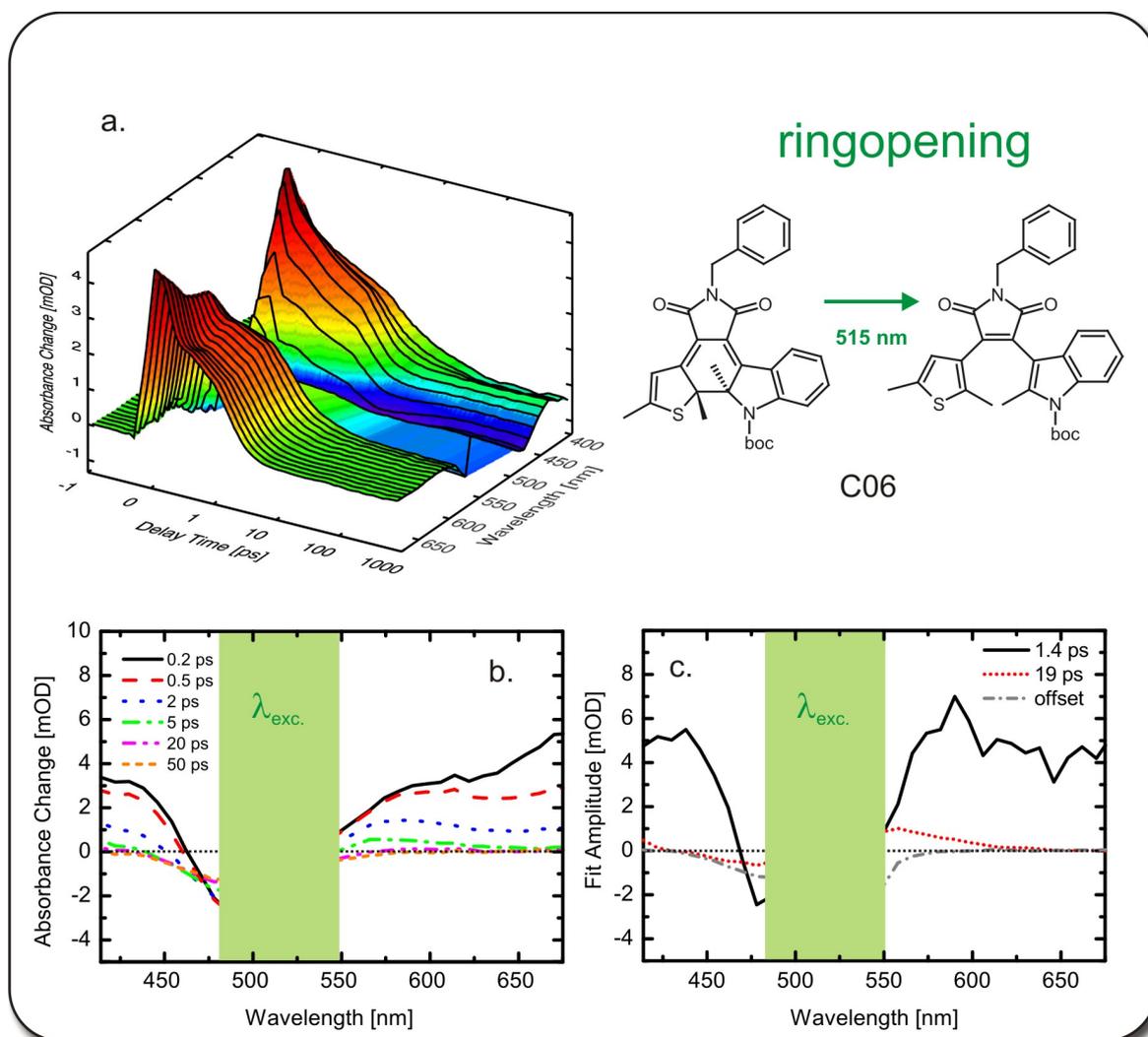


Abb. 6.6: a.-c. Untersuchung der Ringöffnungsreaktion: a. 3D-Darstellung der transienten Absorptionsänderung von C06 (Ringöffnung) aufgetragen über der Verzögerungszeit und der Abfrage-Wellenlänge. Zu beachten ist hier die lineare Darstellung der Verzögerungszeit für $t_D \leq 1$ ps und die logarithmische Darstellung für spätere Verzögerungszeiten. b. Transiente Verzögerungszeiten für 0.2 ps, 0.5 ps, 2 ps, 5 ps, 20 ps und 50 ps. c. Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit der C→O-Isomerisierung mit 515 nm Anregung.

eine breite Absorption des angeregten Zustandes (ESA), die - wie die detailliertere Analyse der Daten ergibt - auf unterschiedlichen Zeitskalen in einen ausgeprägten Offset zerfällt. Die konstante Absorptionsänderung kann der Produktbildung des O-Isomers zugeordnet werden.

6 Schaltverhalten unsymmetrisch substituierter Thiophenylmaleinsäureimide

Die Resultate der genaueren Analyse finden sich in Abb. 6.6b in Form transienter Spektren (TS) und Zerfallsspektren, die aus einem globalen Fit erhalten wurden. Nach Anregung kann zu frühen Zeiten (Abb. 6.6b - 0.2 ps) eine breite Absorption des angeregten Zustandes beobachtet werden, die sich über den gesamten Spektralbereich erstreckt. Diese ESA ist im Bereich zwischen 475 und 550 nm aufgrund von Grundzustandsausbleichen (GSB) deutlich reduziert und steigt im langwelligen Bereich > 625 nm stärker an. Es finden sich keine eindeutigen Anzeichen für stimulierte Emission. Das gesamte transiente Absorptionssignal zerfällt auf einer Zeitskala von 20 ps (Abb. 6.6b - 0.5 ps, 2 ps, 5 ps, 20 ps). Ein konstantes Differenzspektrum verbleibt (Abb. 6.6b - 20 ps, 50 ps), welches spektrale Charakteristika einer Produktbildung - in diesem Fall des O-Isomers - aufweist. Analog zu C03 bzw. C04 ist das Ausbleichen des C-Isomers aufgrund von Streulicht nur sehr schwer zu beobachten.

Analysiert man die Kinetik, die sich aus dem transienten Datensatz ergibt, zeigt sich vergleichbar zur Ringöffnung von C03 / C04 ebenfalls ein biexponentielles Verhalten mit den Zeitkonstanten $\tau_1 = 1.4$ ps und $\tau_2 = 19$ ps (s. Tab. 6.4). Hierbei ist zu beachten, dass für die Analyse die Daten erst ab dem Zeitpunkt $t_D = 0.5$ ps verwendet wurden. Der

Molekül	τ_1 /ps	τ_2 /ps
C06	1.4	19

Tab. 6.4: Zeitkonstanten der transienten Absorptionsmessung der C \rightarrow O-Isomerisierung von C06 - erhalten aus einer globalen Fitroutine. Die 1.4 ps Zeitkonstante beschreibt die Ringöffnung, wohingegen die 19 ps Zeit Kühlprozessen wie im Falle von C03 und C04 zuzuordnen ist.

durch den Anregungsprozess der 515 nm Belichtung gebildete Franck-Condon-Zustand (FC*) relaxiert im sub-Pikosekunden-Zeitbereich in den S_1 -Zustand. Die spektrale Signatur der 1.4 ps Komponente zeigt eine große positive Amplitude im Bereich von 410 nm bis 455 nm und zwischen 560 nm und 670 nm. Diese beschreibt im Wesentlichen den Zerfall des ESA-Signals bzw. Erholung des Grundzustandes zwischen $\sim 475 - 525$ nm und letztendlich auch die Bildung des Produktes der C \rightarrow O-Isomerisierung. Diese Zuordnung der 1.4 ps Zeitkonstanten zur S_1 -Lebensdauer wird von der kleinen Fluoreszenzquantenausbeute, die für diesen Prozess gefunden wurde (< 0.05 %), gedeckt.

Die 19 ps Zeitkonstante zeigt eine positive Amplitude mit Maximum bei ~ 560 nm und eine negative Amplitude mit Minimum bei ~ 475 nm. Dies entspricht dem gleichen Verhalten, das für die Ringöffnung von C03 und C04 gefunden wurde: die spektrale Signatur deutet auf vibronisches Kühlen von heißen Grundzustandsmolekülen hin. Somit wird die 19 ps Konstante Kühlprozessen heißer C-Isomere zugeordnet. Das Kühlen von Produktmolekülen ist aufgrund der Ausbeute von ~ 30 % und der kleineren Absorption des O-Isomers sehr wahrscheinlich schwächer ausgeprägt.

Nach Abschluss der oben genannten Dynamik verbleibt das finale Differenzspektrum (Offsetspektrum - nach ca. 30 ps). Weitere Veränderungen im Spektrum sind zu späteren Zeiten nicht zu beobachten. Im Vergleich zu C03 / C04 zeigt das Ausbleichspektrum größere Amplituden, die sehr gut mit der gefundenen erhöhten Reaktionsquantenausbeute übereinstimmen. Es führen ~ 30 % der C-Isomere von C06 die Ringöffnung durch. Das entspricht einer Erhöhung um einen Faktor fünf im Vergleich zur Ringöffnung bei

6.3 Modell der Ringschluss- und Ringöffnungsdynamik des untersuchten DAE C06

den Molekülen C03 / C04.

Die Ergebnisse zur Ringöffnungsdynamik lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Man findet nach erfolgter optischer Anregung drei Prozesse, die mit Zeitkonstanten < 0.5 ps, $\sim 1 - 2$ ps und ~ 20 ps beschrieben werden.
- Nach Anregung in den korrespondierenden Franck-Condon-Zustand zerfällt dieser in einem initialen Relaxationsprozess auf der sub-Pikosekundenzeitskala.
- Der Ringöffnungsprozess und der damit verbundene Zerfall des angeregten Zustandes wird innerhalb von $\sim 1 - 2$ ps beobachtet. Die kurze Lebensdauer des angeregten Zustandes deckt sich mit der sehr kleinen Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{Fl}(C) < 0.05$ %. Der Ringöffnungsprozess weist eine Reaktionsquantenausbeute von ~ 30 % auf - ist also um Faktor fünf größer als in den Untersuchungen von C03 / C04 beobachtet.
- Auf einer Zeitskala von ~ 20 ps schließen sich Kühlprozesse an, die das Molekül schließlich in das Minimum des elektronischen Grundzustandes überführen.

6.3 Modell der Ringschluss- und Ringöffnungsdynamik des untersuchten DAE C06

Vergleicht man die Ergebnisse der untersuchten Prozesse des Ringschlusses und der Ringöffnung von C06 mit den bei C03 und C04 gefundenen Resultaten, lassen sich Unterschiede der Reaktionsparameter in beiden Prozessen feststellen, die auf die Substitution des Maleinsäureimids durch die Indolylgruppe zurückzuführen sind. Die Ergebnisse lassen sich unter anderem durch die Betrachtung (i) *struktureller Beschränkungen* (sterischer Effekte), die sich in diesem Fall durch die methylierten Substituenten und den Benzokondensierten Heterozyklus ergeben, verstehen. Zusätzlich ist die (ii) *stärkere aromatische Stabilisierungsenergie* des Indolylsubstituenten im Vergleich zum Thiophenylsubstituenten ein ausschlaggebender Faktor, der veränderten Dynamik beider Isomerisierungsprozesse im Vergleich zu den bei C03 / C04 gefunden Vorgängen. Einen weiteren Einfluss zeigt die (iii) *tert-Butoxycarbonyl-Schutzgruppe*, die über den Stickstoff an das Indolylsystem gebunden ist. Fehlt diese Schutzgruppe, findet, wie in Kapitel 7 erörtert wird, keine Ringschlussdynamik statt. Die Schutzgruppe begünstigt aufgrund ihres polaren Charakters (Elektronenakzeptor) den Ringschlussprozess (s.u.).

Ausgehend vom O-Isomer von C06 zeigen sich aufgrund der methylierten Thiophenyl- und Indolylsubstituenten im Fall der planaren Molekülgeometrie analog zu C03 und C04 große sterische Wechselwirkungen. Die freie Drehbarkeit wird zusätzlich durch den Indolylsubstituenten im Vergleich zu den reinen Thiophenyl-substituierten DAE eingeschränkt (s. Abb. 6.7). Es resultiert ebenfalls eine Heterogenität der Probenzusammensetzung des elektronischen Grundzustandes (dies ist für Diarylethene bereits aus der Literatur bekannt [111]). Die beiden möglichen Konformere liegen in paralleler als

6 Schaltverhalten unsymmetrisch substituierter Thiophenylmaleinsäureimide

auch in antiparalleler Konformation (Verhältnis 1:1) vor, wobei nur die antiparallele Konformation in der Lage ist, eine lichtinduzierte konrotatorische Ringschlussreaktion auszuführen ([109, 110]). Prinzipiell finden sich also ähnliche konformatorische Voraus-

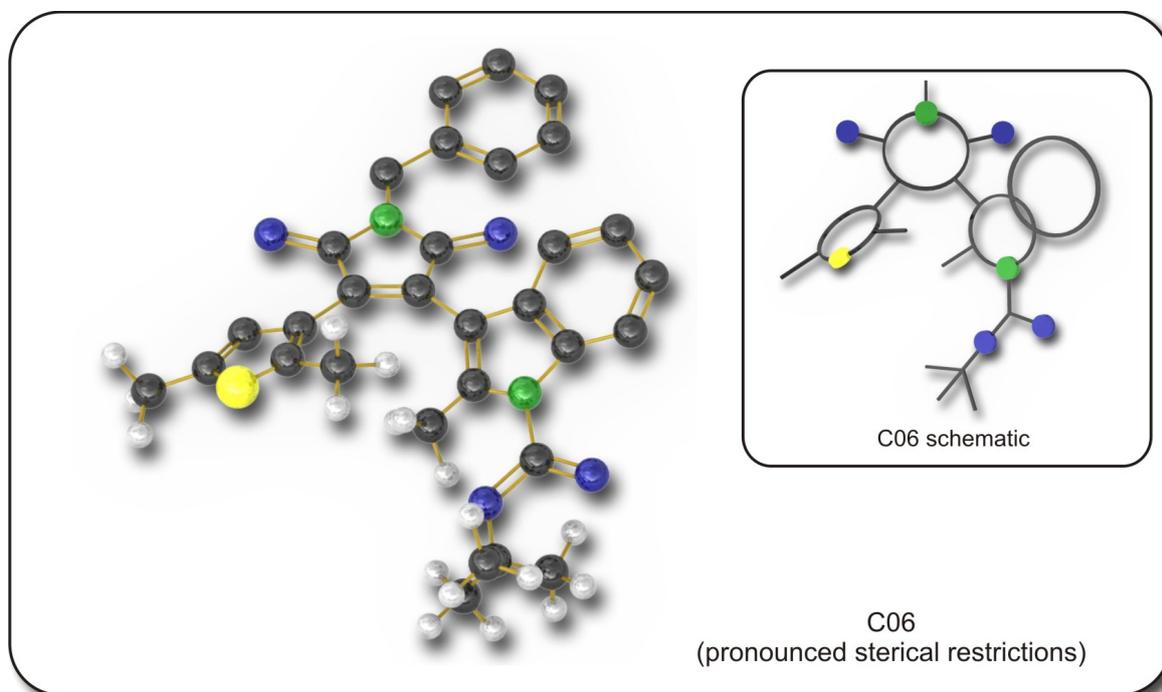


Abb. 6.7: In dieser 3D-Darstellung von C06 sieht man die ausgeprägte sterische Hinderung des Moleküls aufgrund der methylierten Thiophenyl- und Indolylgruppe. Der im Vergleich zum Thiophenring größere Indolylsubstituent verstärkt die sterische Hinderung im Vergleich zu einem rein Thiophenylsubstituierten DAE.

setzungen für die Ringschlussreaktion, wie es bei C03 und C04 der Fall ist. Das nachfolgende Reaktionsschema in Abb. 6.8 erläutert den Reaktionsmechanismus der beiden Isomerisierungsreaktionen. Ausgehend von einer Probe, die die offene Form der beiden möglichen Konformere (ap- und p-Form) enthält, wird durch einen Lichtpuls bei 400 nm der korrespondierende Franck-Condon-Zustand (FC*) angeregt (siehe Abb. 6.8). Aufgrund der vorliegenden Daten der zeitaufgelösten Messungen ist eine eindeutige Zuordnung der stattfindenden Prozesse zu den jeweiligen Zeitskalen bedauerlicherweise nicht möglich. Es ist aber gesichert, dass eine Ringschlussreaktion stattfindet und diese spätestens innerhalb einer Zeit von 600 ps erfolgt ist. Die Moleküle, die diese Reaktion durchführen, befinden sich in der günstigen antiparallelen Form, die den konrotatorischen Ringschluss überhaupt erlaubt.

