

**Untersuchung von photochromen
molekularen Systemen mit fs-auflösender
transienter Spektroskopie und
quantenchemischen Rechnungen**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Jan Ern

aus Düsseldorf

Düsseldorf

2. August 2000

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Elektronische Dissertation unter
<http://www.ulb.uni-duesseldorf.de/diss/mathnat/2000/ern.html>

Referentin: Prof. Dr. C. Kryschi

1. Koreferent: Prof. Dr. D. Schmid

2. Koreferent: Prof. Dr. W. Zinth

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2000

Vorwort

Diese Arbeit entstand im Zeitraum April 1997 bis April 2000 am Institut für Physik der kondensierten Materie (IPkM) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Während dieser Zeit gab es eine enge Kooperation mit dem Institut für Makromolekulare Chemie und Organische Chemie I der Universität und dem Laboratoire de Spectrométrie der Universität Joseph Fourier in Grenoble. Der theoretische Teil der Arbeit wurde zwischen Sept. 1998 und Dez. 1998 am Department of Chemistry der Universität Rochester erstellt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. D. Schmid für die freundliche Aufnahme in das Institut. Bei Frau Prof. C. Kryschi bedanke ich mich besonders für die engagierte Koordination der Arbeit und die wissenschaftlich sehr ergiebigen Diskussionen.

Dr. Alexander Bock, der lange Zeit in wissenschaftlichen Fragen hochkompetent in unserem Labor stand, gilt ein herzliches Dankeschön. Thomas Wimmer auf seinem Stuhl gegenüber wird mir erfreulichst in Erinnerung bleiben. Herrn D. Gherban und Herrn R. Theisen gilt ein zusätzlicher Dank.

Außerdem möchte ich alle Diplomanden und Doktoranden ohne Namen erwähnen, die zu einer angenehmen Atmosphäre am Institut in den letzten Jahren beigetragen haben. Prof. H.P. Trommsdorff und seiner Forschungsgruppe in Grenoble danke ich für die äußerst gute wissenschaftlichen Zusammenarbeit. Prof. S. Mukamel danke ich für die Möglichkeit eines dreimonatigen Gastaufenthalts am Department of Chemistry der Universität Rochester. Die ergiebige Zusammenarbeit mit Arthur Bens, der die hier untersuchten Verbindungen synthetisierte, muß hier besonders dankend hervorgehoben werden.

Die Arbeit wurde mit Mitteln der VW-STIFTUNG und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT gefördert.

Düsseldorf, im April 2000

Jan Ern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Dithienylethene	7
2.1	Allgemeines	7
2.2	Elektrozyklische Reaktionen	10
2.3	Konformationseinfluss	11
2.3.1	Die cis-trans Isomerie des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates	15
2.4	Ergebnisse der stationären Spektroskopie	17
2.4.1	Die stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren	17
2.4.2	Die Quantenausbeuten der photochromen Reaktion . .	20
2.5	Untersuchungen der Reaktionskinetik	22
3	Theorie des Reaktionsmechanismus	24
3.1	Der Kollektive Elektronische Oszillator	25
3.2	Ergebnisse für die PEHL und den KEO	28
3.2.1	Das Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat	29
3.2.2	Das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat	35
4	Experiment	41
4.1	Das Femtosekunden-Lasersystem	41
4.1.1	Femtosekunden Ti-Saphir-Laseroszillator	42
4.1.2	Chirped-Puls-Verstärkung	45
4.1.3	Autokorrelator	46
4.1.4	Optisch Parametrischer Verstärker	48
4.1.4.1	Autokorrelation der OPA-Pulse	53
4.1.5	Kompression der OPA-Pulse	55
4.1.6	Weißlichtkontinuumpuls-Erzeugung	56

4.1.6.1	Der Chirp des Weißlichtkontinuumpulses . . .	57
4.2	OPA-Puls Frequenzverdoppelung	61
4.2.1	Erzeugung der zweiten Harmonischen	61
4.2.1.1	Femtosekunden-Pulse	62
4.2.2	Die Zeitauflösung des Experimentes	64
4.2.2.1	Pulsausbreitung in einem Medium mit linearer Dispersion	65
4.2.2.2	Überlappungsgeometrie und Zeitauflösung . .	66
4.2.2.3	Bestimmung der Zeitauflösung	67
4.3	Das transiente Absorptionsexperiment	68
5	Transiente Absorptionsspektroskopie	71
5.1	Kinetische Reaktionsmodelle	71
5.1.1	Ein sequentielles kinetisches Modell für die Reaktion der BMTFP-Derivate	71
5.1.2	Die Wahl der Anpassungsfunktion	76
5.1.3	Annahmen für das kinetische Modell	76
5.1.3.1	Die Ringöffnungsreaktion	76
5.1.3.2	Die Ringschlussreaktion	77
5.2	Ringschluss des Bis-Aldehyd-BMTFP	78
5.3	Ringöffnung des Bis-Aldehyd-BMTFP	80
5.3.1	Die Ringöffnung bei 610 nm	81
5.3.2	Die Ringöffnung bei 410 nm	84
5.4	Ringschluss des Bis-Benzophenon-BMTFP	90
5.5	Ringöffnung des Bis-Benzophenon-BMTFP	93
5.5.1	Die Ringöffnung bei 410 nm	93
5.5.2	Die Ringöffnung bei 657 nm	96
5.6	Die Fluoreszenz des Bis-Anthryl-BMTFP	99
5.6.1	Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauer-messungen . . .	100
5.6.2	Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen	102
5.7	Ringschluss des Bis-Anthryl-Derivates	103
5.7.1	Anregung der Dithienylethen-Gruppe	104
5.7.2	Anregung der Anthryl-Gruppe	109
5.8	Ringöffnung des Bis-Anthryl-BMTFP	114
5.9	Diskussion	118
5.9.1	Ringöffnungsreaktion	118

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	3
5.9.2 Ringschlussreaktion	120
6 Zusammenfassung	121
Abbildungsverzeichnis	124
Tabellenverzeichnis	124
Literaturverzeichnis	125

Verwendete Abkürzungen

BBO	β -BariumBORat
BMTFP	1,2-Bis-(2-Methyl-Thien-3-yl)-perFluorocycloPenten
CPA	Chirped-Pulse-Amplification
CT	Charge Transfer
FWHM	Full Width Half Maximum
GGD	Gruppen-Geschwindigkeits-Dispersion
IC	Internal Conversion
ICF	Internal Conversion und Fluoreszenz
ISC	Inter-System Crossing
INDO/S	Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy
KEO	Kollektiver Elektronischer Oszillator
NGGD	Negative Gruppen-Geschwindigkeits-Dispersion
OPA	Optical Parametric Amplifier
PE	Photo-Edukt
PEHF	Potential-Energie-Hyper-Fläche
PEHL	Potential-Energie-Hyper-Linie
PP	Photo-Produkt
SHG	Second-Harmonic-Generation
SPM	Selbst-Phasen-Modulation
TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer
TA	Transiente Absorption
TDHF	Time-Dependent Hartree-Fock
WLKP	Weiß-Licht-Kontinuum-Puls

Kapitel 1

Einleitung

Die Mikroelektronik auf Silizium-Halbleiter-Basis beherrscht wesentlich die technologische Entwicklung der letzten beiden Jahrzehnte. Die Grenzen der Silizium-basierten Informationstechnologie durch Miniaturisierung auf die Sub-Mikrometer-Skala sind durch die zunehmende Dominanz von Quanteneffekten und die Beschränkung der zeitlichen Dynamik vorgegeben. Mehrere Ansätze zur Überwindung dieser Grenzen werden verfolgt. Die bewusste Nutzung von Quanteneffekten in einer neuen Generation von Quantencomputern unter Einbeziehung der Phaseneigenschaften kohärenter Zustände wurde diskutiert [6] und effektive Faktorisierungs-Algorithmen auf der Basis von Qubits wurden entwickelt [7]. Die alternativen Konzepte zur weiteren Miniaturisierung und Funktionalisierung sind die molekulare Elektronik und die Photonik. Optische Speichermedien erzielten Anfang der 90-iger Jahre mit der CD-ROM einen wesentlichen Anteil am Markt der Massenspeichermedien. Mit der höheren Anforderung an Datenspeichergröße und schnellere Zugriffszeiten werden alternative optische Speicherkonzepte verfolgt. Die DVD (**D**igital **V**ersatile **D**isk) wird mit einer kürzeren Lichtwellenlänge als die CD genutzt und ist in Zukunft als Zweischichtsystem eine erste Form des dreidimensional räumlichen Multiplexing. Die Idee der dreidimensionalen Datenspeicherung findet sich in weiteren optischen Konzepten. Die Nutzung des photorefraktiven Effektes in Kristallen und der Phasenübergang von flüssigkristallinen Polymeren wird in Multiplexing-Konzepten direkt dreidimensional im Raum oder unter Einbeziehung der Frequenzdomäne oder des Kohärenzwinkels holographisch genutzt. In der Informationstechnologie werden durch den Wechsel von der Elektronik zur Photonik revolutionäre Fort-

schritte erwartet. Die Speicherkapazität von Volumenspeichermedien kann unter der Annahme, dass die Informationseinheit Bit ein Volumen von λ^3 einnimmt, ein Terra-Bit pro cm^3 bei einer Wellenlänge von 1000 nm und ein Terra-Byte pro cm^3 bei einer Wellenlänge von 500 nm erreichen. Die Dynamik des photorefraktiven Effektes und der flüssigkristallinen Phasenumwandlung erreicht derzeit den oberen Millisekunden-Bereich. Die Schreibzeiten in LiNbO_3 , dem bisher meist erforschten photorefraktiven Material, können kaum unter einer Sekunde gehalten werden. Die Kombination mit seitenweiser holographischer Speicherung und Lesen der Daten in 1000×1000 Arrays ergibt ein beträchtliches Potenzial zur Steigerung der Datentransferraten mit dem Ziel, 1 GBit/s zu erreichen, falls ein photorefraktives Material mit einer Dynamik für den Schreib- und Leseprozess von 1 ms gefunden werden kann. Dieses Material steht derzeit nicht zur Verfügung [13]. Wesentlich kürzere Schaltzeiten als in *photorefraktiven* Materialien lassen sich in *photoreaktiven* Materialien erzielen. Zuerst wurde die Photochromie mit der Möglichkeit zur Datenspeicherung 1955 von Hirshberg an Spiropyran-Verbindungen vorgeschlagen [1]. Inzwischen sind verschiedene reversibel photoschaltbare Moleküle von besonderem Interesse für die zukünftige Datenspeicherung. Neben der cis-trans Isomerisierung (z.B. Stilbene und Azobenzole) spielen die Photozyklisierungen (z.B. Fulgide, Azulene und Diarylalkene) eine herausragende Rolle [4]. Die Dynamik der cis-trans Isomerisierung der Azobenzole [14, 16] und die Photoreaktion der Azulene [26] liegt im Femtosekunden-Bereich. Die photochrome Reaktion der Fulgide verläuft auf der Picosekunden-Skala [15, 16]. Die gemessene Picosekunden-Dynamik der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion der hier untersuchten molekularen Systeme der Diarylalken-Klasse erlaubt bereits für ein separates Bit eine überlegene Schreib- und Lesedynamik in einer photonischen Anwendung. Die Speicherdichte photochromer dünner Schichten kann in zwei Dimensionen mit Nahfeld-Verfahren über die Speicherdichte Beugungs-begrenzter konventioneller optischer Schreib- und Leseverfahren erhöht werden. Dies wurde für Dithienylethen-Derivate im Experiment gezeigt [37, 38]. Dithienylethene können als 3-dimensionales photochromes Material in Form von Kristallen erhalten werden [35, 36, 81]. Weiterhin zeigen Dithienylethene eine Änderung im Brechungsindex zwischen offener und geschlossener Form [50] und können daher Anwendung als ultraschnelle photorefraktive Materialien finden. Das sich rasant entwickelnde Gebiet der Synthese organischer Moleküle mit