Ausgehend von Erkenntnissen aus dem Ringschlussverhalten von C03 / C04 soll hier ein Interpretationsversuch gemacht werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass nach Anregung in den FC*-Zustand Relaxationsprozesse auf einer Zeitskala von ~ 1 ps stattfinden (Umordnungsprozesse, Schwingungsrelaxation, etc.). Die Ringschlussreaktion könnte schließlich innerhalb der ~ 31 ps-Transienten erfolgen. Die Moleküle, die sich in der inaktiven parallelen Konformation befinden, kehren aus ihrem S_1 -Zustand über

6 Schaltverhalten unsymmetrisch substituierter Thiophenylmaleinsäureimide

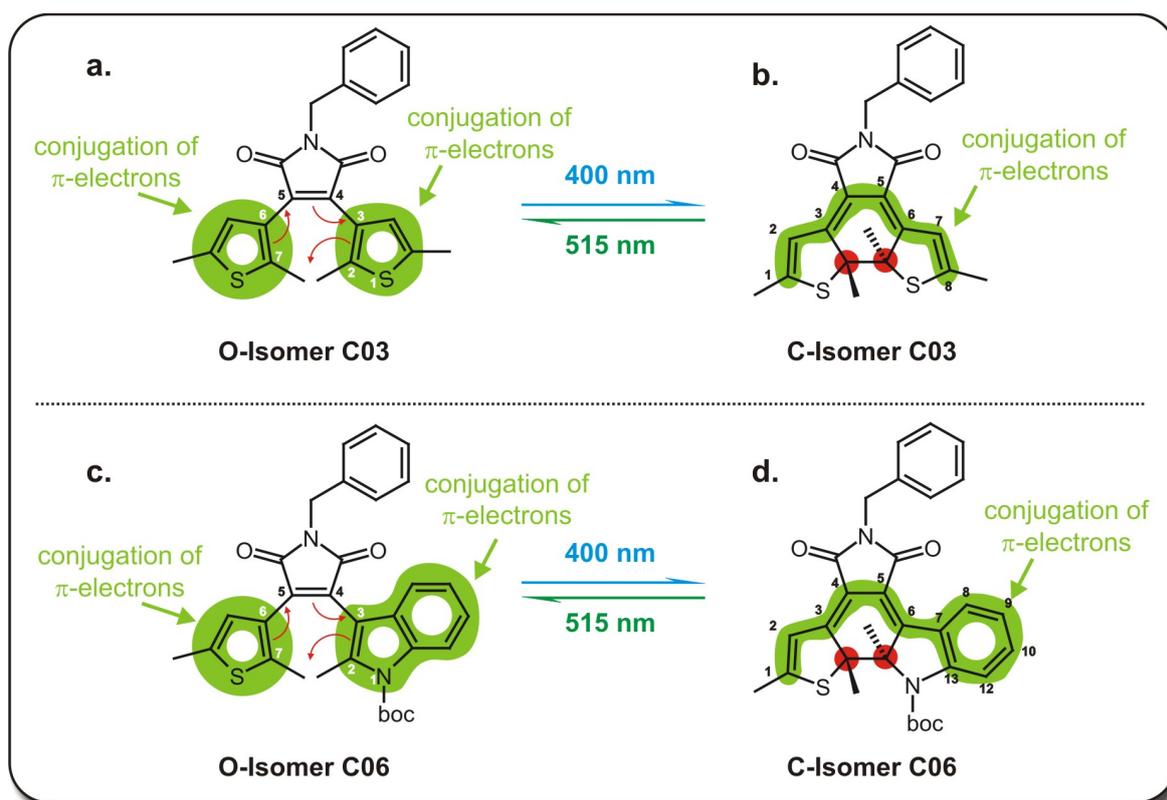


Abb. 6.9: Modellvorstellung zur Ringschlussreaktion von C06 (c. und d.) im Vergleich zu C03 (a. und b. - siehe Kap. 4). Der Mechanismus ist bei beiden Systemen C03 und C06 gleich. Die jeweils intakten Substituenten Thiophenyl und Indolyl verlieren im Laufe der Ringschlussreaktion ihren aromatischen Charakter. Es bildet sich in beiden Fällen nach der erfolgten Ringschlussreaktion ein konjugiertes π -Elektronensystem aus. Dieses erstreckt sich in 6.9b über die grün markierten Atome 1 - 8 und in 6.9d über die grün markierten Atome 1 - 13. Die rot markierten Atome der geschlossenen Formen sind sp^3 -hybridisiert und hindern das Molekül am Einnehmen einer planaren Molekülgeometrie.

(- rot markierte Atompositionen). Zwar bildet sich ein konjugiertes π -Elektronensystem im Verlauf der Ringschlussreaktion aus, welches sich über die Atome 1 - 8 (C03) bzw. 1 - 13 (C06) erstreckt. Die sp^3 -Hybridisierung der in Abb. 6.9b und 6.9d rot markierten Kohlenstoff-Atome hindert die C-Isomere der untersuchten DAE an der Ausbildung eines planaren Molekülgerüsts - es resultiert eine verzerrte Molekülgeometrie. Diese Verzerrung hindert wiederum die π -Elektronensysteme beider Molekülteile daran, miteinander effektiv zu überlappen und eine Delokalisierung der π -Elektronen über den in Abb. 6.9b grün eingezeichneten Bereich zu ermöglichen. Diese Vorgänge gelten sowohl für den symmetrischen (C03 / C04) als auch für den unsymmetrischen Fall (C06). Der einzige Unterschied besteht im Heterozyklus des Aromaten Indol. Der Verlust der Aromatizität des Pyrrolteils ist also hier die treibende Kraft, welche zu einer kleineren Quantenausbeute bzgl. der Ringschlussreaktion führt.

Die am Stickstoff gebundene Boc-Schutzgruppe erniedrigt über ihre Carbonylfunktion

die Elektronendichte im Heterozyklus des Indolsubstituenten und unterstützt somit die Auflösung des aromatischen Heterozyklus. Durch diesen Elektronenzug wirkt sie ringchlussunterstützend. Ihre Größe und die Einbettung in die Solvenshülle der Lösungsmittelmoleküle hingegen verringert die schnelle Drehbarkeit des Indolylsubstituenten um die Einfachbindung zur zentralen Ethendoppelbindung. Die Drehung des Indolylsubstituenten beim konrotatorischen Ringschluss wird also durch die Schutzgruppe gebremst.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der elektronenziehende Charakter der Boc-Schutzgruppe den Ringschluss bzgl. des Indolylsubstituenten unterstützt, aber aufgrund ihrer Größe den Substituenten im Sinne seiner freien Drehbarkeit hindert.

Betrachtet man abschließend die Ringöffnungsreaktion, fasst das in Abb. 6.8 dargestellte Reaktionsschema diesen Vorgang der C→O-Isomerisierung zusammen. Auch in diesem Prozess der Ringöffnung sind analog zur Ringöffnung von C03 / C04 folgende Prozesse beteiligt: strahlender Zerfall (< 0.05 %), nichtstrahlende interne Konversion (IC mit ~70 %) und photochemische Ringöffnung (PC mit ~30 %). Die Prozesse sind im Vergleich zur C→O-Isomerisierung von C03 und C04 die gleichen, finden aber mit unterschiedlichen Zeitkonstanten und Quantenausbeuten statt.

Die Probe, welche das C-Isomer von C06 im PSS400 enthält, wird durch einen 515 nm Lichtpuls in den Franck-Condon-Zustand (FC*) angeregt, aus dem Relaxationsprozesse auf der sub-Pikosekunden-Zeitskala stattfinden. Es findet in Folge eine konrotatorische Ringöffnung innerhalb ~2 ps statt, durch die das O-Isomer von C06 erhalten wird. Diese Reaktion ist doppelt so schnell, als es im Fall von C03 und C04 beobachtet wird. Dies kann auf die Rearomatisierung des Indolylsubstituenten zurückgeführt werden. Zusätzlich findet sich eine wesentlich höhere Reaktionsquantenausbeute der Ringöffnung (~30 %) als dies für C03 / C04 der Fall ist. Es werden nach Ringöffnung O-Isomere erhalten, die die antiparallele Konfiguration bzgl. der relativen Stellung ihrer Substituenten aufweisen. Es schließen sich Kühlprozesse an die Ringöffnungsreaktion an, die auf einer Zeitskala < 20 ps ablaufen.

6.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde der Photozyklus der O→C- und der C→O-Isomerisierung eines unsymmetrisch substituierten Diarylethens mit Maleinsäureimid-Rückgrat untersucht. Als Substituenten kamen ein methylierter Thiopenylsubstituent und ein methylierter Indolylsubstituent (Abb. 6.1) zum Einsatz.

Die Ringschlussreaktion:

Analog zu den in Kapitel 4 und 5 untersuchten Thiophenylsubstituierten DAE C03 und C04 bewirkt die Methylierung beider Substituenten eine antiparallele Ausrichtung eines beachtlichen Teils der im Grundzustand befindlichen Moleküle (Abb. 6.7). Es findet aus dieser Konformation eine Ringschlussreaktion statt, dennoch lassen die spektralen Signaturen der zeitaufgelösten Messungen keine klare Aussage zu, auf welcher Zeitskala dieser Prozess erfolgt. Feststeht, dass sich eine Ringschlussreaktion innerhalb des Zeitbereichs von 600 ps ereignet.

6 Schaltverhalten unsymmetrisch substituierter Thiophenylmaleinsäureimide

Die unsymmetrische Substitution durch den Indoly substituenten unterscheidet C06 von den symmetrischen Molekülen C03 / C04. Diese Tatsache erhöht einerseits die sterische Hinderung im Molekül durch Wechselwirkungen zwischen Indolyl- und Thiophenylgruppe. Weiterhin besitzt Indolyl eine höhere aromatische Stabilisierung als der Thiophenyl substituent. Daher resultiert für die Substanz C06 im Vergleich zu C03 / C04 eine geringere Tendenz zur Ringschlussreaktion, was sich in der reduzierten photochemischen Quantenausbeute dieser Reaktion ($\sim 16\%$) widerspiegelt. Dass der aromatische Charakter des Indolyls überhaupt aufgelöst werden kann, wird durch die tert-Butoxycarbonyl-Schutzgruppe unterstützt. Diese vermindert aufgrund der typischen elektronenziehenden Eigenschaft von Carbonylgruppen die Elektronendichte im Aromaten und erhöht somit die Tendenz zur konrotatorischen Ringschlussreaktion. Andererseits verlangsamt die Größe der Schutzgruppe die mögliche Rotation des Indolyl substituenten aufgrund der das Gesamtmolekül C06 umgebenden Lösungsmittelmoleküle. Dieser Effekt wirkt der günstigen Ausrichtung des Indolylteils in die Konformation, aus der der konrotatorische Ringschluss stattfinden kann, entgegen. Die Boc-Schutzgruppe hat also eine Art ambivalenten Einfluss auf die Ringschlussreaktion - einerseits begünstigend bzgl. Aufhebung der Aromatizität (thermodynamisch) und andererseits verlangsamernd bzgl. Rotation des Substituenten (kinetisch).

Weiterhin lässt die spektrale Signatur des angeregten elektronischen Zustandes inklusive der beobachteten Amplituden des globalen Fits - wie bei C03 / C04 beobachtet - die Vermutung zu, dass eine zweite Form des Moleküls existiert, deren sterische Wechselwirkung eine photoinduzierte Ringschlussreaktion verhindert. Diese Population der photoangeregten Moleküle kann durch Fluoreszenz und interne Konversion auf einer sub-Nanosekundenzeitskala wieder in den Eduktgrundzustand zurückkehren.

Die Ringöffnungsreaktion:

Die im Anschluss untersuchte Ringöffnungsreaktion zeigt einen ähnlichen Ablauf wie in Kap. 5 bei C03 und C04 beobachtet (Abb. 5.5). Bei der Reaktion handelt es sich um einen ultraschnellen, direkten Prozess auf der Zeitskala weniger Pikosekunden (~ 2 ps). Diese Ringöffnung fällt doppelt so schnell aus, als im Fall von C03 / C04 beobachtet wird. Die gefundene photochemische Quantenausbeute liegt bei ca. 30 % und ist somit fünffach höher als im Fall von C03 / C04. Die Ringöffnungsreaktion läuft somit schneller und effizienter ab. Dieser Effekt kann wiederum auf die Bildung der aromatischen π -Elektronensysteme des Thiophenyl- und Indolyl substituenten zurückgeführt werden.

Nach der Ringöffnungsreaktion bilden sich heiße Grundzustandsmoleküle, die über nachfolgende Kühlprozesse in den Grundzustand relaxieren. Langlebige Intermediate können im Fall der Ringöffnung nicht beobachtet werden.

7 Das Verhalten Indolyl- und Benzothiophenyl-substituierter Maleinsäureimide

In diesem letzten experimentellen Kapitel soll nun das Verhalten von substituierten Maleinsäureimiden unter Lichteinwirkung besprochen werden, die jeweils zwei unmethylierte Thiophenyl- (C09 und C10) bzw. methylierte Indolylsubstituenten (C01 und C02) enthalten (siehe Abb. 7.1). Die Diarylethene (DAE) C09 und C10 ähneln bzgl.

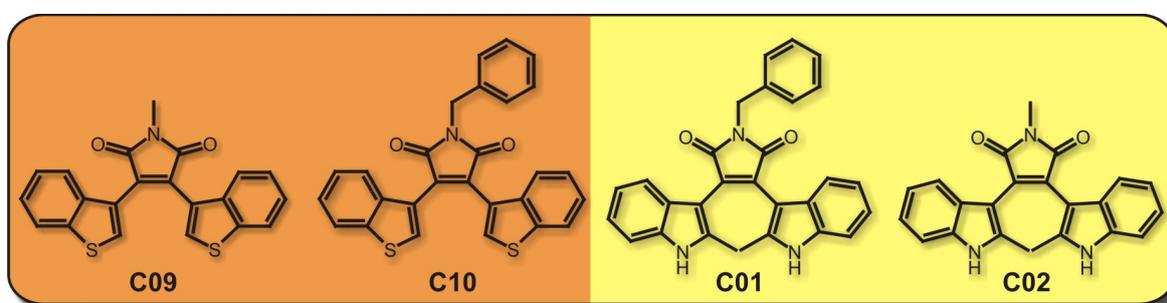


Abb. 7.1: Strukturformel der in diesem Kapitel untersuchten Diarylethene (DAE) C09 / C10 und C01 / C02. Die beiden DAE C09 / C10 weisen zwei unmethylierte Benzothiophenylsubstituenten auf und unterscheiden sich im N-ständigen Methyl- (C09) bzw. Toly substituenten (C10). Die DAE C01 / C02 sind am zentralen Maleinsäureimid durch methylierte Indolylgruppen substituiert. Auch sie unterscheiden sich am N-ständigen Methyl- (C02) bzw. Toly substituenten (C01).

der Substitution und ihrem photochemischen Verhalten dem in Kap. 4 besprochenen Molekül C05. Zu Beginn soll der Einfluss des benzolkondensierten Thiophenylsubstituenten auf das photochrome Verhalten geklärt und mit dem bei C05 beobachteten verglichen werden. Da - wie nachfolgend gezeigt - ein sehr ähnliches Verhalten zu C05 gefunden wird, werden die einzelnen Details der Experimente nur knapp geschildert bzw. zusammengefasst. Der folgende Abschnitt schließt mit einem Fazit bzgl. der Benzothiophenylsubstitution.

Im Anschluss an die Betrachtungen zu C09 / C10 wird das photochrome Verhalten von C01 / C02 untersucht und mit dem von C06 (siehe Kap. 6) verglichen.

7.1 Ergebnisse stationärer Untersuchungen (C09 / C10)

Die zwei Isomere von C09 bzw. C10 sind in Abb. 7.2 dargestellt. Die Struktur der Reaktion ist die Gleiche wie bei den in Kap. 4, 5 und 6 beschriebenen Molekülen C03 - C06. Das Absorptionsspektrum von C09 ist in Abb. 7.3 dargestellt und ähnelt den

7 Das Verhalten Indolyl- und Benzothiophenyl-substituierter Maleinsäureimide

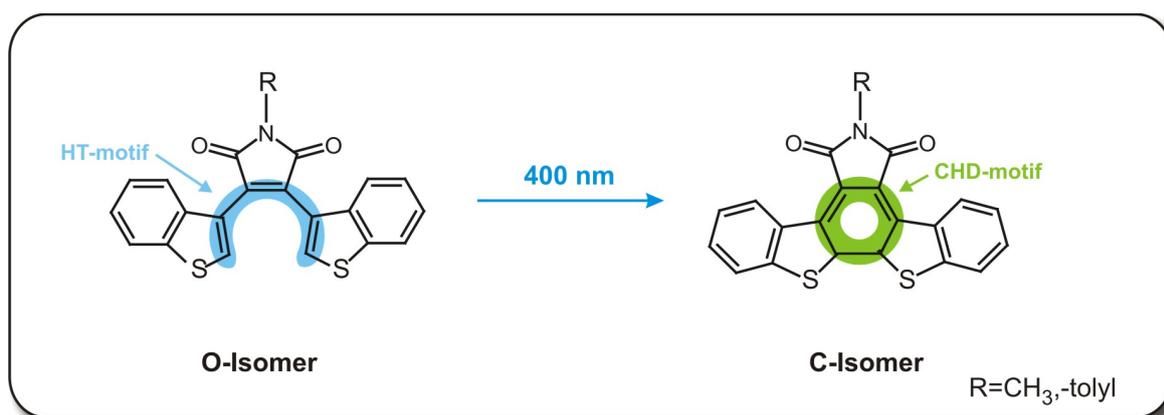


Abb. 7.2: Darstellung des untersuchten pericyclischen Ringschlusschemas von C09 / C10. Wie nachfolgend gezeigt wird, findet die gezeigte Reaktion kaum statt.

bei C03 - C06 gefundenen Spektren. Die charakteristische Bande des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs des offenen Isomers liegt bei 392 nm. Bestrahlt man die Moleküle mit einer Hg(Xe)-

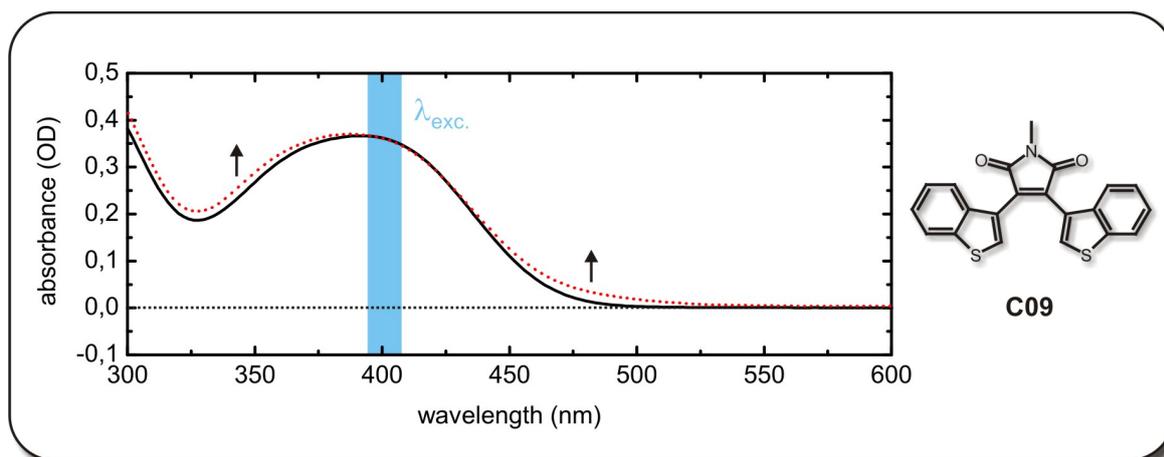


Abb. 7.3: Exemplarische UV/VIS-Absorptionsspektren des Moleküls C09 (O-Isomer - durchgezogene schwarze Linie). Die Änderung nach 400 s Belichtung mit 400 nm ist durch die rot gepunktete Linie dargestellt. Es sind minimale Absorptionsänderungen zu verzeichnen, die schwächer als die bei C05 beobachteten ausfallen (siehe Abb. 4.3) und analog dazu irreversibel verlaufen.

UV-Lampe (siehe Kap. 3.5 - 400/430 nm), so zeigt sich ein sehr schwach ausgeprägtes photochromes Verhalten, wie es analog bei C05 gefunden wird. Die induzierten Absorptionsänderungen sind bei ~ 350 nm und > 450 nm zu beobachten und deuten auf eine sehr schwach ausgeprägte Bildung des geschlossenen C-Isomers hin. Vergleichend mit C05 fallen diese Änderungen noch geringer aus. Führt man unter der Annahme der Bildung des C-Isomers die Belichtung dieser mit Wellenlängen $\lambda > 500$ nm durch, so können ebenfalls - wie bei C05 beobachtet - nur Teile der Absorptionsänderungen des Spektrum rückgängig gemacht werden. Zwar werden die Absorptionsänderungen bei ~ 350 nm und

7.2 Ergebnisse zeitaufgelöster Spektroskopie (C09 / C10)

> 450 nm reduziert, aber es ist nicht möglich, das anfängliche Absorptionsspektrum des O-Isomers wieder zu erhalten. Führt man wie bei C05 eine Belichtung mit 400 nm über einen längeren Zeitraum durch, kann man eine Verstärkung dieser Absorptionscharakteristika beobachten. Alles deutet darauf hin, dass ein ähnliches Verhalten bei C09 / C10 vorliegt, wie es für C05 in Kap. 4 beschrieben wird: nach der Belichtung wird nach Bildung des Dihydrointermediats von C09 / C10 (siehe Abb. 7.2 - rechts) ein weiteres Photoprodukt generiert. Die mögliche Reaktion wäre die bei C05 in Abb. 4.4 beschriebene Abspaltung von molekularem Wasserstoff unter Ausbildung eines planaren Moleküls.

Betrachtet man die Fluoreszenz-Spektren der O-Isomere von C09 und C10, liegen deren Emissionsmaxima bei ungefähr 560 nm. Dies entspricht einer Stokes-Verschiebung von $\sim 8000 \text{ cm}^{-1}$. Diese großen Werte werden ebenfalls bei C05 gefunden. Neben der großen Stokes-Verschiebung findet sich auch eine große Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi_{Fl}(O) = 14 \%$ und eine sehr kleine Reaktionsquantenausbeute $\Phi_{PC}(O) < 0.5 \%$. Alle Werte sind in Tab. 7.1 für C09 und C10 zusammengefasst. Die stationären Untersuchungen deuten darauf hin, dass C09 und C10 ein mit C05 vergleichbares Verhalten aufweisen.

Mol.	Abs. (O)	Fluo. (O)	$\Phi_{Fl}(O)$
C09	392 nm	557 nm	18 %
C10	392 nm	559 nm	14 %

Tab. 7.1: Stationäre spektroskopische Daten von C09 und C10 in der offenen Form. Es werden die Wellenlängen der Peakposition von Absorption und Fluoreszenz gezeigt. Zusätzlich sind in der rechten Spalte die Fluoreszenzquantenausbeuten $\Phi_{PC}(O)$ für das O-Isomer aufgelistet.

7.2 Ergebnisse zeitaufgelöster Spektroskopie (C09 / C10)

Im Anschluss an die stationären Untersuchungen wurden C09 und C10 bzgl. ihrer durch 400 nm Lichtpulse initiierte photochemischen Reaktionsdynamik untersucht. Diese Ergebnisse bestätigen die Vermutung, dass C09 und C10 ein zu C05 ähnliches Verhalten aufweisen. Im Folgenden werden aufgrund der großen Ähnlichkeit der Daten von C09 und C10 nur die Ergebnisse von C09 diskutiert. Die Daten von C10 finden sich im Anhang A.3. Das transiente Absorptionsverhalten während der ersten 3.5 ns ist für C09 in Abb. 7.4 dargestellt. Anfänglich zeigt sich eine breite Absorption des angeregten Zustandes (ESA), die über den gesamten Spektralbereich beobachtbar ist. Sie ist von Grundzustandsausbleichen (GSB) bei 425 nm und stimulierter Emission bei 550 nm überlagert. Diese spektralen Charakteristika stimmen gut mit den Ergebnissen der stationären Messungen überein.

Das multiexponentielle Verhalten des Datensatzes äußert sich in drei charakteristischen Zeitbereichen. Auf der Zeitskala von 1 ps (siehe Abb. 7.4) ändert sich das transiente Spektrum vor allem im längerwelligen Spektralbereich bei $\lambda > 550 \text{ nm}$. Im Bereich

7 Das Verhalten Indolyl- und Benzothiophenyl-substituierter Maleinsäureimide

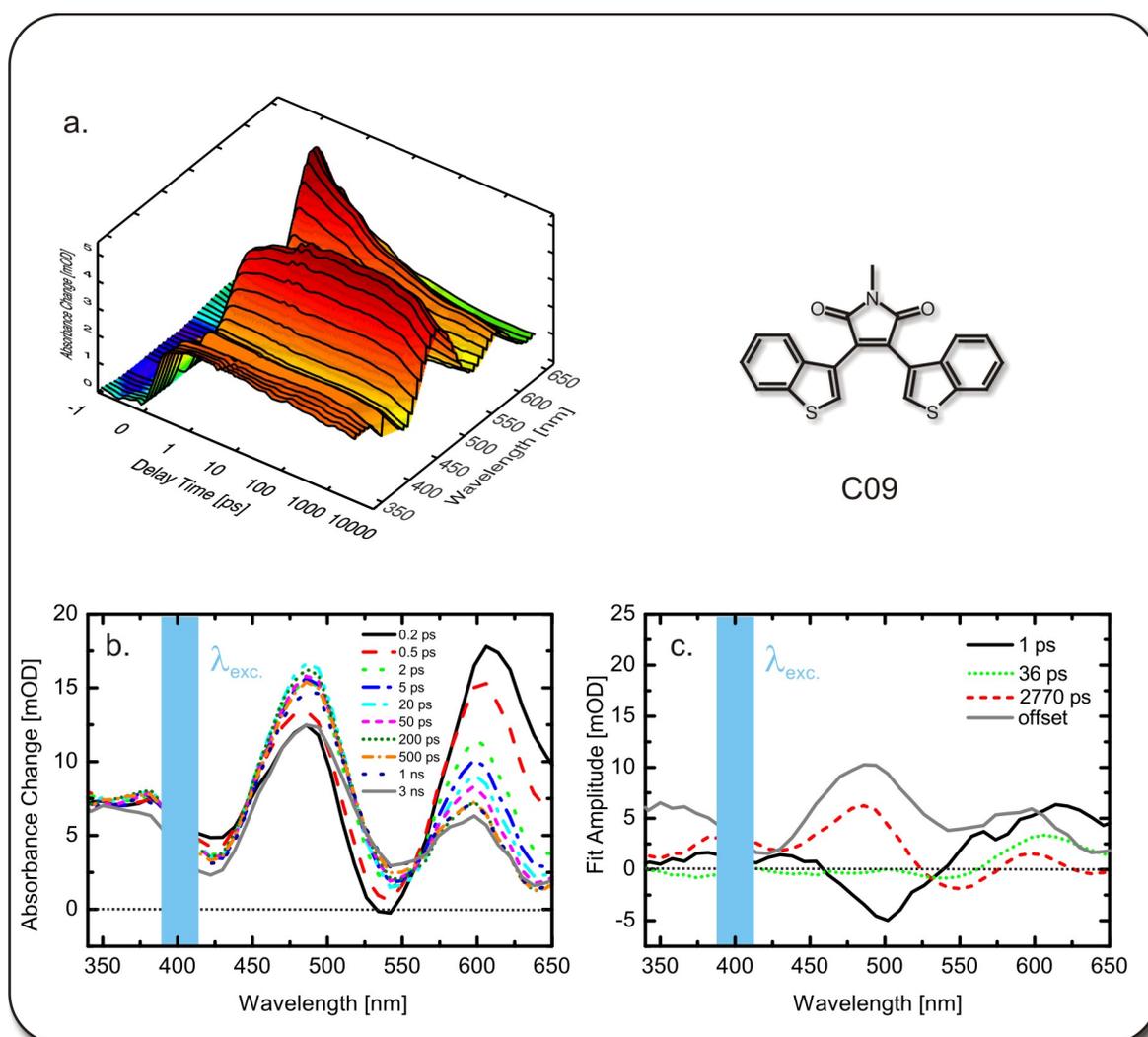


Abb. 7.4: a. 3D-Darstellung der transienten Absorptionsänderung von C09 aufgetragen über der Verzögerungszeit und der Abfrage-Wellenlänge. Zu beachten ist hier die lineare Darstellung der Verzögerungszeit für $t_D < 1$ ps und die logarithmische Darstellung für spätere Verzögerungszeiten. b. Transiente Verzögerungszeiten für 0.2 ps, 0.5 ps, 2 ps, 5 ps, 20 ps, 50 ps, 200 ps, 500 ps, 1 ns und 3 ns c. Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit.

von 500 nm wird hingegen eine Zunahme beobachtet.

Unspezifische Änderungen der induzierten Absorption finden sich auf der Zeitskala 1 - 50 ps. Hauptsächlich ist ein Zerfall der ESA bei Wellenlängen > 550 nm festzustellen. Das gesamte Signal zerfällt schließlich auf der langen Zeitskala im Bereich einiger Nanosekunden.

Die Modellierung des Datensatzes ist über die kinetische Analyse und eine multiexponentielle Anpassung möglich: über drei Zeitkonstanten $\tau_1 = 1$ ps, $\tau_2 = 36$ ps und $\tau_3 = 2.8$ ns werden die Daten korrekt wiedergegeben (siehe Tab. 7.2). Es zeigt sich ein bei C05 beobachtetes äquivalentes Verhalten (siehe Kap. 4). Es scheint, dass das Molekül

7.3 Modell der Reaktionsdynamik von C09 und C10

Molekül	τ_1 /ps	τ_2 /ps	τ_3 /ns	τ_4 /ns
C09	1	36	2.8	10
C10	1	30	2.8	11

Tab. 7.2: Zeitkonstanten der transienten Absorptionsmessung von C09 und C10 aus einer globalen Fit-Routine. (* erhalten aus Emissionsmessungen am Laser-LED-Spektrometer)

sich in einer Zeit von 1 ps aus dem FC* Zustand bewegt, wodurch sich die stimulierte Emission in den roten Spektralbereich verschiebt. Mit der Zeitkonstante von 36 ps kann sich das Molekül auf der Potentialfläche weiter bewegen oder eine Reaktion ausführen. Das Amplitudenspektrum der Zeitkonstante lässt keine nähere Zuordnung zu. Auch dieser Fakt steht in Analogie zur Verbindung C05.