dem Ziel der Miniaturisierung und Funktionalisierung hat die Dithienylethene in den letzten Jahren zum Gegenstand unterschiedlicher Forschungsaktivitäten gemacht. Die schaltbaren Redox-Eigenschaften der offenen und geschlossenen Form dieser Verbindungsklasse wurde mit Cyclovoltametrie untersucht [32, 54–56, 66]. Damit wurde die Einsatzfähigkeit der Dithienylethene als Schaltereinheit in molekularen Drähten demonstriert [44, 48]. Eine Integration von Mikroelektronik und Photonik kann an deren Schnittstellen durch den Einsatz von Dithienylethenen gelingen. Bestimmte Derivate der Dithienylethene können die Funktion von schaltbaren Fluorophoren erfüllen [39, 42]. Dazu zählt auch das in dieser Dissertation untersuchte Anthryl-substituierte Dithienylethen-Derivat. Diese Dissertation entstand im Rahmen der Forschungsförderung der VW-Stiftung zum Schwerpunktprogramm Photonik. Es handelt sich um ein interdisziplinäres Forschungsvorhaben der Organischen Chemie (Prof. H.-D. Martin, Dr. A.T. Bens), der Physik der Universität Grenoble (Prof. H.-P. Trommsdorff) und des hiesigen Lehrstuhls für Festkörperspektroskopie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Reaktionsdynamik der 1,2-Bis(2-methyl-3-thienyl)perfluorocyclopenten-Derivaten (BMTFP-Derivate), einer speziellen Klasse der Dithienylethene, experimentell mit Femtosekunden-auflösender transientser Absorptionsspektroskopie und theoretisch auf der Grundlage Kollektiver Elektronischer Anregungen untersucht. Im Vordergrund der Arbeit steht die Aufklärung der Dynamik der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion unterschiedlich substituierter BMTFP-Derivate. Der Reaktionsmechanismus und die mit der Photoreaktion konkurrierenden photophysikalischen Prozesse werden zeitaufgelöst experimentell untersucht. Die theoretischen Arbeiten wurden während eines dreimonatigen Gastaufenthalts an der Universität Rochester (New York) erstellt. Die Berechnung der optischen elektronischen Anregungen und des Verlaufs der Potenzialenergiehyperfläche entlang der Reaktionskoordinate der BMTFP-Derivate werden im theoretischen Teil in Kap. 3 beschrieben. Die Auswertung der Potenzialenergiehyperfläche kann die experimentellen Ergebnisse durch einen spezifischen Reaktionsverlauf erklären. Der theoretische Ansatz des Kollektiven Elektronischen Oszillators kann die Lokalisierung der optischen Anregungen in einem Moden-Bild, das vergleichbar mit den Normalkoordinaten der Molekülschwingungen ist, aufklären. Die Kenntnis der Lokalisierung der optischen Anregung erlaubt Rückschlüsse auf die elektronischen und strukturel-

len Eigenschaften der untersuchten BMFTP-Derivate und kann Erklärungen für die Reaktions- und Relaxationsdynamik der Verbindungen liefern. Die Kombination aus theoretischen und experimentellen Ergebnissen kann mit Blick auf das Anwendungsgebiet der BMFTP-Derivate für die Optimierung der Synthesewege genutzt werden.

Kapitel 2

Die photochrome Verbindungsklasse der Dithienylethene

2.1 Allgemeines

Zunächst wurde die allgemeinere Verbindungsklasse der Diarylethene (s. Abb. 2.1) mit unterschiedlichen Heterozyklen als neue thermisch stabile und gegen Photozersetzung resistente photochrome Verbindungsklasse von Irie [58, 62] und Lehn [66] synthetisiert. Es wurde gezeigt, dass Aryl-Gruppen mit geringer aromatischer Stabilisierungsenergie (z.B. Thiophen, Furan, Benzothiofphen) die geschlossene Form gegen thermische Umwandlung stabilisieren [34]. Die Dithienylethene leiten sich aus der in Abb.2.1 dargestellten allgemei-

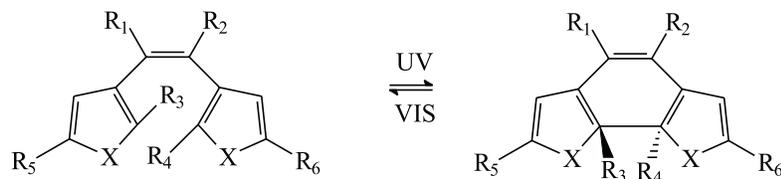


Abbildung 2.1: Molekulare Struktur der Verbindungsklasse der Diarylethene. Das Schalten zwischen offener und geschlossener Form erfolgt reversibel photochemisch durch UV- und VIS-Bestrahlung.

neren Klasse der Diarylethene durch eine Thiophen-Gruppe in der Aryl-

Position ab (Substitution $X = S$, vgl. Abb. 2.1). Die photochrome Verbindungsklasse der Dithienylethen-Derivate besitzt ein hohes Potenzial für Anwendungen als optischer molekularer Schalter und als Material für die optische Datenspeicherung [54, 55, 58–60, 66]. Die Eigenschaften der Dithienylethen-Derivate wurden für eine photochrome Anwendung optimiert. Eine cis-trans-Isomerisierung von Hexatrien wurde durch eine Perfluorocyclopenten-Verbindung der Gruppen R_1 und R_2 unterdrückt [33]. Methyl-Gruppen an den Positionen R_3 und R_4 verhindern eine Dehydrierung der geschlossenen Form. Daraus ergibt sich die abgeleitete Verbindungsklasse der 1,2-Bis-

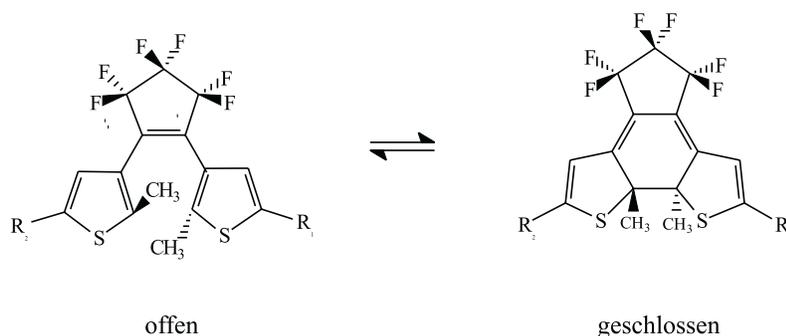


Abbildung 2.2: Molekulare Struktur der offenen und geschlossenen Form der BMTFP-Derivate. Die Verbindungen wurden mit unterschiedlichen Restgruppen R_1 und R_2 untersucht.

(2-methyl-thien-3-yl)-perfluorocyclopentene [BMTFP] (s. Abb. 2.2). Herr Dr. A.T. Bens synthetisierte für diese Arbeit unterschiedliche Substituenten an die variablen Restgruppen-Positionen R_1 und R_2 (R_1 oder $R_2 =$ Anthryl, Benzophenon, Aldehyd). Die BMTFP-Derivate erfüllen wesentliche Kriterien für den Einsatz als optische Schalter. Zu den wichtigsten Eigenschaften zählen:

- photochemisches Schalten zwischen zwei Isomeren
- keine thermische Reaktion der isomeren Formen in einem großen Temperaturbereich (bis etwa 80°C)
- die Isomeren sollten über eine hohe Zahl von Schaltzyklen stabil sein
- die photochrome Reaktion sollte mit einer hohen Quantenausbeute erfolgen

- ein nicht zerstörendes Ausleseverfahren sollte nicht mit dem Schaltverfahren interferieren
- eine ultraschnelle Dynamik sollte hohe Schaltfrequenzen ermöglichen

Das photochemische Schalten zwischen zwei Isomeren zeigt sich beispielhaft in den unterschiedlichen Absorptionsspektren der geschlossenen und offenen Form des Bis-Aldehyd-BMFTP-Derivates (s. Abb. 2.3). Die thermische Sta-

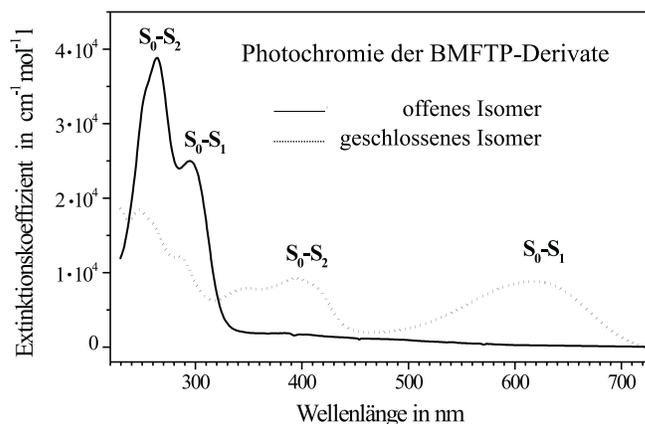


Abbildung 2.3: Photochromie der BMFTP-Derivate am Beispiel des Bis-Aldehyd-BMFTP-Derivates. Dargestellt sind die Absorptionsspektren der offenen (durchgezogene Linie) und geschlossenen Form (gepunktete Linie) der in Dichlormethan gelösten Verbindung. Die eingezeichneten S_0-S_1 - und S_0-S_2 -Übergänge der geschlossenen Form liegen im Unterschied zur offenen Form im sichtbaren Spektralbereich.

bilität der BMFTP-Derivate wurde nachgewiesen [33, 54, 57]. Die Untersuchung der Diarylethene ergab eine Schaltzyklenanzahl von bis zu $7 \cdot 10^4$, bevor Photo-Degradation eintritt [34]. Die Realisierung eines nicht mit der Photochromie interferierenden Ausleseverfahren wurde durch eine elektrochrome Inaktivierung durch Oxidation der geschlossenen Form [42, 55, 56], die Metallkomplex-sensibilisierte Fluoreszenz [39] oder die Verwendung des Circular dichroismus selektierter Enantiomere [40, 49] demonstriert. Die Kristallisation einiger Dithienylethen-Derivate ist gelungen [35]. Eine Anwendung als photorefraktives Material mit ultraschneller Schaltzeit ist denkbar, da ein Brechungsindexunterschied zwischen geschlossener und offener

Form besteht [50]. Die Möglichkeit hochdichter Datenspeicherung mit wiederbeschreibbaren Filmen aus Dithienylethen-Derivaten wurde experimentell durch optische Nahfeldverfahren (Bit-Größe 100 nm) demonstriert [37].

2.2 Elektrozyklische Reaktionen

Woodward und Hoffmann [134] gelang die erste Klassifikation der Reaktionsmechanismen elektrozyklischer Reaktionen. Symmetrieüberlegungen bestimmen die Molekülorbitalkorrelationen und legen fest, ob eine Reaktion thermisch aus dem Grundzustand oder photochemisch aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand erfolgt. Das Prinzip der Erhaltung der Orbital-symmetrie verlangt, dass die Ringschlussreaktion/ Ringöffnungsreaktion des Systems 1,3,5-Hexatrien/ 1,3-Cyclohexadien photochemisch, konrotatorisch unter Erhaltung der C_{2v} -Symmetrie erfolgt, dagegen thermisch, disrotatorisch unter Erhaltung der C_{2h} -Symmetrie durch eine Aktivierungsbarriere verboten ist. Die Singulett-Photoreaktion der BMTFP-Derivate lässt sich auf diesen Cyclohexadien-Hexatrien-Reaktionstyp zurückführen. Die Theorie der photochemischen Reaktionen wurde in den letzten Jahren auf der Basis quantenchemischer Betrachtungen der Potenzialenergiehyperfläche ausgeweitet. Man findet die Symmetrie-bedingte Korrelation der Potenzialenergiehyperflächen (PEHF) nach Woodward-Hoffmann in einer konischen Durchdringung realisiert [138–140]. Die konische Durchdringung wird in einer Molekülgeometrie des angeregten Zustandes angenommen. Am Punkt der konischen Durchdringung ist die angeregte PEHF mit der Grundzustands-PEHF in zwei Dimensionen konisch verbunden. Dieser zweidimensionale konische Unterraum der PEHF wird durch den Vektor des Potenzialenergiegradienten und den Vektor der vibronischen Kopplung vorgegeben. An diesem geometrischen Trichter verzweigt sich die Relaxation in die Grundzustandsfläche des Photoeduktes und der Photoprodukte. Olivucci et al. [142–144] haben die Relaxation aus einer konischen Durchdringung für die Photochemie des Cyclohexadien/Hexatrien untersucht. Eine Theorie zur Beschreibung nicht-adiabatischer ultraschneller Prozesse auf der angeregten PEHF wurde von Domcke entwickelt [145]. Die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion des 1,3,5-Hexatrien/ 1,3-Cyclohexadien-System wurden ebenfalls experimentell untersucht [146–154]. Nach Anregung von 1,3-Cyclohexadien in den spektroskopischen $1B_2$ -Zustand erfolgt zunächst ein ultraschneller Über-

gang in den $2A_1$ -Dunkelzustand. Von dort aus wird die konische Durchdringung $2A_1/1A_1$ in Richtung der Grundzustand-Potenzialenergiehyperfläche des Produkts durchlaufen. Die Ringöffnungskinetik von 1,3-Cyclohexadien wurde in Gasphase mit 77 fs bestimmt und erfolgt in Ethanol-Lösung schneller als 300 fs [150]. Diese Reaktionszeitkonstanten zeigen die untere Grenze der erwarteten Dynamik für die BMTFP-Derivate. Die Reaktionsdauer des Cyclohexadien-ähnlichen Dehydrocholesterol wurde mit 5,2 ps bestimmt [78]. Sterische Hinderungen verlangsamten die Reaktion. Der Übergang in die Geometrie der konischen Durchdringung erfolgt nur für Cyclohexadien in Gasphase nahezu ungehindert. Die bisherigen experimentellen Ergebnisse aus Untersuchungen der Reaktionskinetiken von unterschiedlichen Diarylethenen sind in Kap. 2.5 zusammengefasst.