Ein Zerfall des fluoreszierenden langlebigen Zustandes geschieht anschließend mit der Zeitkonstante von 2.8 ns. Dass der Zustand in diesem Zeitfenster fluoresziert, deckt sich mit den stationären Daten - der Zerfall von stimulierter Emission ist in den Fitspektren (DAS - Abb. 7.4c) bei 550 nm sichtbar. Im beobachteten Zeitfenster ist der Zerfall der induzierten Absorption nicht abgeschlossen. Das Endspektrum der Pump-Probe Messung zeigt einen Verlauf, der immer noch Signaturen der ESA, SE und GSB zeigt. Zur Bestimmung der Lebensdauer dieses angeregten Zustandes wurden wie bei C05 Emissionsexperimente mit dem in Kap. 3.4 beschriebenen Laser-LED-Spektrometer durchgeführt. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Zustand letztendlich mit einer Zeitkonstanten von ~ 10 - 11 ns zerfällt. Allgemein zeigen die bei C09 / C10 gefundenen Zeitkonstanten große Ähnlichkeit mit den für C05 gefundenen Werten (siehe Tab. 4.2).

Die Ergebnisse für C09 und C10 lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Nach optischer Anregung zeigen beide Moleküle Transienten mit Zeitkonstanten im Zeitbereich ~ 1 ps, ~ 30 - 40 ps und ~ 3 ns.
- Es findet keine signifikante Produktbildung auf der Pikosekundenzeitskala statt. Diese Beobachtungen decken sich gut mit den kleinen Absorptionsänderungen, die in den stationären Messungen von C05 nach cw-Belichtung gefunden werden können.
- Es wird analog zu C05 ein stark fluoreszierender Zustand (Fluoreszenzquantenausbeute ~ 20 %) mit einer Lebensdauer im Nanosekundenbereich (~ 10 - 11 ns) gefunden.

7.3 Modell der Reaktionsdynamik von C09 und C10

Wie bereits in Kap. 4 beschrieben, hat die N-ständige Substitution des Maleinsäureimids nur einen minimalen Einfluss auf die Kinetik beider Moleküle. Sowohl die Absorptionsspektren sind unbeeinflusst, die Fluoreszenzquantenausbeuten zeigen Werte vergleichbarer Größenordnung und der Zerfall des angeregten Zustandes findet im gleichen Zeitbereich statt. Es lässt sich somit schlussfolgern, dass das Verhalten von C09 und C10

7 Das Verhalten Indolyl- und Benzothiophenyl-substituierter Maleinsäureimide

nahezu identisch ist. Aufgrund der fehlenden Methylierung der Benzothiophenylgruppe ist die sterische Hinderung bei C09 / C10 ähnlich wie bei C05 reduziert. Dabei bezieht sich diese reduzierte sterische Hinderung hier auf die 2-Position der Benzothiophenylgruppen (siehe Abb. 7.5). Bezüglich einer stattfindenden Ringschlussreaktion (die eine sich ausbildende Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zwischen den 2-Positionen beinhaltet) liegt ein größerer Konformationsraum vor, innerhalb dessen sich das jeweilige Molekül bewegen kann. Es ergibt sich ein Reaktionsschema, dass dem bei C05 gefundenen nahezu identisch ist (siehe Abb. 7.5). Im Unterschied zu C05 führt der am Heterozyklus ankon-

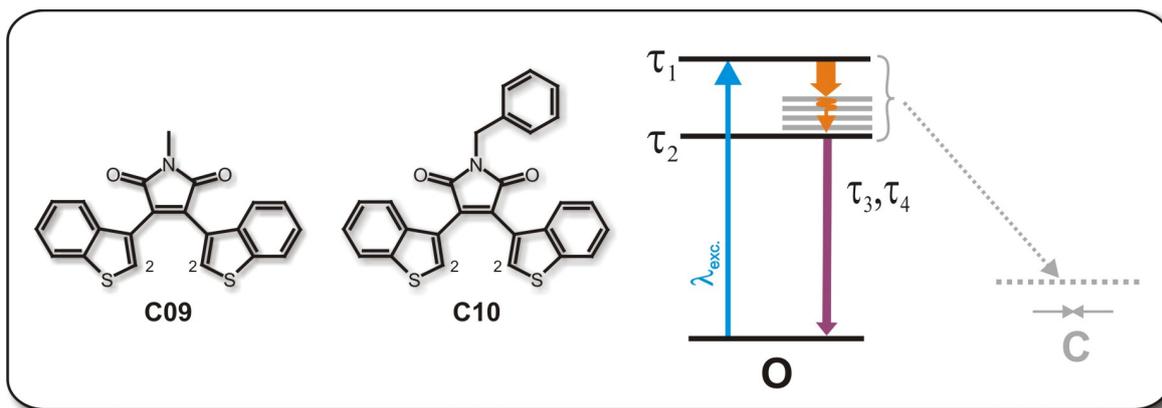


Abb. 7.5: Schematisches Reaktionsmodell für C09 / C10. Erläuterung siehe folgender Text.

densierte Benzolring bei C09 / C10 zu einer heterogenen Probenzusammensetzung, da die großen Benzothiophenylgruppen nicht frei um die Einfachbindung zum zentralen Maleinsäureimid drehbar sind. Die Zusammensetzung kann daher wie im Fall von C03 und C04 in zwei Typen offener Konformere unterteilt werden: eine antiparallele und eine parallele Konfiguration. Eine Ringschlussreaktion aus der parallelen Konfiguration ist von vornherein ausgeschlossen. Der Großteil der Moleküle führt wie C05 nach Anregung in den Franck-Condon-Zustand Relaxations- und Solvatationsprozesse aus ($\sim 1 - 30$ ps), ohne einen Ringschluss durchzuführen. Beide Moleküle zeigen einen langlebigen ($\sim 10 - 11$ ns) und stark fluoreszierenden ($\Phi_{Fl}(O) = 14 - 18\%$) angeregten elektronischen Zustand S_1 . Die Mehrheit der Moleküle kehrt schließlich über interne Konversion mit einer Zeitkonstante von ~ 3 ns und $\sim 10 - 11$ ns in den Grundzustand zurück. Die Dynamik des Verhaltens von C09 und C10 ändert sich im Vergleich zu C05 durch den Ersatz der Thiophenylgruppen durch Benzothiophenylgruppen kaum. Durch die höhere aromatische Stabilisierung aufgrund des über die Benzothiophenylgruppe delokalisierten π -Elektronensystems, ist eher mit einer noch geringeren Produktbildung, als ohnehin bei C05 beobachtet wurde, zu rechnen.

7.4 Ergebnisse stationärer spektroskopischer Untersuchungen der Indolyl-substituierten Maleinsäureimide C01 und C02

Vergleicht man die Substitution von C01 und C02 mit der von C06 (siehe Kap. 6), so ist der in C06 vorhandene methylierte Thiophenylsubstituent hier durch eine methylierte Indolylgruppe ersetzt. Es werden zwei symmetrisch substituierte Diarylethene erhalten, deren Indolylgruppen N-ständig nicht mit einer boc-Schutzgruppe wie im Fall von C06 verknüpft sind. Es fehlt also der Einfluss der Carbonylgruppe, welche ein Elektronenakzeptor ist.

Die mögliche Isomerisierungsreaktion von C01 bzw. C02 ist in Abb. 7.6 dargestellt. Diese Reaktion beinhaltet einen elektrozyklischen Ringschluss unter Ausbildung des Cyclohexadien-Motifs bzw. die Ringöffnungsreaktion unter Rückbildung des Hexatrien-Motifs. Da die N-ständige Substitution des Maleinsäureimids - wie in allen vorherigen Kapiteln gezeigt - keinen signifikanten Einfluss auf das photochrome Verhalten der Moleküle hat, werden die nachfolgenden experimentellen Untersuchungen anhand von C01 vorgestellt. Das Absorptionsspektrum von C01 wird in Abb. 7.7 gezeigt. Im Vergleich zu

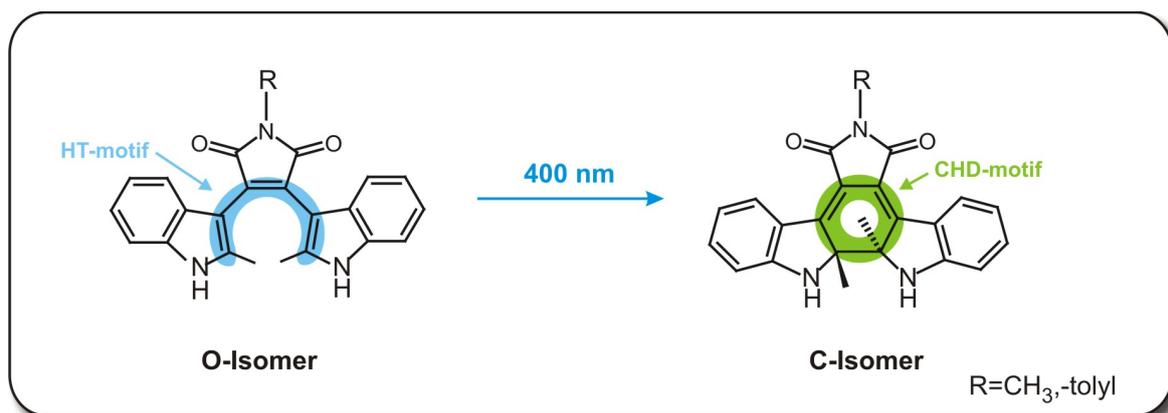


Abb. 7.6: Darstellung des untersuchten pericyclischen Ringschlussschema von C01 / C02.

C03 - C10 sind die Absorptionsbanden um ca. 50 nm rot verschoben. Die charakteristische Absorptionsbande des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs liegt bei 454 nm und zeigt eine kleine Schulter bei 408 nm. Bestrahlt man die Probe von C01 mit einer Hg(Xe)-UV-Lampe und regt in die S_1 -Bande an, zeigen sich keinerlei Änderungen im Absorptionsspektrum im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Molekülen. C01 zeigt keinerlei photochromes Verhalten. Unter Belichtung mit $\lambda = 400/430$ nm findet keine Ringschlussreaktion statt.

Das Fluoreszenzspektrum von C01 ist in Abb. 7.7 dargestellt. Das Maximum der Emission liegt bei 641 nm und zeigt einen Stokes-Shift ~ 6500 cm⁻¹. Für die Fluoreszenzquantenausbeute wurde für C01 ein Wert von $\Phi_{Fl}(O) = 0.4$ % ermittelt. Sämtliche Werte der stationären Messungen sind nachfolgend in Tab. 7.3 aufgelistet.

7 Das Verhalten Indolyl- und Benzothiophenyl-substituierter Maleinsäureimide

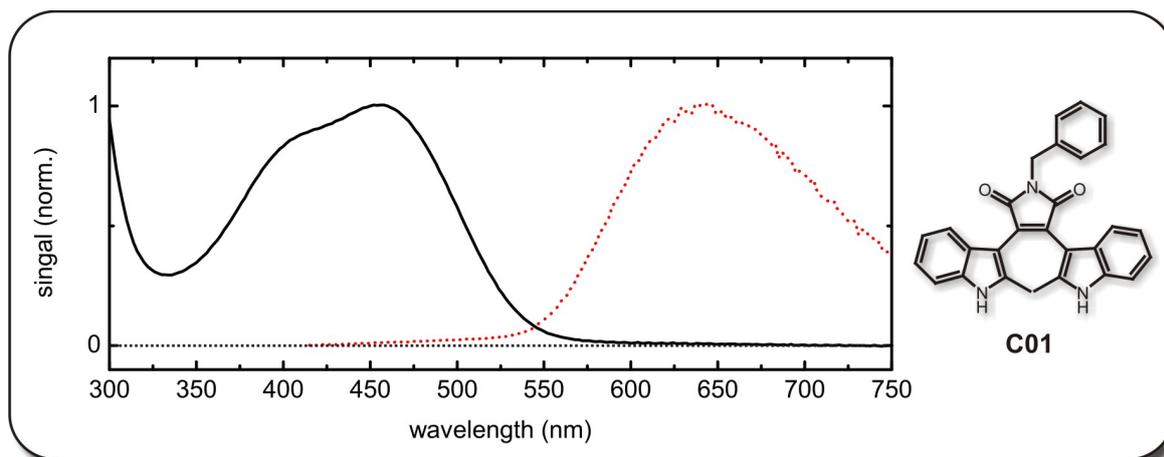


Abb. 7.7: UV/VIS-Absorptionsspektrum des Moleküls C01 (schwarze durchgezogene Linie). Das Spektrum ändert sich nach Belichtung mit 400 nm nicht. Zusätzlich ist das Fluoreszenzspektrum von C01 (Punktlinie, rot) gezeigt.

Mol.	Abs. (O)	Fluo. (O)	$\Phi_{Fl}(O)$
C01	454 nm	641 nm	0.4 %
C02	452 nm	635 nm	0.6 %

Tab. 7.3: Stationäre spektroskopische Daten von C01 und C02. Es werden die Wellenlängen der Maxima von Absorption und Fluoreszenz gezeigt. Zusätzlich sind in der rechten Spalte die Fluoreszenzquantenausbeuten $\Phi_{Fl}(O)$ für das jeweilige O-Isomer aufgeführt.

7.5 Ergebnisse zeitaufgelöster Spektroskopie

C01 und C02 wurden im Anschluss an die stationären Messungen mit Hilfe zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie untersucht. Im Folgenden werden aufgrund der großen Ähnlichkeit der Daten von C01 und C02 nur die Ergebnisse von C01 diskutiert. Die Daten von C02 finden sich im Anhang A.4. In Abb. 7.8a sind die Absorptionsänderungen während der ersten 3.5 ns dargestellt. Anfänglich ist wieder eine breite, sich über den gesamten Spektralbereich erstreckende induzierte Absorption zu beobachten, GSB führt zu einem negativen Signal bei ca. 470 nm. Die induzierte Absorptionsänderung zeigt einen multiexponentiellen Zerfall, wobei das gesamte Signal innerhalb von 3.5 ns zerfällt. Zu späten Zeiten können keine verbleibenden Absorptionsänderungen beobachtet werden. Somit zeigt sich kein Hinweis auf die Bildung eines Photoproduktes (C-Isomer).

In Abb. 7.8b finden sich die Ergebnisse einer genaueren Analyse, wobei transiente Spektren zu ausgewählten Verzögerungszeiten t_D vorgestellt werden. Die dazugehörigen Zerfallsspektren, die sich aus einer globalen Fit-Analyse ergeben, werden in Abb. 7.8c gezeigt.

Zu frühen Verzögerungszeiten (Abb. 7.8b - 0.2 ps) zeigt sich eine breite Absorption des angeregten Zustandes (ESA), die von Grundzustandsausbleichen (GSB) bei 470 nm und stimulierter Emission (SE) bei 622 nm überlagert ist. Auf der Zeitskala zwischen

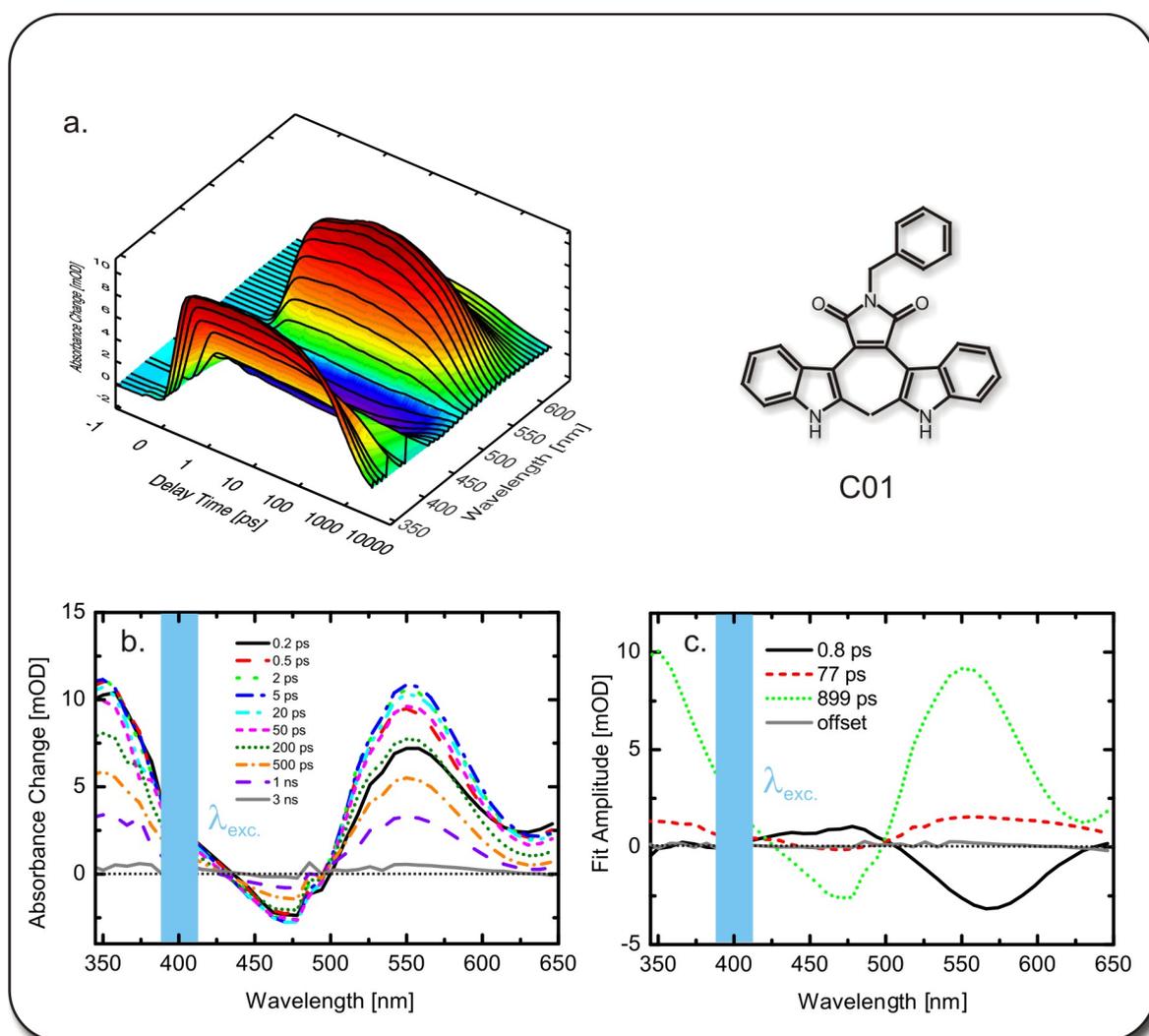


Abb. 7.8: a. 3D-Darstellung der transienten Absorptionsänderung von C01 aufgetragen über der Verzögerungszeit und der Abfrage-Wellenlänge. Zu beachten ist hier die lineare Darstellung der Verzögerungszeit für $t_D < 1$ ps und die logarithmische Darstellung für spätere Verzögerungszeiten. b. Transiente Verzögerungszeiten für 0.2 ps, 0.5 ps, 2 ps, 5 ps, 20 ps, 50 ps, 200 ps, 500 ps, 1 ns und 3 ns c. Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit.

0.5 ps und 5 ps ändern sich bei dem Datensatz die spektralen Signaturen abgesehen vom Bereich um 550 nm, in dem ein Anstieg des Absorptionssignals zu verzeichnen ist, geringfügig. Die Signatur der stimulierten Emission wird zu höheren Wellenlängen hin zu 640 nm verschoben. Der vollständige Zerfall des Signals findet schließlich auf einer Zeitskala von 1 ns statt.

Unterzieht man den Datensatz einer kinetischen Analyse, kann dieser über eine multiexponentielle Modellierung angepasst werden. Die Daten bzgl. C01 werden durch drei Zeitkonstanten wiedergegeben: $\tau_1 = 0.8$ ps, $\tau_2 = 72$ ps und $\tau_3 = 900$ ps (siehe Tab. 7.4). Das Molekül scheint sich im sub-Pikosekunden-Zeitbereich aus dem Franck-Condon-

7 Das Verhalten Indolyl- und Benzothiophenyl-substituierter Maleinsäureimide

Molekül	τ_1 /ps	τ_2 /ps	τ_3 /ps
C01	0.8	72	900
C02	0.9	74	1050

Tab. 7.4: Zeitkonstanten der transienten Absorptionsmessung von C01 und C02 aus einer globalen Fit-Routine.

Zustand (FC*) zu bewegen, wie es schon von allen in dieser Arbeit untersuchten Molekülen bekannt ist. In dieser Zeit verschiebt sich die stimulierte Emission in den roten Spektralbereich.

Mit der Zeitkonstante von 72 ps zeigt sich eine spektral unspezifische Amplitude, die nicht sehr ausgeprägt ist. Es lassen sich keine näheren Deutungen aus dieser Zeitkonstante ableiten. Schließlich kehrt das Molekül in den Grundzustand auf einer sub-Nanosekunden-Zeitskala zurück ($\sim 900 - 1000$ ps).

Zusammenfassend lässt sich zu den Ergebnissen von C01 und C02 folgendes festhalten:

- Beide Moleküle zeigen nach optischer Anregung Transienten mit Zeitkonstanten im Zeitbereich ~ 1 ps, ~ 80 ps und ~ 1 ns.
- Analog zu den Beobachtungen aus den stationären Experimenten zeigt sich keinerlei Produktbildung. C01 und C02 weisen somit kein photochromes Verhalten auf.

7.6 Reaktionsdynamik von C01 und C02

Interessanterweise zeigen C01 und C02 kein photochromes Verhalten im Vergleich zu C06. Die Substitution der in C06 enthaltenen methylierten Thiophenylgruppe durch eine weitere methylierte Indolylgruppe unterbindet schließlich jegliche Ringschlussreaktion. C01 und C02 zeigen bzgl. der Molekülgeometrie vergleichbare Eigenschaften, wie sie bereits für C03 / C04 / C06 / C09 und C10 diskutiert wurden. Durch die Indolylsubstituenten wird die freie Drehbarkeit aufgrund der erhöhten sterischen Hinderung noch stärker eingeschränkt. Es liegt wieder eine Probe vor, in der C01 / C02 in zwei möglichen Konformeren - antiparallel und parallel - vorliegen. Diese konformatorischen Voraussetzungen, bzw. sterischen Hinderungen liefern jedoch keine Erklärung für die nicht stattfindende Ringschlussreaktion. Stattdessen zeigen die Indolylsubstituenten eine wesentlich höhere aromatische Stabilisierungsenergie, als dies der Fall für die Thiophenyl- (siehe Kap. 6.3) bzw. Benzothiophenylgruppen (C09 / C10, s.o.) ist. Wie bereits im selben Kapitel angedeutet, fehlt im Fall von C01 / C02 auch die in C06 vorhandene boc-Schutzgruppe, die aufgrund ihres elektronenziehenden Charakters den Ringschlussprozess im Fall von C06 begünstigt hat. Die Auflösung des aromatischen Systems beider Indolylgruppen scheint im Vergleich zur unsymmetrischen Substitution von C06 energetisch wesentlich ungünstiger zu sein. Nach Anregung der Moleküle beschränkt sich

somit die Reaktionsdynamik von C01 und C02 auf die Grundzustandsrückkehr aus dem angeregten Zustand. Dieser Prozess ereignet sich innerhalb von 1 ns.

7.7 Fazit

In diesem letzten experimentellen Kapitel wurde die Dynamik Benzothiophenyl- und Indolylsubstituierter Maleinsäureimide nach UV-Anregung untersucht. Die Benzothiophenylgruppen waren nicht methyliert, wohingegen die Indolylsubstituenten Methylgruppen in der 2-Position aufwiesen (siehe Abb. 2.12 zwecks Nummerierung der Einzelgruppen).

Die Moleküle C09 und C10

Beide Moleküle zeichnen sich durch ein Benzothiophenyl-substituiertes Maleinsäureimid-Rückgrat aus, wobei sie sich jeweils im N-ständigen Substituenten (Tolyl bzw. Methyl) unterscheiden. Wie schon in Kap. 4 gezeigt, hat die unterschiedliche Substitution am Imidstickstoff einen kaum merklichen Einfluss auf die Dynamik beider Moleküle. Die im Vergleich zu Thiophenylgruppen größer ausfallenden Benzothiophenylsubstituenten führen zu einer Ausrichtung eines Teils der vorhandenen Molekül in eine Geometrie, in der die Substituenten antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Der restliche Teil zeigt eine parallele Ausrichtung der Benzothiophenylringe zueinander. Wie in Kap. 4 und 6 gezeigt, könnte eine Ringschlussreaktion nur aus der antiparallelen Konformation erfolgen. Dennoch kann beobachtet werden, dass nach UV-Anregung nur ein verschwindender Teil der Moleküle die Ringschlussreaktion ausführt, die offensichtlich noch geringer ausfällt, als bei C05 in Kap. 4 festgestellt wird.

Durch die Abwesenheit der Methylgruppen steht den Molekülen im Vergleich zu C05 ein sterisch eingeschränkterer Konformationsraum zur Verfügung. Dennoch ist die Drehbarkeit der Benzothiophenylsubstituenten aufgrund der fehlenden Methylgruppen nach wie vor groß, weshalb die Ringschlussreaktion allein aufgrund unzureichender Ausrichtung der Substituenten nicht zustande kommt.

Zusätzlich verfügt der Benzothiophenylsubstituent aufgrund des Doppelringensystems im Vergleich zum Thiophenylsubstituenten über eine höhere aromatische Stabilisierungsenergie. Die Tendenz zur Ringschlussreaktion ist im Vergleich zu C05 auch durch diesen Faktor verringert. Die Lebensdauer des gefundenen S_1 -Zustandes liegt analog zu C05 im Bereich von Nanosekunden.

Die Moleküle C01 und C02

Die zusätzlich in diesem Kapitel untersuchten Moleküle C01 und C02 zeigen im Gegensatz zu allen hier untersuchten Substanzen keinerlei photochromes Verhalten - es findet keine Ringschlussreaktion statt. Dies ist auf die Substitution des zentralen Maleinsäureimid-Rückgrats durch die methylierten Indolylgruppen zurückzuführen. Ausgehend von C03 / C04 mit methylierten Thiophenylsubstituenten über C06 mit der unsymmetrischen Substitution (durch eine methylierte Thiophenylgruppe und eine methylierte Indolylgruppe) hin zu den doppelt Indolylsubstituierten Molekülen C01 / C02 nimmt das Schaltverhalten ab bzw. findet im letzteren Fall gar nicht mehr statt. Die Erklärung ist in der Aromatizität bzw. der aromatischen Stabilisierungsenergie der Substituenten zu

7 Das Verhalten Indolyl- und Benzothiophenyl-substituierter Maleinsäureimide

finden. Die durch die Ringschlussreaktion stattfindende Auflösung der aromatischen Indolylgruppe wirkt dem möglichen Ringschluss entgegen. Im Gegensatz zu C06 müssten in C01 / C02 zwei benzolkondensierte Pyrrolgruppen aufgelöst werden. Zusätzlich fehlt bei beiden Molekülen die N-ständig bei C06 vorhandene boc-Schutzgruppe, die über den Elektronenzug eine Destabilisierung des aromatischen Systems bewirkt und somit die Ringschlussreaktion begünstigt.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde das photochrome Verhalten substituierter Diarylethene (DAE) untersucht. Diarylethene als molekulare Schalter zeigen großes Potential als photochrome optische Datenspeicher im Bereich der Molekularelektronik. Die licht-induzierte Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktion findet im Pikosekundenbereich ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) statt. Dies ermöglicht im Gegensatz zu makroskopischen Speicherelementen prinzipiell eine "Optoelektronik" auf der Skala eines einzelnen Moleküls.

Die strukturbildende Einheit aller in dieser Arbeit untersuchten Diarylethene stellt eine Maleinsäureimidgruppe dar, die an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung mit unterschiedlichen Heterozyklen (Arylsubstituenten) verknüpft ist (siehe Abb. 8.1). Diarylethene des Maleinsäureimid-Typs sind vielversprechende Kandidaten für molekulare Schalter, wurden bisher aber nicht charakterisiert bzw. in der Literatur beschrieben. Diese Dissertation liefert somit einen neuen und wichtigen Beitrag zu dem Forschungsfeld der Photochemie und dort speziell zum Bereich molekularer Schalter.

Zielsetzung der Arbeit war, die Verwendbarkeit dieser Klasse von Diarylethenen als

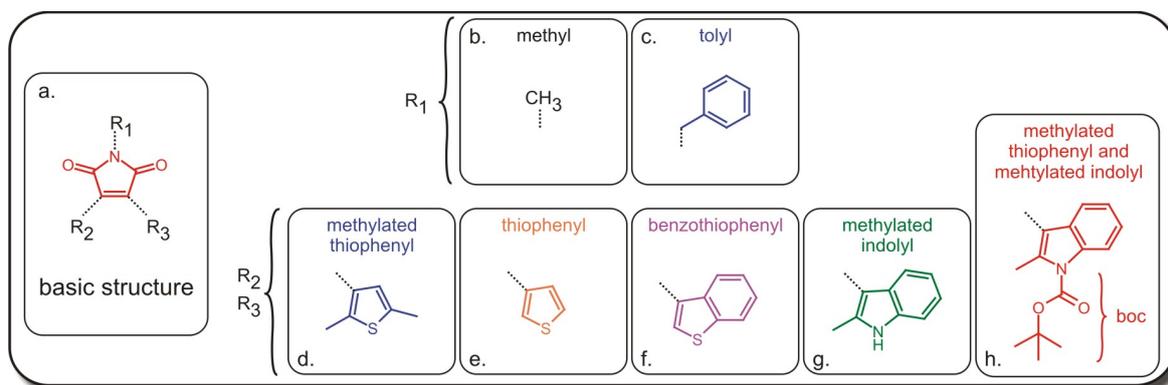


Abb. 8.1: Schema der in dieser Arbeit untersuchten Diarylethene (DAE). Links dargestellt ist die strukturbildende Komponente der DAE - die Maleinsäureimidgruppe. In der oberen Reihe sind die an R₁ befindlichen Substituenten aufgeführt. In der unteren Reihe sind die verschiedenen an Position R₂ und R₃ verknüpften Substituenten gezeigt. Erläuterung siehe Text.

ultraschnelle optische Datenspeicher zu klären. Dazu wurden grundlegende Fragestellungen zu ihrer Photochemie untersucht, wobei einerseits das Verständnis des kinetischen Verlaufs der jeweiligen Photoreaktion und andererseits der Einfluss der jeweiligen Substituenten auf den Reaktionsverlauf im Vordergrund standen.

Als N-ständige Substituenten der Maleinsäureimidgruppe wurde wahlweise eine Methyl- oder eine Tolygruppe eingesetzt (Abb. 8.1b und c). Als Heterozyklen kamen sowohl methylierte beziehungsweise unmethylierte Thiophenylsubstituenten (monozyklische Heteroaromaten - siehe Abb. 8.1d und e) als auch unmethylierte Benzothiophenyl- (Abb.

8.1 f) und methylierte Indolylsubstituenten (Abb. 8.1g und h - benzolkondensierte Heteroaromaten) zum Einsatz. Die Geschwindigkeit des Ringschlusses bzw. der Ringöffnungsreaktion konnte somit in Abhängigkeit der Substitution untersucht und ihr Einfluss auf die Reaktion verstanden werden.