2.3 Der Konformationseinfluss auf die Ringschlussreaktion

Die BMTFP-Derivate liegen in zwei unterschiedlichen Konformeren vor. Das parallele Konformer stellt die Methylgruppen und die Substituenten auf dieselbe Seite des Moleküls und das antiparallele Konformer stellt sie in entgegengesetzte Richtungen. Die Abbn. 2.4 und 2.5 zeigen die mit dem semiempirischen Rechenverfahren AM1 Geometrie-optimierten parallelen und antiparallelen Konformeren des Bis-Anthryl- und Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates. Der Ringschluss der BMTFP-Derivate erfolgt in einer konrotatorischen Rotationsbewegung der Thiophen-Gruppen. Diese ist nur für das antiparallele Konformer geometrisch begünstigt. Für die Untersuchung der Ringschlussreaktion ist die Kenntnis des Verhältnisses, mit der die unterschiedlich photoreaktiven Konformere in Lösung vorliegen, bedeutend. Für die Ringschlussreaktion des Bis-Benzophenon- und des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates wurden Ringschlussquantenausbeuten $> 50\%$ bestimmt. Damit wird das antiparallele Konformer während der Synthese begünstigt gebildet. Die Umwandlung der Konformere erfolgt durch Rotation um die Einfachbindung zwischen Cyclopenten-Ring und Thiophen-Ring der offenen Form. Eine dynamische Umwandlung kann durch eine Potenzialbarriere behindert werden. Die Energie der AM1-Geometrie optimierten Strukturen in Abhängigkeit des Torsionswinkels zwischen Cyclopenten-Ring und Thiophen-Ring ist in Abb.

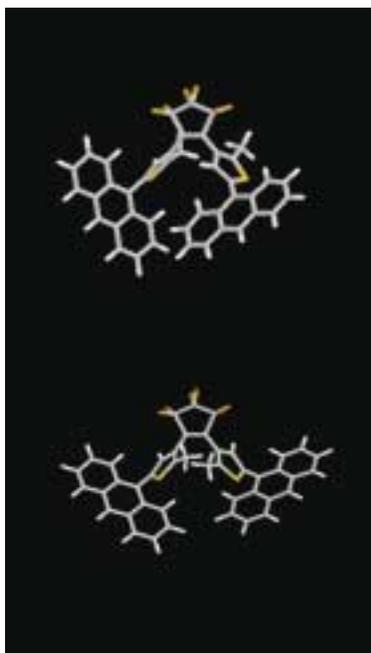


Abbildung 2.4: Die AM1-optimierte Geometrie des parallelen (oben) und des antiparallelen (unten) Konformers des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates in Stäbchen-Darstellung. Die beiden Konformere unterscheiden sich in der Stellung der Methyl-Gruppen und der Anthryl-Gruppen.

2.6 für das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat und in Abb. 2.7 für das Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat dargestellt. In den Abbn. 2.6 und 2.7 sind relative Energien aufgetragen. Als Bezugspunkt wurde das antiparallele Konformer auf eine Energie von 0 meV festgelegt. Für beide Verbindungen ergibt sich eine Potenzialbarriere bei einem Torsionswinkel von 0° , d.h. senkrechter Stellung von Thiophen- und Cyclopenten-Ring. Die Aktivierungsbarriere beträgt 330 meV für das Bis-Aldehyd- und 370 meV für das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat. Sie ergibt sich durch sterische Hinderung der Rotationsbewegung zwischen der Methyl-Gruppe und dem gegenüberliegenden Thiophen-Ring. Die Rechnung zeigt, dass sowohl parallele als auch antiparallele Konformere stabil sind. Das Verhältnis des parallelen Konformers n_p zum antiparallelen Konformer n_{ap} stellt sich im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur von 293 K nach der Arrhenius-Gleichung ein.

$$\frac{n_p}{n_{ap}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2.1)$$

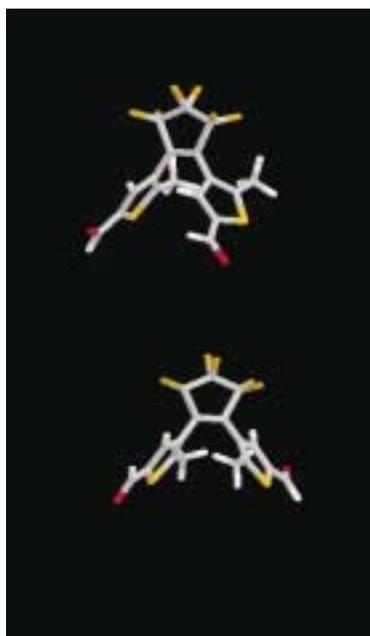


Abbildung 2.5: Die AM1-optimierte Geometrie des parallelen (oben) und des antiparallelen (unten) Konformer des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates in Stäbchen-Darstellung. Die beiden Konformere unterscheiden sich in der Stellung der Methyl-Gruppen und der Aldehyd-Gruppen.

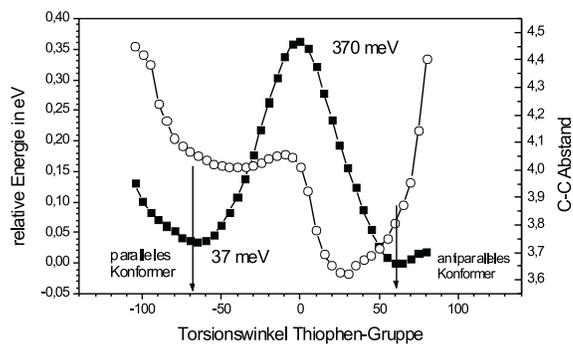


Abbildung 2.6: Die Abhängigkeit der Grundzustandsenergie der AM1-optimierten Geometrie des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates vom Torsionswinkel zwischen Cyclopenten-Gruppe und Thiophen-Gruppe (ausgefüllte Quadrate). Die Lage des parallelen und antiparallelen Konformers ist eingezeichnet. Dargestellt ist außerdem die Abhängigkeit des Bindungs-bildenden C-C-Abstands vom Torsionswinkel der Thiophen-Gruppe (offene Kreise).

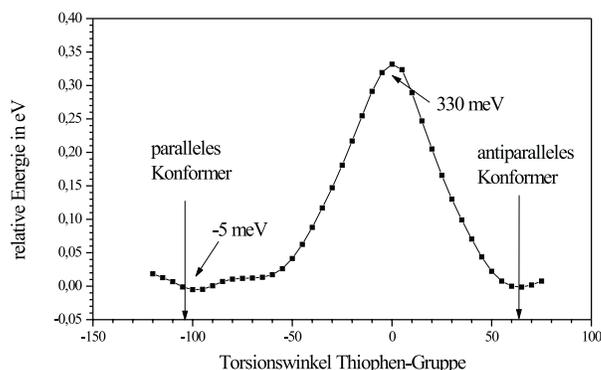


Abbildung 2.7: Die Abhängigkeit der Energie der AM1-optimierten Geometrie des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates vom Torsionswinkel zwischen Cyclopenten-Gruppe und Thiophen-Gruppe. Die Lage des parallelen und antiparallelen Konformers ist eingezeichnet.

Das antiparallele Konformer des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates ist durch sterische Hinderung der Anthryl-Gruppen energetisch bezogen auf das parallele Konformer um 37 meV ungünstiger, während das parallele Konformer des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat um 5 meV geringfügig begünstigt ist. Die Bildungsenthalpie für die offene Form des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates wurde für das parallele und antiparallele Konformer mit der semiempirischen AM1-Rechenmethode innerhalb des Hyperchem-Rechenpakets berechnet. Es wurde eine mit 53 meV begünstigte Bildung des antiparallelen Konformers gefunden. Tab. 2.1 stellt die Ergebnisse nach Gl. 2.1 für das Verhältnis der Konzentration des parallelen Konformers zum antiparallelen Konformer im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur von 293 K zusammen. Für

Substituenten	$\frac{n_p}{n_{ap}}$
Bis-Aldehyd	55:45
Bis-Anthryl	19:81
Bis-Benzophenon	11:89

Tabelle 2.1: Das Verhältnis der Konzentration des parallelen Konformers zum antiparallelen Konformer im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur von 293 K nach Gl. 2.1.

die transiente Absorptionsmessung der Ringschlussreaktion ist von einem

konstanten thermischen Verhältnis der Konformere in Lösung auszugehen. Eine Umwandlung der Konformere ist sterisch gehindert und erfolgt nicht auf der ns-Zeitskala, der oberen Grenze des transienten Absorptionsexperimentes. In Abb. 2.6 ist der Bindungs-bildende C-C-Abstand für das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat in Abhängigkeit des Thiophen-Torsionswinkels dargestellt. Der C-C-Abstand nimmt für die konrotatorische Torsionsbewegung des antiparallelen Konformers in Richtung auf eine Ringschlussreaktion ab. Für die disrotatorische Torsionsbewegung des parallelen Konformers bleibt der C-C-Abstand bei 4 Å konstant. Dies bestätigt den Inhalt der Woodward-Hoffmann Regeln, nach denen die Ringschlussreaktion nur für die konrotatorische Torsionsbewegung des antiparallelen Konformers erfolgt.

2.3.1 Die cis-trans Isomerie des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates

Für das Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivat existieren drei unterschiedliche Isomere bzgl. einer Isomerie des Benzophenon-Substituenten: das cis-cis, cis-trans und trans-trans Isomer, deren Strukturformeln in Abb.2.8 gezeigt sind. Die Synthese des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates geht von der offenen Form des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates aus. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der offenen Form ergibt das Vorliegen von cis- und trans-ständigen Benzophenon-Substituenten [30]. Die Auswertung von $^1\text{H-NMR}$ Messungen am Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivat ergab, dass die cis- und trans-Stellung der Benzophenon-Substituenten im gleichen Verhältnis 50:50 ($\pm 5\%$) auftritt ¹. Daher ist davon auszugehen, dass die offene Form entsprechend einem kombinatorischen Verhältnis von 1 zu 2 zu 1 (cis-cis zu cis-trans zu trans-trans) der Isomere vorliegt. Die photochemische Stabilität hängt von der π -Konjugation zwischen Benzophenon-Substituent und Dithienylethen-Schalter ab und ist verschieden für die cis- und trans-ständige Benzophenon-Gruppe. Die Wellenlänge des S_0 - S_1 -Übergangs wurde für die unterschiedlichen Isomere als Maß für die Stabilisierung der geschlossenen Form auf der Basis einer AM1-C1-Rechnung bestimmt. Es ergab sich $\lambda_{cis-cis} = 503 \text{ nm}$, $\lambda_{cis-trans} = 507 \text{ nm}$ und $\lambda_{trans-trans} = 517 \text{ nm}$ ². Die aktinometrischen Untersuchungen zeigen eindeutig zwei unterschiedlich reaktive Isomere während

¹Die NMR-Messungen wurden von Dr. Arthur Bens durchgeführt.

²Die AM1-C1-Rechnung wurde von Prof. Carola Kryschi durchgeführt.