Die Studien zur Aufklärung der Photochemie und Photophysik der Diarylethene wurden mit verschiedenen spektroskopischen Techniken durchgeführt. Es wurden die stationären Absorptions- und Emissionseigenschaften bzw. die Reaktionsausbeuten der unterschiedlichen Verbindungen untersucht. Durch den Einsatz moderner Methoden der Ultrakurzzeitspektroskopie (transiente Breitband-Anrege-Abfrage-Spektroskopie im UV/VIS-Spektralbereich) konnten die kinetischen Abläufe der photoinduzierten Isomerisierungsprozesse im Bereich weniger Pikosekunden detailliert beobachtet und verstanden werden. Aus der Kombination von Untersuchungs- und Analysemethoden konnte für die Reaktionsdynamik von nahezu allen untersuchten Molekülen ein detailliertes Reaktionsmodell für die Photoreaktion erarbeitet werden. Der vom Molekül beschrittene Reaktionspfad wurde dabei aufgeklärt.

Die einzelnen Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Zum Einfluss der Methylierung bzw. fehlenden Methylierung der heterozyklischen Substituenten:

(i) Die Methylierung der Substituenten führt (unabhängig von der Art des jeweiligen Heterozyklus) zu einer sterischen, intramolekularen Hinderung, wodurch die eine Hälfte der Moleküle eine Geometrie mit zueinander antiparallel ausgerichteten Heterozyklen und die andere Hälfte eine Geometrie mit zueinander parallel ausgerichteten Heterozyklen einnimmt (Verhältnis 1:1). Nur aus der antiparallelen Konformation ist eine Ringschlussreaktion überhaupt möglich, Moleküle in der parallelen Konformation können keine Ringschlussreaktion ausführen.

(ii) Maleinsäureimide mit methylierten Thiophenylsubstituenten führen eine Ringschlussreaktion im Zeitbereich < 20 ps mit Reaktionsquantenausbeuten ~ 20 % aus. Zusätzlich zeigen sie eine ultraschnelle, photoinduzierte Ringöffnungsreaktion auf der Zeitskala einiger Pikosekunden (~ 3 ps) mit einer Reaktionsquantenausbeute von ~ 7 %.

(iii) Maleinsäureimide mit unmethylierten Thiophenylsubstituenten zeigen eine drastisch reduzierte Ausbeute der Ringschlussreaktion (< 1 %) und eine Lebensdauer des angeregten Zustandes im Zeitbereich von mehreren Nanosekunden. Eine Reaktion findet quasi nicht statt. Dies wird auf die reduzierte sterische Hinderung durch die fehlende Methylierung zurückgeführt. Es existieren keine ausgeprägten energetischen Barrieren, die einen Großteil der Moleküle in eine spezielle Konformation überführen, aus der eine Ringschlussreaktion stattfindet. Kleine Anteile führen eine irreversible Reaktion aus, wobei Wasserstoffabspaltung unter Ausbildung eines planaren Ringsystems als möglicher Mechanismus angenommen wird.

Die Methylierung steuert einerseits über sterische Wechselwirkung die für die Ringschlussreaktion günstige Ausrichtung der Substituenten und gewährleistet andererseits die Reversibilität der Reaktion.

2. Auswirkungen unterschiedlicher Heterozyklensubstitution auf die DAE-Photodynamik:

Die Substitution durch verschiedene Heterozyklen am Maleinsäureimid ermöglichte es, deren Einfluss auf das Schaltverhalten näher zu studieren.

(i) Im Vergleich zu rein Thiophenylsubstituierten DAE wurde ein methylierter Thiophenylsubstituent durch eine methylierte Indolylgruppe, die N-ständig einen Elektronenakzeptor (tert-Butoxycarbonyl-Schutzgruppe - boc) aufweist, ersetzt (unsymmetrische Substitution). Im Falle der unsymmetrischen Substitution findet sich im Vergleich zu rein Thiophenylsubstituierten DAE eine leicht reduzierte Reaktionsquantenausbeute ($\sim 16\%$) und eine verlangsamte Ringschlussreaktion, die anhand des benzolkondensierten Heteroaromaten erklärt werden kann. Die im Vergleich zur Thiophenylgruppe erhöhte aromatische Stabilisierungsenergie reduziert die Tendenz des Systems zur Ringschlussreaktion. Über die als Elektronenakzeptor wirkende N-ständige boc-Schutzgruppe (Carbonylfunktion) kann allerdings Elektronendichte im Indolylaromaten verringert werden. Die reduzierte Stabilität des Indolsubstituenten unterstützt hingegen die Ringschlussreaktion.

Es wird eine analog zu rein Thiophenylsubstituierten DAE ultraschnelle photoinduzierte Ringöffnungsreaktion auf der Zeitskala weniger Pikosekunden (2 ps) mit erhöhter Reaktionsquantenausbeute ($\sim 29\%$) gefunden. Die Rearomatisierung des im Vergleich zu Thiophenyl stabileren Indolyls kann als Ursache der höheren Effizienz der Öffnungsreaktion betrachtet werden.

(ii) Die Substitution durch unmethylierte Benzothiophenylgruppen verringert die Tendenz zur Ringschlussreaktion stark. Diese findet kaum noch statt. Es zeigt sich ein ähnliches Verhalten, wie es bei den unmethylierten Thiophenylsubstituierten DAE gefunden wurde: sehr schwach ausgeprägte, Ringschlussreaktion, die noch geringer als bei unmethylierten Thiophenylsubstituierten DAE ausfällt (Reaktionsquantenausbeute $< 0.5\%$). Auch hier führen kleine Anteile einer irreversiblen Reaktion aus, wobei auch hier Wasserstoffabspaltung unter Ausbildung eines planaren Ringsystems als möglicher Mechanismus angenommen wird.

(iii) Rein Indolylsubstituierte (methylierte Indolylgruppe) DAE zeigen schließlich keinerlei Ringschlussreaktion mehr. Somit unterbindet der Wechsel zu methylierten Indolylsubstituenten die Ringschlussreaktion schließlich ganz - sie zeigen keinerlei Photochromie. Der Indolylsubstituent weist eine sehr viel höhere aromatische Stabilisierungsenergie als der Thiophenylsubstituent auf.

Der mit dem Maleinsäureimid verbundene Heterozyklus steuert aufgrund seiner aromatischen Stabilität die Effizienz der Ringschlussreaktion. Dabei spielen Ringgröße, an-kondensierter Aromat, Heteroatom und die Anwesenheit von Elektronenakzeptoren bzgl. der Verringerung der Aromatenstabilität eine wesentliche Rolle.

Die hier eingesetzten Substituenten lassen sich in folgender Richtung nach abnehmender Effizienz der Ringschlussreaktion einordnen: Thiophenyl \rightarrow Benzothiophenyl \rightarrow Indolyl. Zusätzliche Elektronenakzeptoren (hier: boc-Schutzgruppe) reduzieren die Aromatenstabilität des Heterozyklus und erhöhen die Tendenz zur Ringschlussreaktion.

3. Zur N-ständigen Substitution des Maleinsäureimids:

Es konnte schließlich gezeigt werden, dass der Wechsel des N-ständigen Substituenten des

8 Zusammenfassung

Maleinsäureimids (Methyl bzw. Toly) nur minimale Änderungen der Reaktionsdynamik hervorruft. Da die Tolygruppe über eine Methylenheit mit dem Stickstoff verbunden ist, wird der mögliche Einfluss der Phenyleinheit geschwächt. Die Quantenausbeuten sind durch den Substituentenwechsel so gut wie unbeeinflusst, das Schaltverhalten - so überhaupt vorhanden - bleibt nahezu unverändert.

Die Substitution des Maleinsäureimid-Stickstoffs durch eine Methyl- bzw. Tolygruppe hat keinen wesentlichen Einfluss auf das photochrome Verhalten der untersuchten DAE.

A Transiente Spektren und Fitspektren der Diarylethene

Zeitaufgelöste Daten zu C03 - Kap. 4

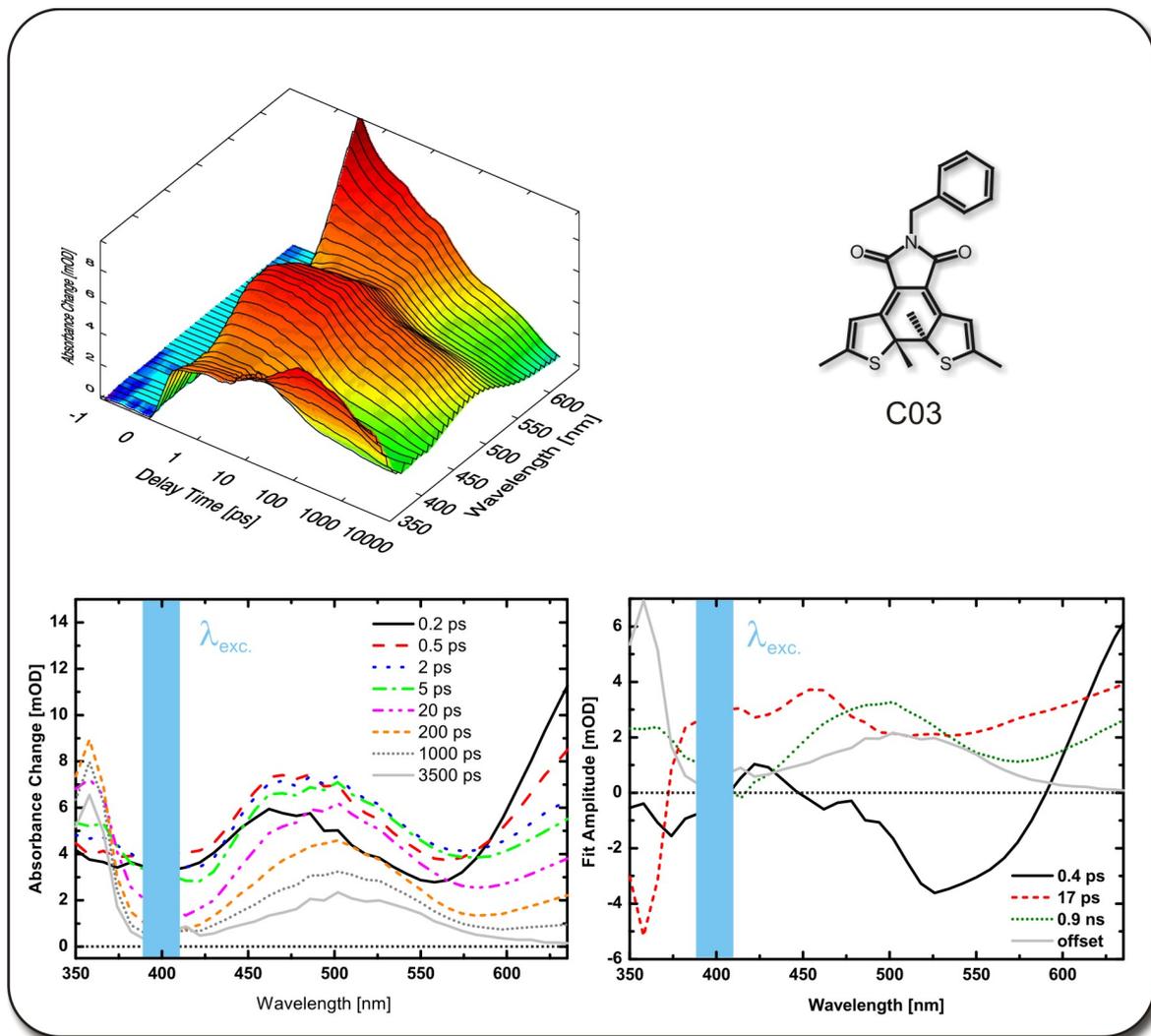


Abb. A.1: a. 3D-Darstellung der transienten Absorptionsänderungen aufgetragen über der Verzögerungszeit und der Abfrage-Wellenlänge der photochemischen O→C-Isomerisierung von C03. b. Transiente Spektren bei Verzögerungszeiten 0.2; 0.5; 2; 5; 20; 200; 1000 und 3500 ps. c. Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit des O→C-Isomerisierungsprozesses mit 400 nm Anregung.

Zeitaufgelöste Daten zu C04 - Kap. 5

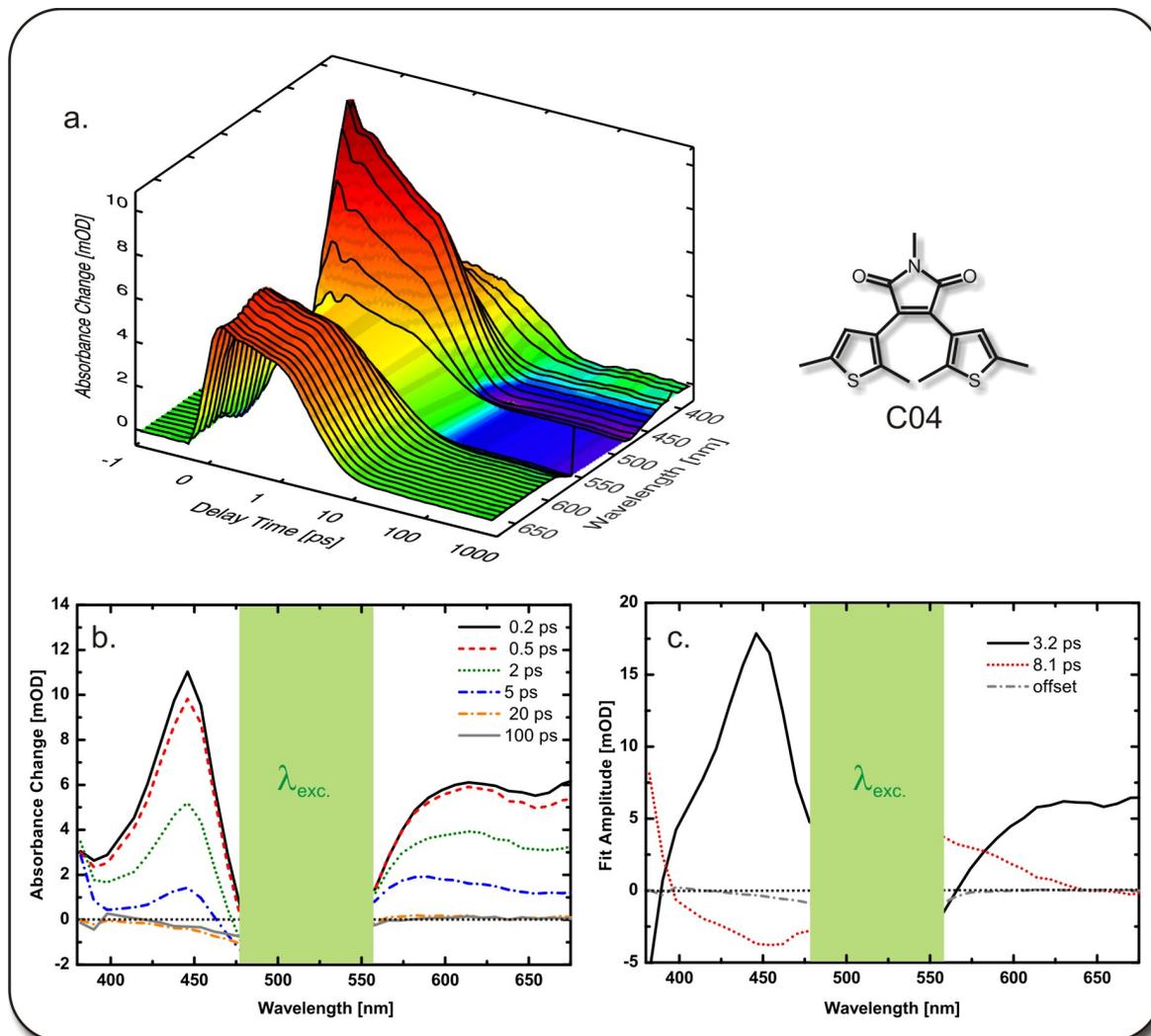


Abb. A.2: a. 3D-transiente Spektren der photochemischen C→O-Isomerisierung des Diarylethens C04. b. Transiente Spektren bei Verzögerungszeiten 0.2, 0.5, 2, 5, 20 und 100 ps. c. Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit des C→O-Isomerisierungsprozesse mit 530 nm Anregung. Aufgrund des großen Streulichtanteils ist der Bereich von 480 nm bis 555 nm für weitere Analysen leider nicht zugänglich.