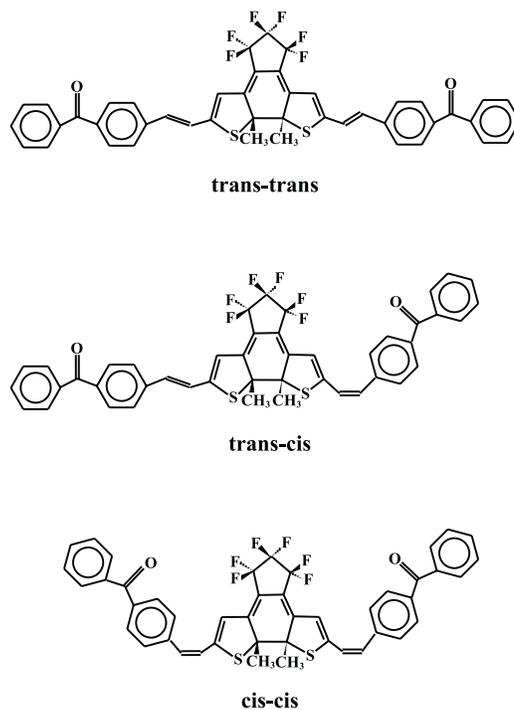


Abbildung 2.8: Die unterschiedlichen *cis-trans* Isomeren des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates.

der Ringöffnungsreaktion der geschlossenen Form, deren Absorptionsmaximum um etwa 8 nm auseinander liegen [17]. Außerdem wurde in [29] gefunden, dass die Photoreaktivität der geschlossenen Form der BMTFP-Derivate mit zunehmender elektronischer Stabilisierung durch π -Konjugation abnimmt. Nach den Ergebnissen der AM1-C1-Rechnungen nimmt die elektronische Stabilisierung der geschlossenen Form in der Reihe *cis-cis* < *cis-trans* < *trans-trans* zu und entsprechend die Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion ab. Die Ringöffnung erfolgt bevorzugt für die beiden reaktivsten Isomere *cis-cis* und *cis-trans*, was durch die aktinometrische Bestimmung der Quantenausbeuten bestätigt wurde [17]. Das weniger reaktive *cis-trans*-Isomer besitzt die geringe Quantenausbeute von $1,1 \cdot 10^{-4}$. Da das *trans-trans*-Isomer gegenüber dem *cis-trans*-Isomer weiter stabilisiert ist, wird seine Ringöffnung in den aktinometrischen Messungen nicht beobachtet. Die Differenz der Stabilisierungsenergien zwischen *cis-cis*- und *cis-trans*-Isomer ergibt sich aus den Rechnungen zu etwa 140 cm^{-1} und aus der experimentellen Verschie-

bung der Absorptionsmaxima zu etwa 400 cm^{-1} . Der Solvatisierungseinfluss auf die Energie des S_0 - S_1 -Übergangs wurde in den AM1-C1-Rechnungen nicht berücksichtigt und kann die quantitative Abweichung der experimentellen Ergebnisse von den Rechnungen erklären. Nach den Überlegungen in [29] kann die Energiedifferenz in den S_0 - S_1 -Übergängen zwischen cis-cis- und cis-trans-Isomeren einen Unterschied in den Quantenausbeuten beider Isomere von einer halben Größenordnung erklären, der experimentell gefunden wurde.

2.4 Ergebnisse der stationären Spektroskopie

Die Messungen der Absorptions-, Fluoreszenzspektren und die Bestimmung der Reaktionsquantenausbeuten der unterschiedlichen BMTFP-Derivate wurde am Laboratoire de Spectrometrie Physique der Universität Grenoble, am Institut für Organische Chemie I und an unserem Lehrstuhl während mehrerer Diplom- und Doktorarbeiten durchgeführt [17–20, 30].

2.4.1 Die stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren

Das photochrome Schalten der unterschiedlich substituierten BMTFP-Derivate führt zu einer Änderung des stationären Absorptionsspektrums der offenen und geschlossenen Form. Die BMTFP-Derivate zeigen nach dem photochromen Ringschluss eine Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich $\geq 450\text{ nm}$. In Abb. 2.9 sind stationäre Absorptionsspektren der offenen und geschlossenen Form der in dieser Arbeit untersuchten BMTFP-Derivate zusammengestellt ³. Die bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsmaxima der geschlossenen Formen in Abhängigkeit der beiden Substituenten nimmt nach Tab. 2.2 in der Reihenfolge Anthryl, Aldehyd und Benzophenon zu. Eine effektive Erhöhung der π -Konjugation setzt eine koplanare Anordnung der Substituenten mit der zentralen BMTFP-Verbindung voraus. Die Geometrie-Optimierung des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates ergab für den Torsionswinkel zwischen der Molekülebene des Dithienylethen-Schalters und den Anthryl-Substituenten der geschlossenen Form Werte im Bereich

³Die stationären Absorptionsspektren wurden mir für diese Arbeit von Arthur Bens zur Verfügung gestellt

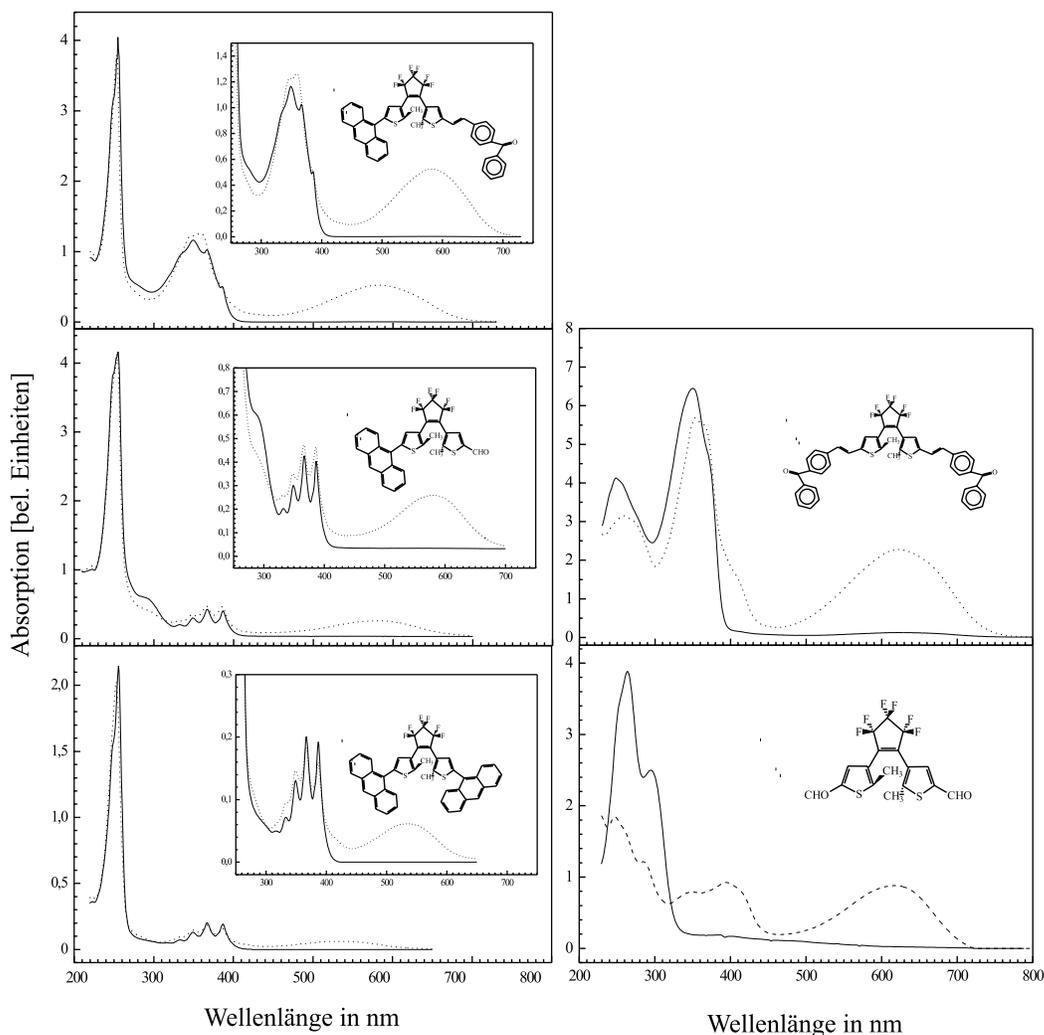


Abbildung 2.9: Statische Absorptionsspektren der offenen (durchgezogene Linie) und geschlossenen Form (gepunktete Linie) der unterschiedlich substituierten BMTFP-Derivate. Links von oben nach unten: Anthryl-Benzophenon-, Anthryl-Aldehyd- und Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat; rechts von oben nach unten: Bis-Benzophenon- und Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat

von 90° (s. Kap. 3.2.2). Das erklärt den fast vernachlässigbaren Substituenteneffekt (bathochrome Verschiebung) auf die S_0 - S_1 -Absorptionsbande des Dithienylethen-Schalters. Die Eigenzustände des Kollektiven Elektronischen Oszillators der geschlossenen Form des Bis-Aldehyd-BMTPF-Derivates zeigen eine Delokalisierung der Anregung über die Dithienylethen-Schalter-Ein-

Substituenten	λ_{max} in nm
Bis-Anthryl	538
Aldehyd-Anthryl	582
Anthryl-Benzophenon	585
Bis-Aldehyd	620
Bis-Benzophenon	634

Tabelle 2.2: Die Wellenlängen der maximalen Extinktion λ_{max} des langwelligen optischen Übergangs der geschlossenen BMTFP-Derivate (gemessen in Toluol) [17]

heit und die Aldehyd-Substituenten. Entlang der Reaktionskoordinate ergibt der Torsionswinkel zwischen Anthryl-Gruppe und Dithienylethen-Schalter-Einheit eine nahezu koplanare Anordnung (vgl. Kap. 3.2.1) beider Gruppen. Dadurch ist eine Ausdehnung der π -Konjugation möglich. Das erklärt die im Vergleich zu anders substituierten Verbindungen eine starke bathochrome Verschiebung des niederenergetischsten elektronischen Übergangs der geschlossenen Form durch eine ausgedehntere π -Konjugation. Die Aldehyd-Gruppe hat einen weit größeren Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Moleküls als die Anthryl-Gruppe. Die Aldehyd-Gruppe wechselwirkt mit der Dithienylethen-Schalter-Gruppe durch π -Konjugation, während im Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat die Anthryl-Gruppe im elektronischen Grundzustand ihren elektronisch unabhängigen Charakter behält. Dies wird aus den stationären Absorptionsspektren deutlich. Die charakteristische Absorption der Anthryl-Gruppe bleibt im Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat bestehen und die bathochrome Verschiebung ist gering (s. Abb. 2.10). Die offene Form des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates zeigt außerdem im Gegensatz zu seiner geschlossenen Form und den meisten anderen BMTFP-Derivaten eine deutliche Fluoreszenz. In Abb. 2.10 sind die Absorptionsspektren der geschlossenen Form (gepunktete Linie) und der offenen Form (durchgezogene Linie) zusammen mit dem Fluoreszenzspektrum der offenen Form (offene Quadrate) dargestellt. Irie fand für die Ringschlussreaktion der Bis-aryl-Maleinsäureanhydrid eine Abhängigkeit der Reaktionsquantenausbeute von der Lösungsmittelpolarität [41]. Für polare Lösungsmittel nimmt die Reaktionsquantenausbeute ab, während der Stokes-Shift der Fluoreszenz mit der Lösungsmittelpolarität zunimmt. Irie formuliert einen Geometrie-verdrillten fluoreszierenden Ladungstransfer-Übergangszustand (TICT). Der Zustand TICT, aus dem

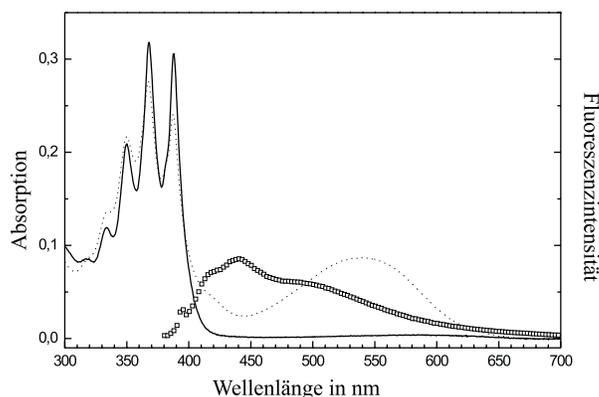


Abbildung 2.10: Statisches Absorptionsspektrum der offenen (durchgezogene Linie) und geschlossenen Form (gepunktete Linie) des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates und das Fluoreszenzspektrum der offenen Form in Dichlormethan (offene Quadrate) nach Anregung bei 355 nm [17].

die Photoreaktion kaum erfolgt, wird mit zunehmender Lösungsmittelpolarität stabilisiert. Vergleicht man Iries Ergebnisse mit der spektralen Form der Fluoreszenzspektren der BMTFP-Derivate, so zeigen sie kaum eine Lösungsmittelabhängigkeit [17]. Die schwache Fluoreszenz zeigt einen starken Stokes-Shift von 2000 cm^{-1} , der von der Polarität des Lösungsmittels unabhängig ist. Daher wurde für die BMTFP-Derivate ein stark strukturell relaxierter Übergangszustand postuliert, der jedoch keinen Ladungstransfer-Charakter besitzt.