Zeitaufgelöste Daten zu C10 - Kap. 7

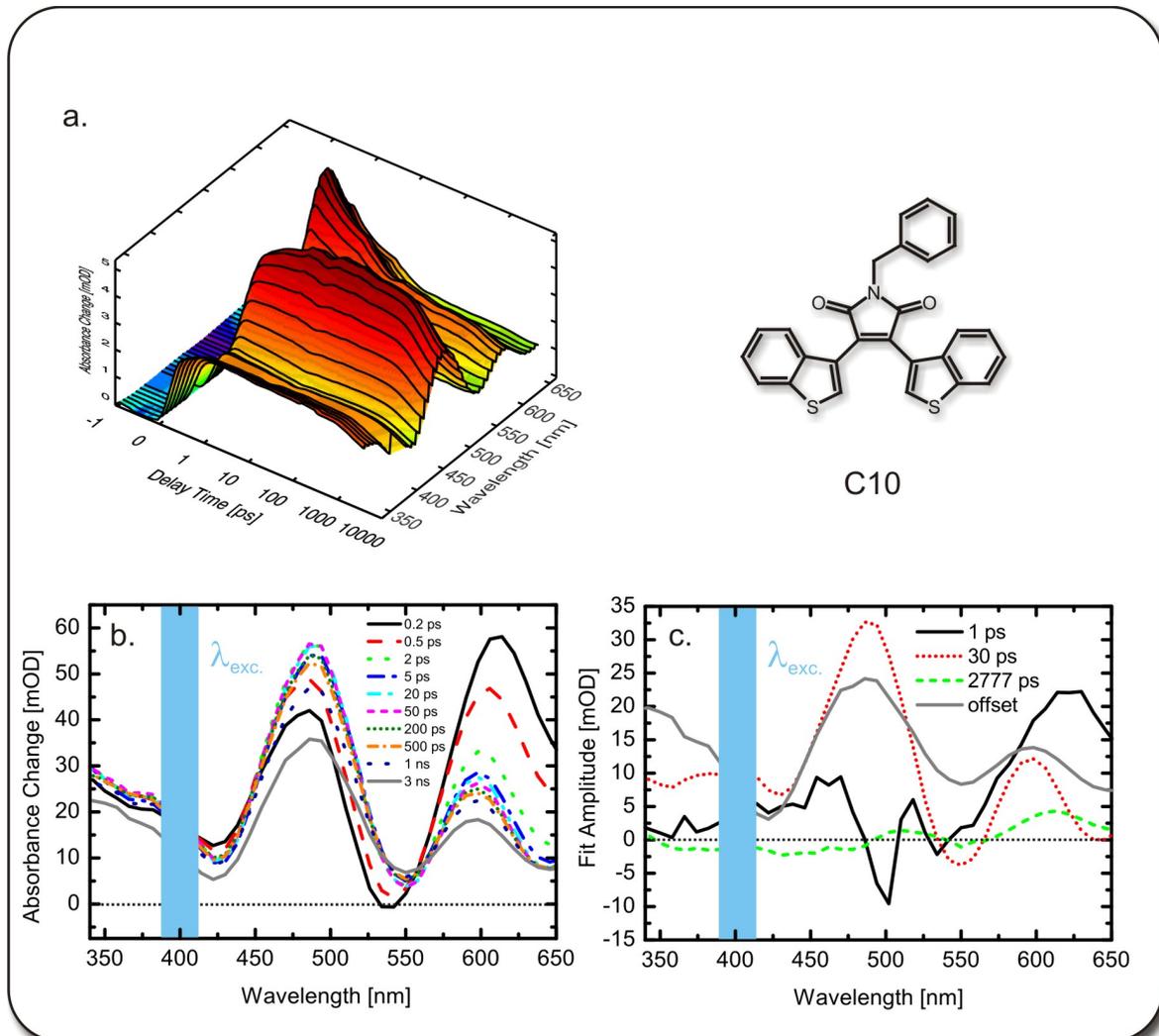


Abb. A.3: a. 3D-Darstellung der transienten Absorptionsänderung von C10 aufgetragen über der Verzögerungszeit und der Abfrage-Wellenlänge. Zu beachten ist hier die lineare Darstellung der Verzögerungszeit für $t_D < 1$ ps und die logarithmische Darstellung für spätere Verzögerungszeiten. b. Transiente Verzögerungszeiten für 0.2 ps, 0.5 ps, 2 ps, 5 ps, 20 ps, 50 ps, 200 ps, 500 ps, 1 ns und 3 ns c. Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit.

Zeitaufgelöste Daten zu C02 - Kap. 7

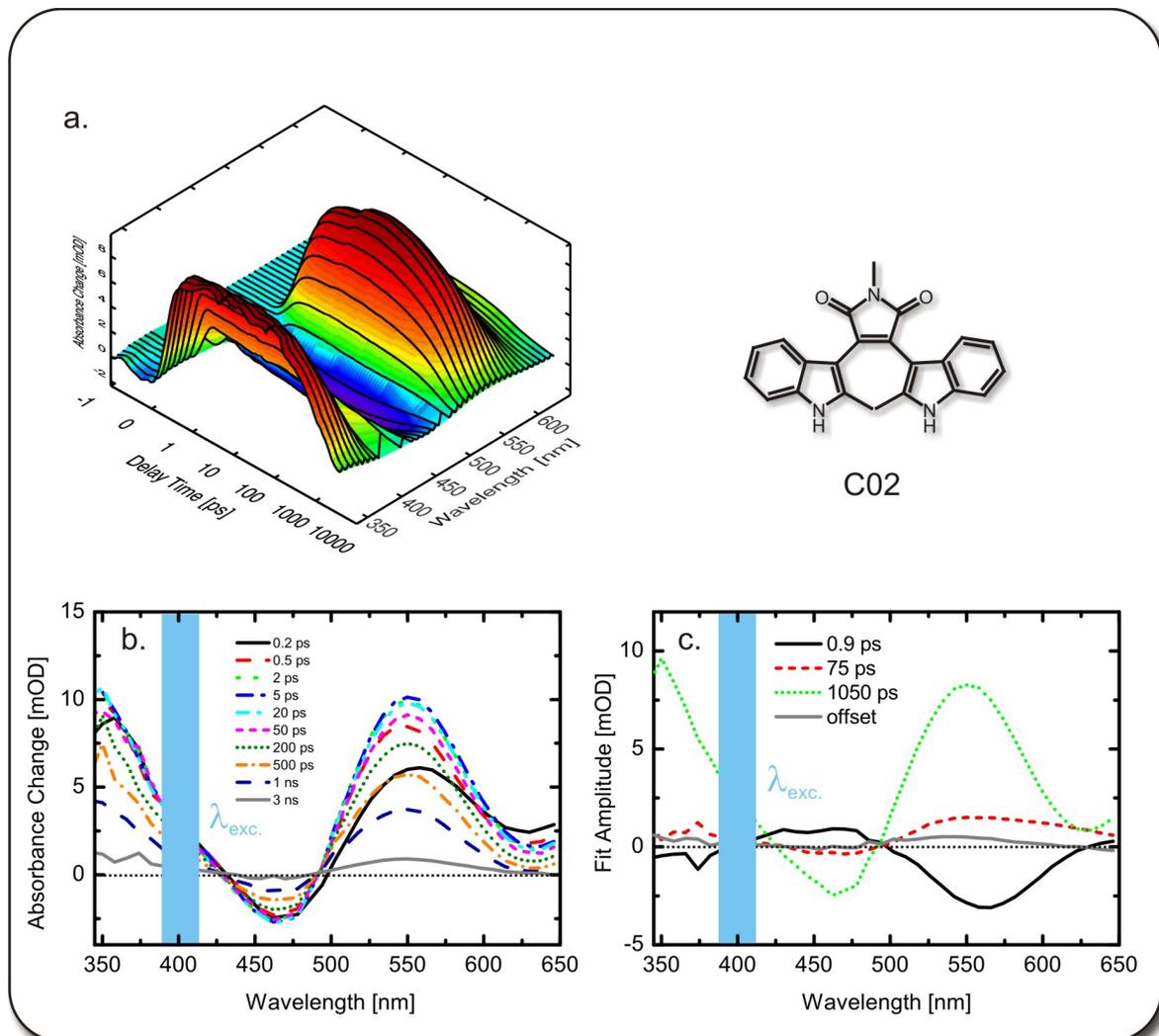


Abb. A.4: a. 3D-Darstellung der transienten Absorptionsänderung von C02 aufgetragen über der Verzögerungszeit und der Abfrage-Wellenlänge. Zu beachten ist hier die lineare Darstellung der Verzögerungszeit für $t_D < 1$ ps und die logarithmische Darstellung für spätere Verzögerungszeiten. b. Transiente Verzögerungszeiten für 0.2 ps, 0.5 ps, 2 ps, 5 ps, 20 ps, 50 ps, 200 ps, 500 ps, 1 ns und 3 ns c. Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit.

Abkürzungsverzeichnis

β -BBO	β -Bariumborat
BS	beam splitter (engl.: Strahlteiler)
c	Konzentration [$mol \cdot l^{-1}$]
CaF_2	Calciumfluorid
CoI	conical intersection (engl.: konische Durchschneidung)
<i>cw</i> -Belichtung	continuous-wave (engl.: Dauerstrichbelichtung)
DAS	decay associated spectrum (engl.: Amplitudenspektrum) Zerfallsspektrum
$\epsilon(\lambda)$	der Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ
$O \rightarrow C$	die Reaktion vom O-Isomer zum C-Isomer
$C \rightarrow O$	die Reaktion vom C-Isomer zum O-Isomer
ESA	excited state absorption (engl.: Absorption des angeregten Zustandes)
FC*	der Franck-Condon-Zustand
Fl	Fluorescence (engl.: Fluoreszenz)
fs	Femtosekunde = 10^{-15} s
GSB	ground state bleaching (engl.: Ausbleichen des Grundzustandes)
GS	der Grundzustand
H	das Wasserstoffatom
HR	high-reflective mirror (engl.: hochreflektierender Spiegel)
I	intensity (engl.: Intensität)
IC	internal conversion (engl.: interne Konversion)
IR	Infrarot
ISC	intersystem crossing (engl.: die Interkombination)
k	Ratenkonstante
k_B	Boltzmannkonstante
Me	die Methylgruppe
nm	Nanometer = 10^{-9} m
NMR	nuclear magnetic resonance (engl.: kernmagnetische Resonanz)
NOPA	non-collinear optical parametric amplifier (engl.: nicht-kollinearer- optisch-parametrischer Verstärker)
ns	Nanosekunde = 10^{-9} s
OD	optical density (engl.: optische Dichte, Absorption)
ϕ_{Fl}	Fluoreszenzquantenausbeute
ϕ_{PC}	Reaktionsquantenausbeute
PC	Photochemistry (engl.: Photochemie)
ps	Pikosekunde = 10^{-12} s
PSS	photo-stationary-state (engl.: photostationäres Gleichgewicht)
SE	Stimulated Emission (engl.: stimulierte Emission)

Abkürzungsverzeichnis

t_D	delay time (engl.: Verzögerungszeit)
τ	Zeitkonstante
<i>Ti:Sa</i>	titandotierter Saphirkristall (Al_2O_3)
<i>UV</i>	ultraviolett
<i>VIS</i>	visible (engl.: sichtbar)

Literaturverzeichnis

- [1] Schryver, F. *Femtochemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001. 1
- [2] Feringa, B. *Molecular Switches*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003. 1
- [3] Bouas-Laurent, H.; Dürr, H. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *4*, 639. 1
- [4] Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. *Photochromism: Molecules and Systems*; Elsevier: Amsterdam, 1990. 1
- [5] Gust, D.; Moore, T.; Moore, A. *Chem. Commun.* **2006**, page 1169. 1
- [6] Koller, F.; Schreier, W.; Schrader, T.; Malkmus, S.; Schulz, C.; Dietrich, S.; Rück-Braun, K.; Braun, M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 210. 2
- [7] Malkmus, S.; Koller, F.; Draxler, S.; Schrader, T.; Schreier, W.; T.Brust.; Di-Girolamo, J.; Lees, W.; Zinth, W.; Braun, M. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 266. 2, 74
- [8] Koller, F.; Schreier, W.; Schrader, T.; Sieg, A.; Malkmus, S.; Schulz, C.; Dietrich, S.; Rück-Braun, K.; Zinth, W.; Braun, M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12769. 2
- [9] Irie, M.; Mohri, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803. 2, 10, 12
- [10] Irie, M.; Fukaminato, T.; Tamai, T. S. N.; Kawai, T. *Nature* **2002**, *420*, 759. 2
- [11] Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Irie, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3537. 2
- [12] Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Tanifuji, N.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8922. 2
- [13] Matsuda, K.; Irie, M. *J. Photochem. Photobiol. C* **2004**, *5*, 169. 2
- [14] Fukaminato, T.; Umemoto, T.; Iwata, Y.; Yokojima, S.; Yoneyama, M.; Nakamura, S.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5932. 2
- [15] Kobatake, S.; Takami, S.; Muto, H.; Ishikawa, T.; Irie, M. *Nature* **2007**, *446*, 778. 2
- [16] Moore, G. E. *Electronics* **1965**, *38*. 3
- [17] Bullinger, H. J. *Technologieführer*; Springer: Berlin, 2007. 3
- [18] Raymo, F. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 401. 3

- [19] Raymo, F.; Tomasulo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 327. 3
- [20] Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *3*, 49. 3
- [21] Tsojioka, T.; Tatzono, F.; Harada, T.; Kuroki, K.; Irie, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, 5788. 3
- [22] Tatzono, T.; Harada, T.; Shimizu, Y.; Ohara, M.; Irie, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, 3987. 3
- [23] Tsojioka, T.; Shimizu, Y.; Irie, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, 1914. 3
- [24] Tsojioka, T.; Kume, M.; Irie, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 6439. 3
- [25] Tsojioka, T.; Kume, M.; Irie, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, 4353. 3
- [26] Tsojioka, T.; Kume, M.; Horikawa, Y.; Ishikawa, A.; Irie, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 526. 3
- [27] Tsojioka, T.; Kume, M.; Irie, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, 1532. 3
- [28] Tsojioka, T.; Harada, T.; Kume, M.; Kuroki, K.; Irie, M. *Opt. Rev.* **1995**, *2*, 181. 3
- [29] March, J. *Advanced Organic Chemistry, 6. Edt.*; Wiley-VCH: Weinheim, 2007. 9
- [30] Cordes, T.; Weinrich, D.; Kempa, S.; Riesselmann, K.; Herre, S.; Hoppmann, C.; Rück-Braun, K.; Zinth, W. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 167. 9, 27
- [31] Cordes, T.; Heinz, B.; Regner, N.; Hoppmann, C.; Schrader, T.; Summerer, W.; Rück-Braun, K.; Zinth, W. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1713. 9
- [32] Cordes, T.; ; Rück-Braun, K.; Zinth, W. *J. Chem. Phys. A* **2008**, *112*, 581. 9
- [33] Cordes, T.; Schadendorf, T.; Rück-Braun, K.; Zinth, W. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455*, 197. 9
- [34] Waldeck, D. *Chem. Rev.* **1991**, page 415. 9
- [35] Saltiel, J.; Sun, Y.-P. *Photochromism: Molecules and Systems*; Elsevier: Amsterdam, 1990. 9
- [36] Mallory, F.; Mallory, C. W. *Org. React.* **1984**, *30*, 1. 9
- [37] Spoerlein, S.; Carstens, H.; Satzger, H.; Renner, C.; Behrendt, R.; Moroder, L.; Tavan, P.; Zinth, W.; Wachtveitl, J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 7998. 9
- [38] Koller, F.; Sobotta, C.; Schrader, T.; Cordes, T.; Schreier, W.; Sieg, A.; Gilch, P. *Chem. Phys.* **2008**, *341*, 258. 9
- [39] Kellogg01, R.; Groen, M.; Wynberg, H. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3093. 11