2.4.2 Die Quantenausbeuten der photochromen Reaktion

Die Quantenausbeuten der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion wurden aktinometrisch (Aberchrom 540) für die verschiedenen BMTFP-Derivate bestimmt [17, 18]. Die Ergebnisse für die Quantenausbeuten sind in Tab. 2.3 zusammengestellt. Die Reaktionsquantenausbeuten liegen bei den untersuchten BMTFP-Derivaten der Tab. 2.3 für die Ringschlussreaktion (zwischen 0,22 und 0,86) deutlich höher als für die Ringöffnungsreaktion (zwischen 0,0013 und 0,077). Die Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion korreliert mit der Energie des S_0 - S_1 -Übergangs der BMTFP-Derivate (vgl. Tab.

Substituenten	Quantenausbeute	
	Ringschlussreaktion	Ringöffnungsreaktion
Bis-Benzophenon ^{††}	0,76	0,0013
Bis-Aldehyd ^{††}	0,86	0,036
Bis-Anthryl [†]	0,22	0,077
Aldehyd-Anthryl [†]	0,36	0,069

Tabelle 2.3: Übersicht über die Quantenausbeute für die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion der BMTFP-Derivate in Abhängigkeit der Substituenten. Die Bestimmung erfolgt für das Bis-Anthryl- und Anthryl-Aldehyd-BMTFP-Derivat in [†] Methylcyclohexan und für das Bis-Benzophenon- und Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat in ^{††} Toluol [17].

2.2 und Tab.2.3). Mit zunehmender Energie des S_0 - S_1 -Übergangs steigt die Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion. Eine Systematik dieser Ergebnisse wurde durch die Untersuchung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion von der Energie des S_0 - S_1 -Übergangs für eine Vielzahl unterschiedlich substituierter BMTFP-Derivate gefunden [29]. Die Photoaktivität setzt bei einer Schwellenenergie von 13500 cm^{-1} ($\hat{=}$ 740 nm) für den S_0 - S_1 -Übergang der geschlossenen Form ein. Die Quantenausbeute steigt mit zunehmender Energie des S_0 - S_1 -Übergangs näherungsweise exponentiell von ca. 0,1 % beim Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivat auf ca. 8 % beim Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat an. Für Polythiophen-substituierte BMTFP-Derivate fand Irie eine starke Abnahme der Ringöffnungsquantenausbeute mit der Zahl der Thiophenringe [69]. Die elektronische Stabilisierung der geschlossenen Form durch Ausdehnung der π -Konjugation oder Elektronenschiebende Substituenten [70] reduziert die Ringöffnungsquantenausbeute. Die Quantenausbeute der Ringschlussreaktion der BMTFP-Derivate ist im wesentlichen unabhängig vom Substituenten [29, 69]. Die Quantenausbeute der Ringschlussreaktion wird von der Überlagerung der Absorptionsspektren des Substituenten und der Schalter-Einheit und dem Anregungsenergie transfer zwischen diesen beiden Molekülgruppen bestimmt.

2.5 Untersuchungen der Reaktionskinetik an Diarylethenen

Irie untersuchte die Ringöffnung und den Ringschluss der photochromen Verbindung 1,2-Bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)maleinsäureanhydrid in n-Hexan mit Picosekunden-auflösender transientser Absorptionsspektroskopie [79]. Die transienten Absorptionsspektren der Ringschlussreaktion wurden mit einem 22 ps-langen (FWHM) 355 nm-Pumpimpuls induziert und mit einem Weißlichtkontinuumpuls abgefragt. Die Ringöffnungsreaktion wurde mit einem 16 ps-langen (FWHM) 532 nm-Pumpimpuls und einem Weißlichtkontinuumpuls untersucht. Sowohl für die Ringöffnungsreaktion als auch für die Ringschlussreaktion wurden schnelle Reaktionskanäle mit Zeitkonstanten kleiner als 10 ps gefunden. Diese Reaktionszeitkonstante liegt für die Ringschlussreaktion wesentlich unterhalb der Fluoreszenzlebensdauer von 350 ps. Die experimentellen Resultate werden durch zwei unterschiedliche Reaktionskanäle interpretiert. Der eine Reaktionskanal erfolgt direkt aus der Franck-Condon-Geometrie des elektronisch angeregten Zustands, während zusätzlich die Reaktion aus einem relaxierten fluoreszierenden Zustand erfolgen kann. Der Sub-10 ps-Reaktionskanal spielt für die Ringschlussreaktion die Hauptrolle. Es wurde ein Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Reaktionsquantenausbeute und Fluoreszenz gefunden [41]. Die beiden Konformere wurden einer planaren Form und einer fluoreszierenden gewinkelten Form zugeordnet. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wird der formulierte Ladungsübertragungszustand der fluoreszierenden Form stabilisiert. Die Reaktionsquantenausbeute nimmt hingegen mit zunehmender Lösungsmittelpolarität ab. Die Zeitkonstante der Ringöffnungsreaktion wurde bei 532 nm-Anregung aus den Transienten mit 2 ps bis 3 ps bestimmt [79].

Die Ringschlussreaktion des Bis-methyl-BMTFP-Derivat wurde mit Picosekunden-auflösender Spektroskopie von Miyasaka in Lösung und in der kristallinen Phase untersucht [81]. Die Dauer der Ringschlussreaktion wurde in Cyclohexan mit einem 355 nm-Pumpimpuls bei einer Pulsbreite von 15 ps (FWHM) mit < 12 ps aus der Transienten bei der Detektionswellenlänge 505 nm bestimmt. Die Auswertung der Transiente bei 800 nm ergab eine Abklingzeit der transienten Absorption von ca. 170 ps. Diese Relaxation wurde in Übereinstimmung mit einer mittleren Zeitkomponente der Fluoreszenzlebensdauer gesehen, die auf drei Zeitskalen (etwa 5 ps, 185 ps und 2 ns) be-

stimmt wurde. Die Ringschlussreaktion wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen in der mikro-kristallinen Phase gemessen. Die Kinetik der Reaktion wurde mit ca. 10 ps aus der Transienten bei der Detektionswellenlänge 505 nm bestimmt

Tamai untersuchte die Dynamik der Ringschlussreaktion eines Thiophen-Oligomer mit einem BMTFP-Derivat Photoschalter mit Femtosekunden-auflösender transientser Absorptionsspektroskopie [80]. Die Ringschlussreaktion wurde durch einen 200 fs-Pumpimpuls bei 360 nm induziert und mit einem Weißlichtkontinuumpuls abgefragt. Die Analyse der transienten Absorptionsspektren ergab, dass ein Übergangszustand innerhalb von 100 fs gebildet wird, aus dem heraus die Ringschlussreaktion mit einer Zeitkonstanten von ca. 1,1 ps erfolgt.

Kapitel 3

Theorie des Reaktionsmechanismus

Eine theoretische Untersuchung der Reaktionskinetik und des Reaktionsmechanismus der BMFTP-Derivate erfordert die Kenntnis der Potenzialenergiehyperlinie entlang der Reaktionskoordinate. Aktivierungsbarrieren im elektronisch angeregten Zustand geben Informationen über die unterschiedlichen Reaktionskinetiken und Reaktionsquantenausbeuten der substituierten BMFTP-Derivate. Konische Durchdringungen zwischen den Potenzialenergiehyperlinien des elektronisch angeregten Zustands und des Grundzustands bedeuten eine ultraschnelle Dynamik im Picosekunden- bis Sub-Picosekunden-Bereich. Erste theoretische Untersuchungen der Potenzialenergiehyperfläche mit semiempirischen Rechenverfahren bestätigten das Auftreten einer konischen Durchdringung für den Reaktionsmechanismus des Bis-Aldehyd-BMFTP-Derivates [31]. Die Berechnung der Potenzialenergiehyperlinie der elektronisch angeregten Zustände entlang der Reaktionskoordinate erfolgt in dieser Dissertation mit einem an der Universität Rochester entwickelten Rechenverfahren, das das Mehrelektronensystem eines Moleküls im Bild eines Kollektiven Elektronischen Oszillators (KEO - Englisch auch CEO Abkürzung für Collective Electronic Oszillator) beschreibt [86, 87, 93]. Diese Methode bietet, abgesehen von der Möglichkeit, die Geometrie-abhängige Energie angeregter Zustände zu berechnen, ein Bild von elektronischen Anregungen in Form einer Elektronenverteilung und einer Elektronenkohärenz (d.h. Eigenzuständen des Kollektiven Elektronischen Oszillators) zu erhalten. Die KEO-Methode wurde erfolgreich auf die Analyse der optischen und

elektronischen Eigenschaften konjugierter Polymere angewendet [88–92].

3.1 Der Kollektive Elektronische Oszillator

Zur Beschreibung des elektronischen Mechanismus der photochromen Reaktion der BMFTP-Derivate wurden quantenchemische Rechenverfahren verwendet. Die Berechnung der elektronischen Anregungsenergien erfolgt auf der Grundlage des Kollektiven Elektronischen Oszillator Ansatzes, der im Folgenden beschrieben wird [86, 87, 93]. Grundlage der theoretischen Beschreibung bildet die Grundzustandsdichtematrix, die als Erwartungswert einer Kombination von Fermionischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $c_n^\dagger(c_n)$ definiert wird durch ihre Matrixelemente

$$\bar{\rho}_{nm} = \langle \psi_g | c_n^\dagger c_m | \psi_g \rangle. \quad (3.1)$$

Die Dichtematrix ρ bietet gegenüber der Vielelektronenwellenfunktion ψ ein reduziertes Maß an Komplexität für die theoretische Behandlung vielatomiger Moleküle. Durch Bildung des Erwartungswertes in Gl. 3.1 verliert man den vollständigen Informationsgehalt der Vielteilchenwellenfunktion ψ . Der Informationsgehalt des Dichtematrix-Ansatz reicht aber aus, um die wesentlichen optischen Eigenschaften vielatomiger Moleküle wie Polarisierbarkeit und spektroskopische Größen zu bestimmen. Darüberhinaus wird durch den Dichtematrix-Ansatz ein physikalisches Bild von elektronischen Anregungen in Form von elektronischen Kohärenzen und Kollektiven Elektronischen Oszillatoren bereitgestellt. Die Grundzustandsdichtematrix kann aus quantenchemischen Standard-Rechenpaketen (hier wurde GAUSSIAN 94 verwendet) erhalten werden. Die Diagonalelemente der Grundzustandsdichtematrix stellen die Ladungsverteilung an den atomaren Zentren des Moleküls dar. Die Außerdiagonalelemente beschreiben elektronische Kohärenzen und damit die Stärke chemischer Bindungen. Die allgemeinen Einelektronendichtematrix-Elemente

$$\rho_{nm}^{\nu\eta} \equiv \langle \nu | c_n^\dagger c_m | \eta \rangle \quad (3.2)$$

sind die Koordinaten zur Beschreibung der Kollektiven Elektronischen Oszillatoren. Dabei indizieren n und m die für das Molekül gewählten atomaren Basisfunktionen, während $|\nu\rangle$ und $|\eta\rangle$ die globalen elektronischen Eigenzustände des Moleküls sind. Die Matrixelemente $\rho_{nm}^{\nu\eta}$ sind direkt mit den

Besetzungen und Kohärenzen der Atomorbitale n und m verbunden und liefern eine anschauliche Interpretation optischer Anregungen im Ortsraum des Moleküls. Abb. 3.1 zeigt die optische Anregung in Form eines Elektron-Loch-Paares (Exziton), dessen Lokalisierungslänge L_1 und Kohärenzlänge L_2 die charakteristischen Ausdehnungen sind. Die Lokalisierungslänge L_1 gibt

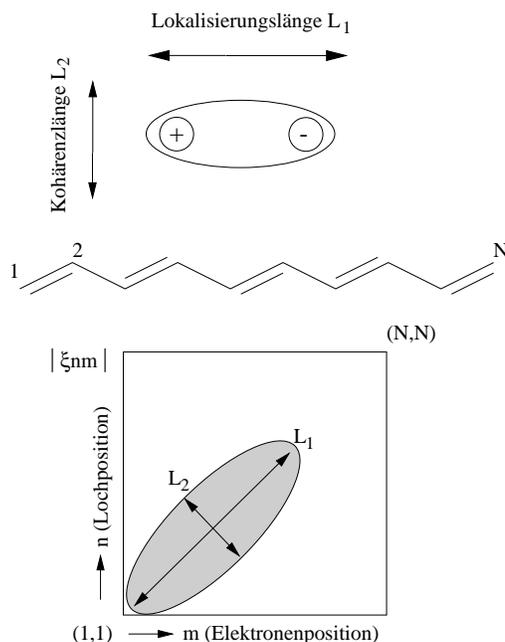


Abbildung 3.1: Schematische zweidimensionale Darstellung der Eigenzustände des Kollektiven Elektronischen Oszillators. Jeder Eigenzustand des KEOs stellt eine $N \times N$ -Matrix dar. N ist die Anzahl der zur Bildung des Molekülorbitals berücksichtigten Atomorbitale im Molekül. Die optische Anregung erzeugt ein Elektron-Loch-Paar (Exziton), das im Molekül auf die Lokalisierungslänge L_1 räumlich beschränkt ist. Das Elektron und das Loch besitzen dabei einen durch die Kohärenzlänge L_2 vorgegebenen maximalen Abstand zueinander (Exzitonradius).