- [40] Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685. 11, 15, 54
- [41] Lochbrunner, S.; Fuß, W.; Kompa, K.; Schmid, W. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 491. 12
- [42] Celani, P.; Ottani, S.; Olivucci, M.; Bernardi, F.; Robb, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10141. 12
- [43] Heinz, B.; Malkmus, S.; Laimgruber, S.; Schulz, C.; Dietrich, S.; Rück-Braun, K.; Braun, M.; Zinth, W.; Gilch, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8577. 12
- [44] Fuß, W.; Höfer, T.; Hering, P.; Kompa, K.; Lochbrunner, S.; Schikarski, T.; Schmid, W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 921. 12
- [45] Lochbrunner, S.; Fuß, W.; Schmid, W.; Kompa, K. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9334. 12
- [46] Müller, A.; Lochbrunner, S.; Schmid, W.; Fuß, W. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 520. 12
- [47] Geppert, D.; Seyfarth, L.; de Vivie-Riedle, R. *Appl. Phys. B* **2004**, *79*, 987. 12
- [48] Geppert, D. *Molekulare Schalter mit Cyclohexadien als photoaktivem Zentrum: Struktur, Dynamik, Kontrolle* PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2007**. 12
- [49] Woodward, R.; Hoffmann, R. *The Conservation of Orbital Symmetry*; Verlag Chemie: Weinheim, 1970. 13
- [50] Haken, H.; Wolf, H. *Molekülphysik und Quantenchemie*; Springer: Berlin, 2006. 14
- [51] Nakamura, S.; Irie, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136. 15, 16, 17
- [52] Kühlke, D. *Optik*; Harri-Deutsch: Thun, 1998. 21
- [53] Eichler, H. J.; Fleischer, A.; Kross, J.; Krystek, M.; Lang, H.; Niedrig, H.; Rauch, H.; Schmah, G.; Schoenebeck, H.; Sedlmayr, E.; Weber, H.; Weber, K. *Optik - Lehrbuch der Experimentalphysik*; Walter de Gruyter: Berlin, 1993. 21
- [54] Strickler, S.; Berg, R. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814. 22
- [55] Rulliere, C. *Femtosecond Laser Pulses, 2nd edn.*; Springer: New York, 2005. 23
- [56] Demtroeder, W. *Laserspektroskopie*; Springer: Berlin, 2000. 23
- [57] Zewail, A. H. *Ang. Chem. Int. Edt.* **2000**, *39*, 2587. 23
- [58] Hoffmann, R. *Am. Sci.* **1999**, *87*, 308. 23
- [59] Norrish, R.; Porter, G. *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, *17*, 40. 28

- [60] Norrish, R.; Trush, B. *Quart. Rev.* **1956**, *10*, 149. 28
- [61] Wakasa, M.; Hayashi, H. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 343. 28
- [62] Morino, I.; Wakasa, M.; Hayashi, H. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 1283. 28
- [63] Davis, F.; Nemeth, G.; Anjo, D.; Makings, L.; Gust, D.; Moore, T. *Rev. Sci. Instrum.* **1987**, *58*, 1629. 28
- [64] Schmidhammer, U.; Roth, S.; Tishkow, A.; Mayr, H.; Riedle, E. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 093111.1. 28
- [65] Schmidhammer, U. *Ladungstransfer im Wechselspiel mit der Nanoumgebung: Organische Reaktivität auf der Femto- bis Millisekunden Skala* PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**. 28, 46
- [66] Spence, D.; Kean, P.; W.Sibbet. *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 42. 31
- [67] Spence, D.; Evans, J.; Sleat, W.; Sibbet, W. *Opt. Lett.* **1991**, *22*, 1762. 31
- [68] Moulton, P. *J. Opt. Soc. Am. B* **1986**, *3(1)*, 125. 31
- [69] Asaki, M.; Huang, C.-P.; Garvey, D.; Zuou, J.; Kapteyn, H.; Murnane, M. *Opt. Lett.* **1993**, *18(12)*, 977–979. 32
- [70] Akhmanov, S.; Vysloukh, V.; Chirkin, A. *Optics of Femtosecond Laser Pulses*; American Institute of Physics: New York, 1992. 32
- [71] Born, M.; Wolf, W. *Principles of Optics*; Pergamon: Oxford, 1993. 32
- [72] Yariv, A. *Quantum Electronics, 3rd edn.*; Wiley: New York, 1989. 32
- [73] Steinmeyer, G.; Sutter, D.; Gallmann, L.; Matuschek, N.; Keller, U. *Science* **1999**, *286*, 1507–1512. 32
- [74] Steinmeyer, G.; Sutter, D.; Gallmann, L.; Matuschek, N.; Keller, U. *Science* **1999**, *286*, 1507–1512. 32
- [75] Spörlein, S. *Femtosekunden-Spektroskopie schnellster Strukturänderungen in Peptid-Chromophor-Komplexen* PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**. 34, 40, 43
- [76] Lutz, I. *Vielkanal-Femtosekunden-Spektroskopie der Primärreaktion von archaeobakteriellen Retinalproteinen im sichtbaren Spektralbereich* PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**. 34, 43
- [77] Huber, R. *Elektronentransfer an Farbstoff-Halbleiter-Grenzflächen* PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**. 34, 38, 40, 43
- [78] Tsunami - mode-locked ti:sapphire laser, Rev. d. Spectra-Physics. 35

- [79] Millennia - diode-pumped, cw visible laser Rev. a. Spectra-Physics. 35
- [80] Spitfire pro - ti:sapphire regenerative amplifier systems Rev. a. Spectra-Physics. 35
- [81] Empower - intracavity-doubled, diode-pumped nd:y:lf laser systems Rev. a. Spectra-Physics. 36
- [82] Alfano, R.; Shapiro, S. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 592. 38, 39
- [83] Shimizu, F. *Phys. Rev. Lett.* **1967**, *19*, 1097. 38
- [84] Fork, R.; Shank, C. *App. Phys. Lett.* **1981**, *38*, 671. 38
- [85] Nagura, C.; Suda, A.; Kawano, H.; Obara, M.; Midorikawa, K. *App. Opt.* **2002**, *41*, 3735. 38
- [86] Mourou, G.; Barty, C.; Perry, M. *Phys. Today* **1998**, *51*, 22. 38
- [87] Bloembergen, N. *Opt. Comm.* **1973**, *8*, 285. 38
- [88] Brodeur, A.; Chin, S. *J. Opt. Soc.* **1999**, *16*, 637. 38
- [89] Brodeur, A.; Chin, S. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 4406. 38
- [90] Reed, M. K.; Steiner-Shepard, M. K.; Armas, M. S.; Negus, D. K. *J. Opt. Soc. Am. B* **1995**, *12*, 2229. 38
- [91] Stuart, B.; Feit, M.; Rubenchik, A.; Shore, B.; Perry, M. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 2248. 38
- [92] Satzger, H. *Untersuchung initialer Schritte der Peptidfaltung mit Ultrakurzzeit-spektroskopie* PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2004**. 38, 43, 44
- [93] Huber, R.; Satzger, H.; Zinth, W. *Opt. Commun.* **2001**, *194*, 443. 38
- [94] Bagnoud, V.; Salin, F. *Appl. Phys. B* **2000**, *70*, 165. 39
- [95] Liem, A.; Nickel, D.; Limpert, J.; Zellmer, H.; Griebner, U.; Unger, S.; Tünnermann, A.; Korn, G. *Appl. Phys. B* **2000**, *71*, 889. 39
- [96] Riedle, E.; Beutter, M.; Lochbrunner, S.; Piel, J.; Schenkl, S.; Spörlein, S.; Zinth, W. *Appl. Physics B* **2000**, *71*, 457. 40
- [97] Wilhelm, T.; Piel, J.; Riedle, E. *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 1494. 40
- [98] Wilhelm, T.; Riedle, E. *Opt. Phot. News* **1997**, *12*, 50. 40
- [99] Cerullo, G.; Silvestri, S. D. *Rev. Sci. Instr.* **2003**, *71*, 1. 40
- [100] Fleming, G.; Morris, J.; Robinson, G. *J. Chem. Phys.* **1976**, *17*, 91. 42

- [101] Seel, M.; Wildermutz, E.; Zinth, W. *Meas. Sci. Technol.* **1997**, *8*, 449. 42
- [102] Polli, D.; Lüer, L.; Cerullo, G. *Rev. Sci. Instr.* **2007**, *78*, 103108. 42
- [103] Aufbau einer vielkanaldetektion zur messung transienter absorptionsänderungen im femtosekundenbereich und erste anwendungen, Diplomarbeit. Hoche, R. **1996**. 42
- [104] Lorenc, M.; Ziolk, M.; Naskrecki, R.; Karolczak, J.; Kubicki, J.; Maciejewski, A. *Appl. Phys. B* **2002**, *74*, 19. 44
- [105] Kovalenko, S.; Dobryakov, A.; Ruthmann, J.; Ernsting, N. *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 2369. 44
- [106] Dietrich, P. PhD thesis, Technische Universität Berlin, **2008**. 49
- [107] Gaussian 98, revision a.7. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. **1998**. 50
- [108] Tamai, T.; Miyasaka, H. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875. 55, 69, 73
- [109] Miyasaka, H.; Araki, S.; Tabata, A.; Nobuto, T.; Mataga, N.; Irie, M. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 249. 55, 63, 69, 73, 86
- [110] Okabe, C.; Nakabayashi, T.; Bobuyuki, N.; Fukaminato, T.; Kawai, T.; Irie, M.; Sekiya, H. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5384. 62, 63, 86
- [111] Miyasaka, H.; Nobuto, T.; Murakami, M.; Itaya, A.; Irie, N. T. M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8096. 61, 85

Danksagung

Besonders danken möchte ich:

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Zinth für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung sowie die kritische, wie auch freundliche Begleitung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Femtosekundenspektroskopie in seiner Arbeitsgruppe hat mir gezeigt, dass dieser Forschungsbereich wirklich großen Spaß macht.

Herrn Prof. Dr. Eberhard Riedle für fachliche Hilfestellungen, für die Einführung in den Forschungsbereich der Ultrakurzzeitspektroskopie und für diverse interessante Gespräche.

Herrn Prof. Dr. Philip Tinnefeld für die spontane Übernahme der Zweitkorrektur.

Frau Prof. Dr. Karola-Rück-Braun für die schönen Proben, auf denen diese Dissertation aufbaut und die Diskussionen, die zu dieser Arbeit beigetragen haben.

PD Dr. Peter Gilch für diverse kleine Hilfestellungen und auch für Gespräche außerhalb der Naturwissenschaften, die mir bei meiner Meinungsfindung im entscheidenden Moment sehr geholfen haben.

Paul Dietrich für die schönen Proben. Exzellente Synthesen, die - auch bei unterschiedlicher Charge - immer wieder reproduzierbare Messungen lieferten.

Den Laborkollegen aus Z22. Dankeschön an die Laborkollegen, die mich mit der Femtosekundenspektroskopie vertraut gemacht haben. An erster Stelle steht Uli Schmidhammer, der mir die Breitband-Pump-Probe-Spektroskopie und den NOPA näher gebracht hat. Dann natürlich mein guter Freund Christian Schriever für diverse Ratschläge wie auch lustige gemeinsame Mittagessen. Peter Baum dafür, dass ich Zeuge werden durfte, wie man gleichzeitig mit zehn Fingern und fünf Zehen die schnellsten Justagen am Institut ausführen kann. Euch Dreien alles Gute auf Eurem weiteren Weg.

Björn "Klaus" Heinz. Björn - als erster Baustein des Klaus-Trios - ich kann den "Selbstläufer" nur erwidern und fasse mich ebenfalls kurz: Danke für Deine Freundschaft!

Thorben "Klaus" Cordes. Thorben, Du weißt, dass Du von mir noch mehr bekommst, als nur eine Flasche Wasser. Du als zweiter Baustein des Klaus-Trios warst wirklich ein großes Vergnügen, ein lustiger Büronachbar und eine starke Stütze - Danke für Vieles!

Nadja "Klausschwester" Regner. Nadja, was wäre ein Trio ohne die Vierte im Bunde: Dich! Dankeschön für viele lustige Stunden.

Teja Herzog. Teja, mit Deiner Ausdauer und Akribie (zu der ich kaum noch etwas hinzufügen konnte) wirst Du es sicherlich weit bringen. Ich wußte immer, dass fernöstlicher Kampfsport Ausdauer und Disziplin fördert - Du bist ein gutes Beispiel. Danke für Messungen, Probenvorbereitung, etc.. Ich wünsche Dir alles Gute!

Danksagung

Den Laborkollegen aus Z20: Nadja Regner, Karin Haiser, Tobias Schrader und Wolfgang Schreier für eine gute Zeit im Z20. Trotz eines sehr vollen Labors war die Aufteilung von Messzeiten mit Euch stets unkompliziert und das Arbeiten immer angenehm.

Dem ganzen Lehrstuhl Zinth und zwar Karl-Heinz Mantel, Evelyn Plötz, Florian Lederer, Stefan Laimgruber, Thomas Schmierer, Markus Lipp, Stephan Malkmus, Constanze Sobotta (und allen anderen) für die gute Atmosphäre.

Der Werkstatt. Wie immer zeigt sich, dass zwei Institutionen mit die wichtigsten für den gesamten Arbeitsbetrieb sind: die Werkstatt für das Labor und das Sekretariat für die Bürokratie. Dankeschön an Rudi Schwarz, Alfons Stork und Christian Hausmann für extrem flotte, zuverlässige und exakte feinmechanische Arbeiten, schöne Lehrstuhlfeiern und speziell Rudi für das wöchentliche Training meines Händedrucks. Dank mir wißt Ihr nun endlich, dass es außer Bayern auch noch Schleswig-Holstein gibt und dass man als Bayer bei Nebel und Ebbe nicht raus ins Watt geht, um zu schauen, ob da nicht doch irgendwo Berge sind. Danke an Harald Hoppe für die Optikbearbeitungen.

Dem Sekretariat, das zweite wichtige Zahnrad im Gesamtgetriebe. Danke an Alexandra Michaelis - selbst wenn's im Rücken donnert und stürmt bleibst Du stets locker, erfrischend, aufbauend und immer gut gelaunt. Ebenfalls Danke an Marianne Widmann-Diermeier.

Meinen Eltern. Ich danke Euch für jegliche Art Eurer Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung. Vielen herzlichen Dank!

Meiner Frau Lisa. Du kennst das nun schon aus zwei Diplomarbeiten. Wieder einmal danke ich Dir herzlich für Deine Unterstützung!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Cord Hendrik Elsner

geboren am 17.03.1973 in Schleswig

Familienstand: verheiratet mit Dr. med. Lisa Hinz

Universitäre und schulische Ausbildung

1983–1993 **Gymnasium Domschule Schleswig**, Abitur

1993–1994 **Zivildienst** Arbeiterwohlfahrt, Schleswig

1994–1995 **Christian-Albrechts-Universität (CAU) zu Kiel**, Studium der Agrarwissenschaften

1995–2004 **Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**, Studium der Chemie, Spezialisierungsfach: Physikalische Chemie, Diplomarbeit: "Untersuchung der Photodissoziationsdynamik von Bromwasserstoff, Indol und Anilin mittels Photofragment-Geschwindigkeitskartographie" am Institut für physikalische Chemie

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Studium der Physik, Spezialisierungsfach: Plasmaphysik, Diplomarbeit: "Diagnostik zur Messung magnetischer Fluktuationen am Torsatron TJ-K" am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik

12/2004–12/2008 **Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München**, Promotion am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Forschungsgebiet: Ultrakurzzeitspektroskopie zur Aufklärung des Mechanismus photochemischer Reaktionen