die Positionsmöglichkeiten des Exzitons auf dem Molekül an, während die Kohärenzlänge L_2 die Ausdehnungsmöglichkeiten des Exzitons beschreibt (Exzitonradius). Beide Längen können anschaulich direkt aus den Dichtematrix-Darstellungen entnommen werden. Darüberhinaus geben Asymmetrien Aufschluss über einen optisch induzierten Ladungstransferzustand. Die theoretische Basis der Kollektiven Elektronischen Oszillatoren wird im Folgenden kurz zusammengefasst. Wird das Molekül einem äußeren optischen Feld ausgesetzt, so kann die Wellenfunktion nach den elektronischen Zuständen

mit zeitabhängigen Koeffizienten a_ν entwickelt werden.

$$\psi(t) = \sum_{\nu} a_{\nu}(t) |\nu\rangle \quad (3.3)$$

Die Annahme der Zeitabhängigkeit der Dichtematrix in Gl.3.4

$$\rho_{nm}(t) = \bar{\rho}_{nm} + \delta\rho(t) = \langle \psi(t) | c_n^\dagger c_m | \psi(t) \rangle = \sum_{\nu\eta} a_{\nu}^*(t) a_{\eta}(t) \rho_{nm}^{\nu\eta} \quad (3.4)$$

durch Kopplung an ein äußeres Feld erfolgt über den zeitabhängigen Wechselwirkungsanteil des Hamilton-Operators aus Gl. 3.5

$$H_{int} = -\mu\mathcal{E}(t) = -\mathcal{E}(t) \sum_{nm} \mu_{nm}(t) c_n^\dagger c_m. \quad (3.5)$$

Der vollständige Hamilton-Operator zur Beschreibung des molekularen Systems mit dem Wechselwirkungsanteil aus Gl. 3.5 lautet

$$\hat{H} = \sum_{mn,\sigma} t_{mn\sigma} c_{m\sigma}^\dagger c_{n\sigma} + \sum_{mnkl,\sigma\sigma'} \langle nm|kl\rangle c_{m\sigma}^\dagger c_{n\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} c_{l\sigma} - \mathcal{E}(t) \sum_{mn,\sigma} \mu_{mn} c_{m\sigma}^\dagger c_{n\sigma}. \quad (3.6)$$

Der Teil $t_{mn\sigma}$ aus Gl. 3.6 ist der Einelektronen-Hamilton-Operator und beinhaltet den kinetischen Anteil und die Coulombwechselwirkung mit dem Kern. Die Elemente $\langle nm|kl\rangle$ sind die Matrixelemente der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Die Summation erstreckt sich über alle in die Rechnung eingebrachten atomaren Basisfunktionen, sowie die Spinkomponenten. Zur Lösung der Schrödinger Gleichung

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.7)$$

auf der Basis des Hamilton-Operators aus Gl. 3.6 wird im Heisenberg-Bild ein zeitabhängiger Hartree-Fock (TDHF Abkürzung für Englisch Time Dependent Hartree Fock) Ansatz gewählt, der $|\psi(t)\rangle$ zu jedem Zeitpunkt t als einzelne Slaterdeterminante festlegt. Die TDHF-Näherung umgeht die numerisch aufwendige Aufgabe, die Matrixelemente $\rho_{nm}^{\nu\eta}$ nach Gl. 3.2 aus den globalen Eigenzuständen $|\nu\rangle$ und $|\eta\rangle$ zu berechnen, und bestimmt die Matrixelemente $\rho_{nm}^{\nu\eta}$ und die Eigenfrequenzen Ω_ν , ohne die Eigenzustände $|\nu\rangle$ und $|\eta\rangle$ explizit zu berechnen. Daraus ergibt sich als Bewegungsgleichung für die Dichtematrix aus Gl. 3.4

$$i\frac{\partial\rho(t)}{\partial t} = i\frac{\partial\delta\rho(t)}{\partial t} = [F(\rho), \rho] - \mathcal{E}(t)[\mu, \rho]. \quad (3.8)$$

Der Fock-Operator F beinhaltet die verwendete Näherung für die Mehrzentrenintegrale sowie die Einelektronenintegrale. In der vorliegenden Anwendung der Methode auf die BMFTP-Derivate wurde die INDO/S¹-Näherung verwendet. Die zeitabhängige Dichtematrixänderung läßt sich nach den Eigenzuständen des Kollektiven Elektronischen Oszillators ξ_ν ² entwickeln als

$$\delta\rho(t) = \sum_\nu a_{n\nu}(t)\xi_\nu + \sum_\nu a_{n\nu}^*(t)\xi_\nu^\dagger \quad (3.9)$$

Die KEO-Eigenzustände ξ_ν ergeben sich aus dem Eigenwertproblem des Liouville Operators \hat{L} [93]

$$\hat{L}\xi_\nu = \Omega_\nu\xi_\nu \quad (3.10)$$

mit den Eigenwerten Ω_ν , die den elektronischen Anregungsenergien des Moleküls entsprechen. Aus den Oszillatorstärken f_ν der optischen Übergänge und den homogenen Linienbreiten Γ_ν der Übergänge ergibt sich das lineare Absorptionsspektrum

$$\alpha(\omega) = \sum_\nu \frac{f_\nu\Gamma_\nu}{2\Omega_\nu} \frac{1}{(\omega - \Omega_\nu)^2 + \Gamma_\nu^2}. \quad (3.11)$$

Die Oszillatorstärken f_ν sind nach der Gl. $f_\nu = 2\Omega_\nu Tr(\mu\xi_\nu)^2$ aus dem Dipoloperator μ und den Ergebnissen für die KEO-Eigenzustände ξ_ν bestimmt.

3.2 Ergebnisse für die Potenzialenergiehyperlinie und Kollektiver Elektronischer Oszillator

Der Ablauf der Rechnungen der Potenzialenergiehyperlinie und der Eigenzustände des Kollektiven Elektronischen Oszillators setzt bei einer Geometrieoptimierung mit der semiempirischen AM1 Rechenmethode [82] des quantenchemischen Rechenpaketes Gaussian 94 an. Ausgehend von der optimierten Grundzustandsgeometrie wurde der im ZINDO-Programmier-Code von Zerner implementierte INDO/S-Hamiltonian verwendet, um die Grundzustandsdichtematrix nach Gl. 3.1 zu erhalten. Die Lösung der TDHF-Gleichung für

¹INDO/S Abkürzung für Englisch Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy

² ξ_ν wird im Folgenden als Bezeichnung für die Eigenzustände des KEO verwendet. Die ξ_ν sind Matrizen der Form $\rho^{g\nu}$ mit den Matrixelementen $\rho_{nm}^{g\nu}$ des Grundzustandes $|g\rangle$ und der elektronisch angeregten Zustände $|\nu\rangle$

die zeitabhängige Dichtematrix wurde mit einem DSMA-Algorithmus ermittelt [93]. Es wurden die fünf energetisch niedrigsten Übergänge Ω_ν und ihre Darstellungen als KEO-Eigenzustände ξ_ν berechnet. Die Rechenzeit pro berücksichtigter Molekülgeometrie beträgt durchschnittlich 21 min für das Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat (27 Atome) und 123 min für das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat (51 Atome)³.

3.2.1 Das Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat

Es wurde eine eindimensionale Abrasterung der Potenzialenergiehyperfläche mit der Parametrisierung des Bindung-bildenden C4-C24-Abstandes (siehe Abb. 3.2) gewählt. Der C4-C24-Abstand wurde zwischen 140 pm und 430 pm mit einer Schrittweite von 10 pm variiert. Die übrigen Strukturparameter

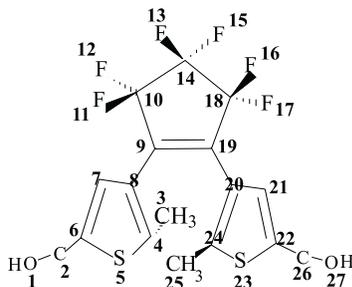


Abbildung 3.2: Strukturformel der offenen Form des Bis-Aldehyd-BMTFP dargestellt mit der Nummerierung der Atome C, S, F und O.

wurden unabhängig von dem festgelegten C4-C24-Abstand optimiert, und die Grundzustandsenergie $E_g(\mathbf{q})$ und die Grundzustandsgeometrie in der semiempirischen AM1-Näherung berechnet. Die Grundzustand-Potenzialenergiehyperlinie ist in Abb. 3.3 dargestellt und zeigt zwischen der geschlossenen Form ($\mathbf{q} = 154$ pm) und der offenen Form ($\mathbf{q} = 393$ pm) im Grundzustand eine Energiebarriere von ungefähr 1,6 eV (offene Kreise). Die S_1 - und S_2 -Potenzialenergiehyperlinien wurden mit dem KEO-Ansatz berechnet. Die Energien der S_1 - und S_2 -Potenzialenergiehyperlinien werden durch Addition der Energieeigenwerte des Kollektiven Elektronischen Oszillators Ω_1 und Ω_2 erhalten.

³Die Rechenzeit bezieht sich auf eine 256 MB RAM SGI Octane Arbeitsstation mit einem MIPS R10000 175 MHz Processor

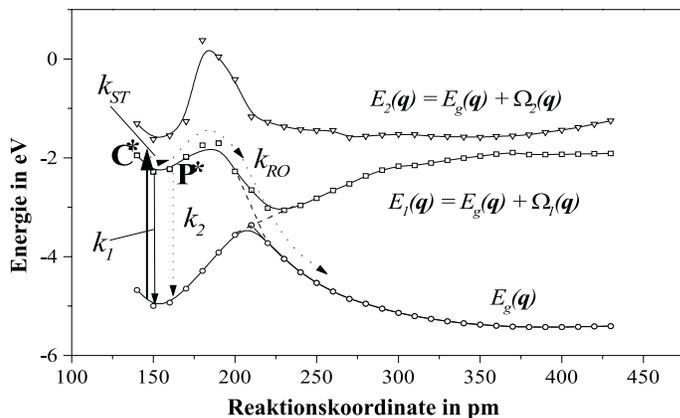


Abbildung 3.3: Darstellung der S_0 -, S_1 - und S_2 -Potenzialenergiehyperlinie in Abhängigkeit von der gewählten Reaktionskoordinate (C_4 - C_{24} -Abstand). Die offene und geschlossene Form sind im Grundzustand durch eine Aktivierungsbarriere getrennt. Die Kreuzung der Potenzialenergiehyperlinie ist bei etwa 215 pm in der Rechnung vermieden. C^* ist ein präparierter Zustand und P^* ein metastabiler Zwischenzustand auf der Potenzialenergiehyperlinie. Die angegebenen Raten k werden im Modell zur Auswertung der Reaktionskinetik verwendet.

$$E_\nu(\mathbf{q}) = E_g(\mathbf{q}) + \Omega_\nu(\mathbf{q}) \quad \nu = 1, 2 \quad (3.12)$$

Elektrozyklische Singulett-Photoreaktionen werden als nicht-adiabatische Reaktionen beschrieben [139–141], deren Reaktionsmechanismus über die Geometrie einer konischen Durchdringung aus dem angeregten Zustand auf die Grundzustandsfläche des Photoproduktes führt. Das KEO-Rechenverfahren berücksichtigt einzelne Konfigurationswechselwirkungen in der Entwicklung der Wellenfunktion nach Gl. 3.3. Eine vibronische Kopplung zwischen Potenzialenergiehyperflächen wird in der KEO-Rechnung nicht berücksichtigt. Eine exakte theoretische Beschreibung erfordert komplexe Rechenzeit-intensive nicht-adiabatische Verfahren unter Berücksichtigung der vibronischen Kopplung [143–145]. Außerdem differieren die Molekülgeometrien zwischen Grundzustand und elektronisch angeregtem Zustand nach struktureller Relaxation. Das hier verwendete Rechenverfahren basiert allein auf AM1-optimierten Grundzustandsgeometrien. Die exaktere Vorgehensweise würde die Zeitentwicklung der Molekülgeometrie auf der elektronisch angeregten PEHL erfordern. Dies kann prinzipiell auch im Rahmen der KEO-Rechnungen erfolgen [85], erweist sich für die BMTFP-Derivate aber zu Rechenzeit-intensiv.

Daher sind die Ergebnisse der beschriebenen quantenchemischen Rechnungen im Bereich der konischen Durchdringung nur als Näherung zu sehen. Die Geometrie der konischen Durchdringung erhält man exakt nur unter Aufhebung der oben beschriebenen limitierenden Faktoren, die im Potenzialschema der Abb. 3.3 eine vermiedene Kreuzung der PEHL ergeben. Es ist jedoch näherungsweise anzunehmen, dass der Potenzialbarriere auf der S_1 -Potenzialenergiehyperfläche bei einem $C19 - C9$ -Abstand von 180 pm die konische Durchdringung bei einem Abstand von 215 pm folgt. Abb. 3.4 zeigt das aus den Oszillatorstärken der optischen Übergänge f_ν nach Gl. 3.11 berechnete stationäre Absorptionsspektrum der geschlossenen und offenen Form des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates. Ein Solvatisierungseffekt auf

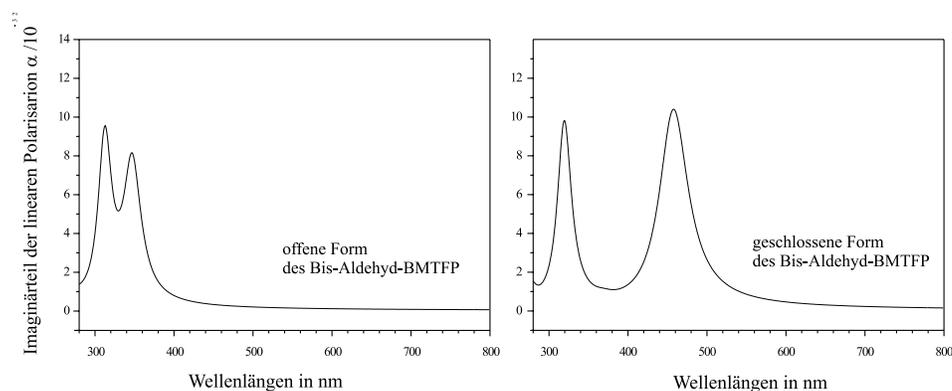


Abbildung 3.4: Aus den Oszillatorstärken und Frequenzen der KEO-Eigenzustände berechnetes stationäres Absorptionsspektrum der offenen und der geschlossenen Form des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates.

die Lage der Absorptionsbanden wurde nicht berücksichtigt. Dies kann die spektrale Verschiebung der Absorptionsbanden im Vergleich zu den gemessenen Absorptionsspektren erklären. Die homogene Linienbreite wurde in den berechneten Spektren nach Gl. 3.11 mit $\Gamma = 0,5 eV$ berücksichtigt. Der Einfluss der CHO-Substituenten erfolgt über eine π -Orbitalwechselwirkung mit der Dithienylethen-Schalter-Gruppe. Die Orbitalwechselwirkung kann optimal erfolgen, wenn der Torsionswinkel eine koplanare Stellung der Substituenten zum Grundgerüst des Moleküls angibt. Der Torsionswinkel ist in Abb. 3.5 in Abhängigkeit der gewählten Reaktionskoordinaten dargestellt. Der Torsionswinkel nahe 180° zeigt, dass die Ausweitung der π -Konjugation auf die CHO-Substituenten unabhängig von dem Wert der Re-

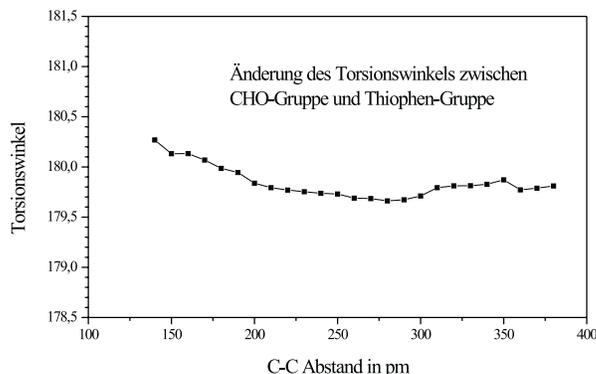


Abbildung 3.5: Abhängigkeit des Torsionswinkels zwischen Aldehyd-Substituenten und Thiophen-Ring vom C-C-Abstand der Bindung-bildenden Kohlenstoffatome.

aktionskoordinate optimal erfolgen kann. Die geschlossene Form des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat wird elektronisch stabilisiert. Ein weiteres Ergebnis der Rechnungen ist die Dichtematrix des Grundzustands und die Kontur-Darstellung der KEO-Eigenzustände. In Abb. 3.6 ist in einer Kontur-Darstellung die Grundzustandsdichtematrix der offenen Form ($q = 153 \text{ pm}$) und geschlossenen Form ($q = 390 \text{ pm}$) dargestellt. Die Nummerierung der Atome folgt dem Schema der Abb. 3.2. Der Unterschied in der π -Elektronen-Konjugation zeigt sich in den Außerdiagonalelementen der Dichtematrix. Das

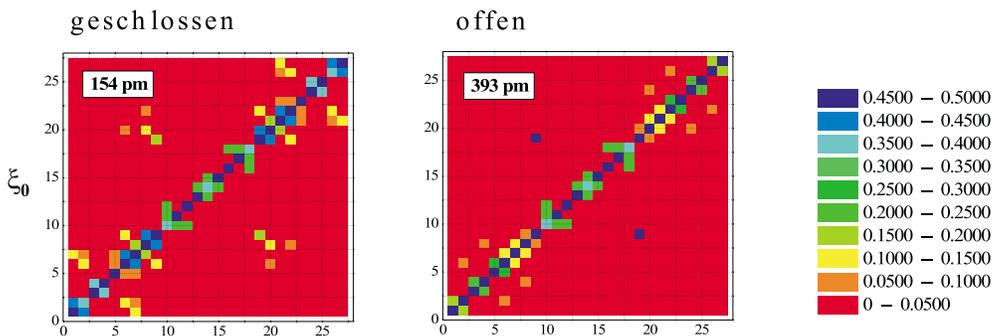


Abbildung 3.6: Zweidimensionale Kontur-Darstellung der Grundzustandsdichtematrix für die offene und geschlossene Form des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates.

π -Elektronensystem der geschlossenen Form ist über die beiden CHO-Thienylethen-Einheiten des Moleküls delokalisiert, die miteinander elektronisch in Verbindung stehen (O1-C2-C6-C7-C8-C9-C19-C20 -C21 -C22-C26-O27). Dagegen ist das π -Elektronensystem der offenen Form auf die beiden Thienny-

lethen-Einheiten beschränkt lokalisiert. Das große Dichtematrixelement zwischen den Kohlenstoffatomen C9-C19 der offenen Form zeigt eine lokalisierte Doppelbindung an und beschreibt das Hexatrien-ähnliche elektronische Verhalten der offenen Form. Die Dichtematrix der offenen Form zeigt überwiegend Kohärenzen zwischen nächsten Nachbarn. Die offene Form besitzt Oligoen-Charakter. Die Dichtematrix der geschlossenen Form zeigt Kohärenzen zwischen Atomorbitalen größeren Abstands. Die geschlossene Form hat eine ausgedehnte π -Konjugation. Der Übergang zwischen offener und ge-

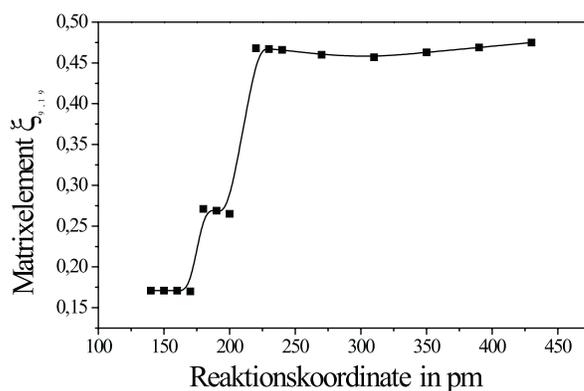


Abbildung 3.7: Entwicklung des Matrixelementes $\xi_{9,19}$ zwischen den Kohlenstoffatomen C9 und C19 in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate.

schlossener Form wird aus dem außerdiagonalen Grundzustand-Dichtematrixelement $\xi_{9/19}$ oder $\xi_{19/9}$ deutlich. Die Abhängigkeit der Grundzustand-Dichtematrixelemente $\xi_{9/19}$ und $\xi_{19/9}$ zeigt einen ausgeprägten Anstieg zwischen 170 und 230 pm (s. Abb. 3.7). Die Eigenzustände des Kollektiven Elektronischen Oszillators beschreiben das Verhalten eines Elektron-Loch-Paares nach optischer elektronischer Anregung. Die Matrixelemente ξ_{nm} der Eigenzustände geben die Änderungen der elektronischen Dichtematrixelemente bei Anregung der verschiedenen KEO-Eigenzustände in Bezug auf die Grundzustand-Dichtematrix wieder. Die Interpretation erfolgt anhand der Kontur-Darstellung in Abb. 3.8. Die Matrixelemente ξ_{nm} sind für die ersten beiden KEO-Eigenzustände der offenen Form (in der Abb. links) und der geschlossenen Form (in der Abb. rechts) abgebildet. Die KEO-Eigenzustände zeigen Symmetrie bezüglich Schweratomnummer 14, das die beiden CHO-BMTFP-Einheiten formal teilt. Für die Eigenzustände ξ_1 und ξ_2 der geschlossenen

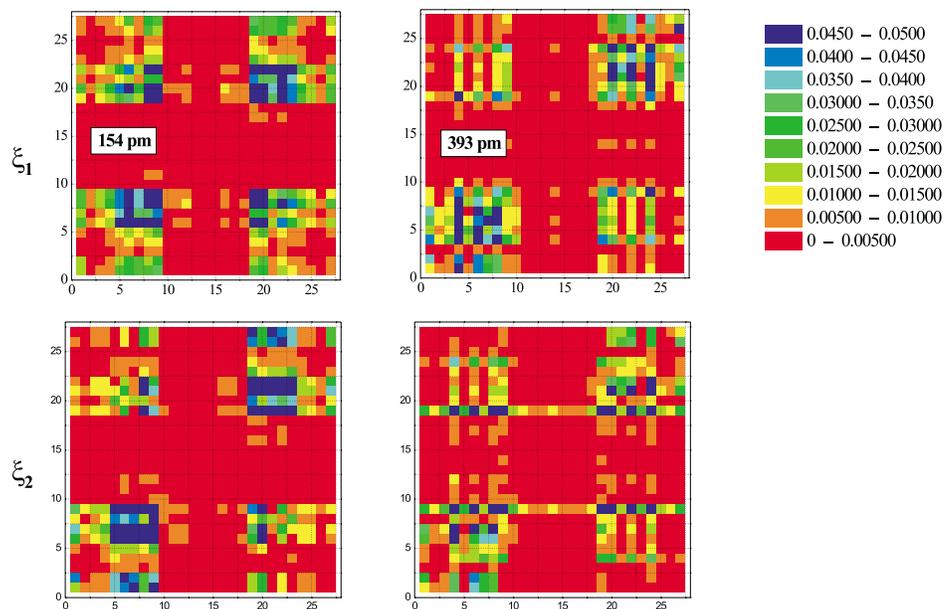


Abbildung 3.8: Zweidimensionale Kontur-Darstellung der KEO-Eigenzustände des ersten und zweiten elektronischen Übergangs für die offene und die geschlossene Form des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates.

Form zeigt sich eine Delokalisierung über die Zentren **O1-C2-C6-C7-C8-C9** und **C19-C20-C21-C22-C26-O27**. Diese beiden Anregungszentren besitzen eine Kohärenz untereinander, die sich im wesentlichen über die Atomorbitale **C6-C7-C8-C9-C19-C20-C21-C22** erstreckt. Die Mode ξ_2 zeigt darüberhinaus eine stärkere Einbindung der CHO-Substituenten in die elektronische Kohärenz, während die Kohlenstoff-Atome **C6** und **C22** zur Kohärenz zwischen den beiden Molekül-Einheiten weniger beitragen als in Mode ξ_1 . Zur Quantifizierung der beobachteten Kohärenzen innerhalb und zwischen den beiden Molekülhälften kann das Molekül in einen linken Block (Block ξ_L umfasst die Atome **O1** bis **C9**) und einen rechten Block (Block ξ_R umfasst die Atome **C19** bis **O27**) aufgeteilt werden. Die schwachen Kohärenzen zwischen **C10-C18** können vernachlässigt werden. In dieser Aufteilung des Moleküls ist die Summe der Matrixelemente innerhalb der Blöcke $\xi_{intra} = \xi_{LL} + \xi_{RR}$ und die Summe zwischen den Blöcken $\xi_{inter} = \xi_{RL} + \xi_{LR}$ ein Maß für die Kohärenz. In Abb. 3.9 ist die Änderung der gesamten elektronischen Kohärenzen (ξ_{inter} und ξ_{intra}) für die Eigenzustände des KEO ξ_1 und ξ_2 entlang der Reaktionskoordinate q dargestellt. Die Kohärenz zwischen den Molekülhälften $(\xi_1)_{inter}$ ist

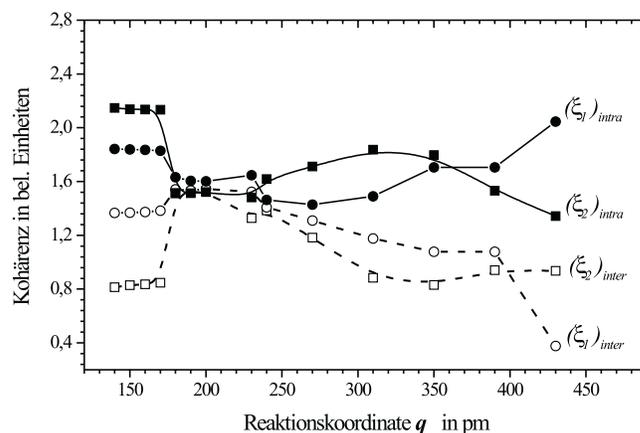


Abbildung 3.9: Änderung der Kohärenz innerhalb der Blöcke L (O1-C9) und R (C19-O27) (durchgezogene Linien, ξ_{intra}) und zwischen den Blöcken L und R (gestrichelte Linie, ξ_{inter}). ξ_{inter} und ξ_{intra} wird durch Addition der jeweiligen Matrixelemente ξ_{nm} erhalten.

für die geschlossene Form höher, während die Kohärenz innerhalb der Blöcke $(\xi_1)_{intra}$ in dieser Richtung abnimmt. Die π -Konjugation dehnt sich im Unterschied zur Oligoen-ähnlichen offenen Form über die beiden Molekülhälften der geschlossenen Form aus.

3.2.2 Das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat

Das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat ist von besonderem Interesse aufgrund der Verknüpfung unterschiedlicher funktioneller Gruppen. Die Anthryl-Gruppe ist spektroskopisch gut charakterisiert. Im stationären Absorptionsspektrum des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates bleibt die charakteristische Absorption der Anthryl-Gruppe erhalten. Im elektronischen Grundzustand ist die Kopplung des π -Orbitalsystems der Schalt-Einheit mit den Anthryl-Substituenten vernachlässigbar klein. Für verschiedene Anthryl-Verbindungen wurde bisher ein Anregungsenergietransfer oder Ladungstransferzustand nach optischer Anregung gefunden [71, 77]. Ein intramolekularer Anregungsenergietransfer zwischen der Anthryl-Gruppe und der Dithienylethen-Schalter-Gruppe und ein Einfluss auf den Mechanismus der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion wird erwartet. Die Rechnungen für das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat werden nach dem für das Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat beschriebenen Ver-

fahren durchgeführt. Die Nummerierung der Atome für die Interpretation der Grundzustand-Dichtematrix und der KEO-Eigenzustände ist in Abb. 3.10 dargestellt. Die beiden Anthryl-Gruppen werden durch die Kohlenstoffatome C1 bis C14 und C38 bis C51 gebildet. Die beiden Dithienylethen-Gruppen umfassen die Atome C15 bis C21 und C31 bis C37 und werden über die Perfluorocyclopenten-Gruppe F23 bis F29 verbunden. In Abb. 3.11 sind

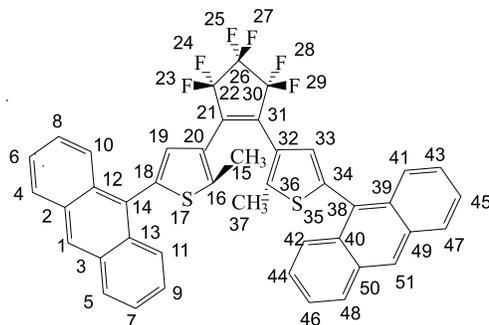


Abbildung 3.10: Die Strukturformel der offenen Form des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates ist mit der Nummerierung der Atome C, S und F dargestellt.

die Potenzialenergiehyperlinie des AM1-optimierten Grundzustands und der vier energetisch niedrigsten KEO-Eigenzustände dargestellt. Die optimierten Geometrien der geschlossenen Form bei 154 pm und der offenen Form bei 400 pm werden durch eine Potenzialbarriere von etwa 0,8 eV auf der S_0 -Potenzialenergiehyperlinie getrennt. Die elektrozyklische Reaktion ist thermisch verboten. Die Potenzialenergiehyperlinie $E_3(\mathbf{q})$ kreuzt die Potenzialenergiehyperlinie $E_2(\mathbf{q})$ bei etwa 370 pm sowie $E_1(\mathbf{q})$ bei etwa 330 pm, so dass die energetisch niedrigste Mode 1 der geschlossenen Form mit der Mode 3 der offenen Form korrespondiert. Die Kontur-Darstellung der KEO-Eigenzustände der offenen und geschlossenen Form in Abb. 3.12 und 3.13 zeigen die Lokalisierung dieser elektronischen Mode auf die zentrale Dithienylethen-Einheit des Moleküls, die entlang der Reaktionskoordinate erhalten bleibt. Die Kontur-Darstellung der KEO-Eigenzustände der geschlossenen Form des Bis-Anthryl-BMTFP sind in Abb. 3.12 dargestellt. Die Kohärenzen in den Kontur-Darstellungen der KEO-Eigenzustände zeigen für die Mode 1 und Mode 4 eine deutliche Lokalisierung der Anregungsenergie auf die zentrale Dithienylethen-Gruppe. Dagegen besitzen die Mode 2 und die Mode 3 eine im wesentlichen auf die Anthryl-Gruppen lokalisierte Anregungsenergie.

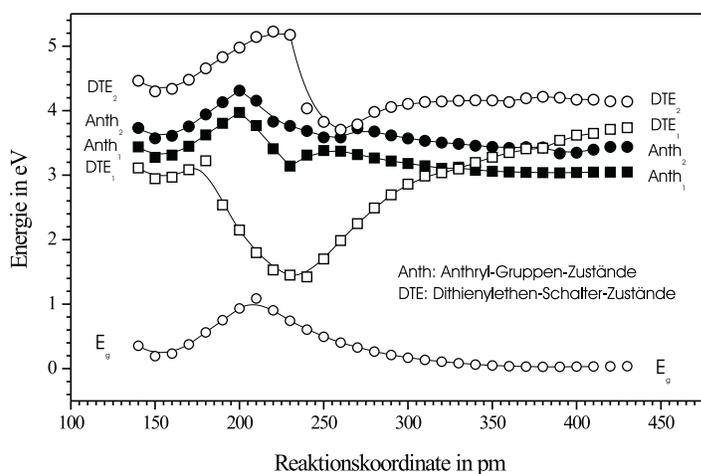


Abbildung 3.11: Darstellung der E_g und E_1 bis E_4 Potenzialenergiehyperlinie in Abhängigkeit der gewählten Reaktionskoordinate (C16-C36-Abstand). Die Energiezustände sind nach der Lokalisierung ihrer Anregungsenergiedichte in Anthryl-Zustände und Dithienylethen-Zustände eingeteilt. Bei einem C-C-Abstand von 370 pm und 330 pm erfolgt eine erlaubte Kreuzung mit den beiden Anthryl-Zuständen.

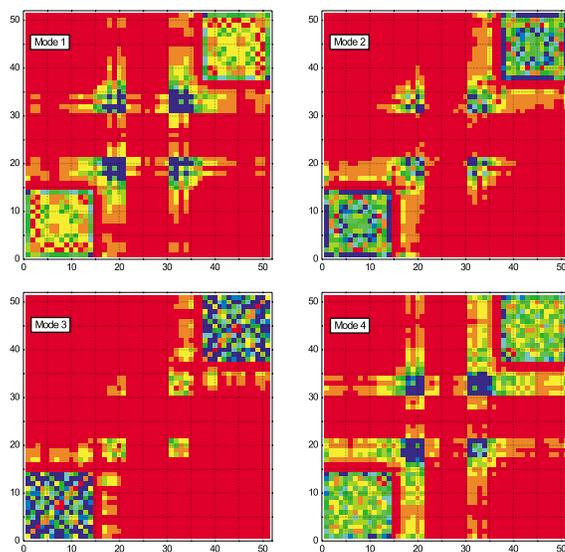


Abbildung 3.12: Zweidimensionale Kontur-Darstellung der vier energetisch niedrigsten KEO-Eigenzustände für die geschlossene Form des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates.

giedichtevertelung. Die Kontur-Darstellungen der KEO-Eigenzustände (Mo-

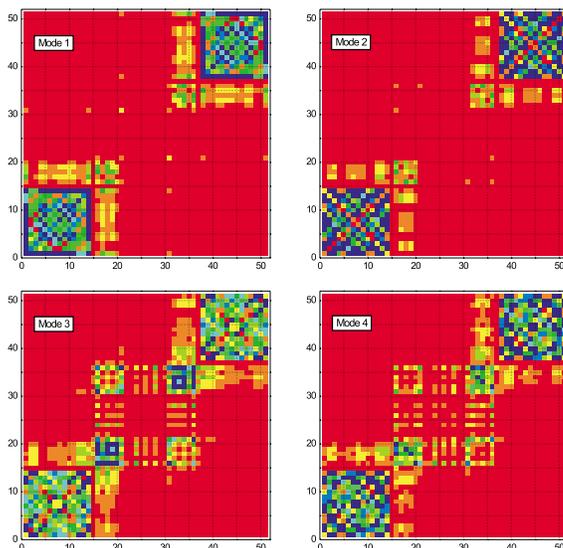


Abbildung 3.13: Zweidimensionale Kontur-Darstellung der vier energetisch niedrigsten KEO-Eigenzustände für die offene Form des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates.

den) der offenen Form sind in Abb. 3.13 dargestellt. Die Mode 1 und Mode 2 (Anthryl-Eigenzustände) sind wesentlich auf die Anthryl-Gruppen lokalisiert, während die Mode 3 und Mode 4 (Dithienylethen-Eigenzustände) einen starken Anteil der Anregung in der Dithienylethen-Schalter-Einheit zeigen. Die Anthryl-Eigenzustände 1 und 2 unterscheiden sich in ihrem Charakter. Mode 1 ist entlang den Ketten der Atomorbitale C1-C14 bzw. C38-C51 delokalisiert, während die Mode 2 eine flächige Delokalisierung über die Atomorbitale der Anthryl-Gruppe zeigt. Ein Vergleich mit den Kontur-Darstellungen der KEO-Eigenzustände der geschlossenen Form (s. Abb. 3.13) zeigt die Korrelationen: Mode 1 (offene Form) korreliert mit der Anregungsenergiedichtevertelung von Mode 2 (geschlossene Form), Mode 2 mit Mode 3, Mode 3 mit Mode 1 und Mode 4 mit Mode 4. Die Korrelation der KEO-Eigenzustände zwischen offener und geschlossener Form und deren unterschiedliche Anregungsenergiedichtevertelung ist auch in den Potenzialenergiehyperlinien der Abb. 3.11 eingezeichnet. Die gerechneten Energien der offenen Form liegen für Mode 1 bei 3,0 eV (415 nm, reine Anthryl-Mode) und für Mode 3 bei 3,6 eV (346 nm, Mode mit einem Schalter-Zustand-Charakter). Auf der Grundlage dieser theoretischen Ergebnisse wurden die transienten

Absorptionsmessungen für die Anregung der beiden in ihrer Anregungsenergie unterschiedlichen KEO-Eigenzustände (Anthryl- und Schalter-Anregungsenergie) gemessen (s. Kap. 5.7). Für eine Ausdehnung der π -Konjugation über das gesamte Molekül sollten die Anthryl-Substituenten koplanar zur zentralen Dithienylethen-Gruppe stehen. Der Torsionswinkel des Geometrie-optimierten Moleküls zwischen den Kohlenstoffatomen C12-C14-C18-C19 ist in Abhängigkeit des C16-C36-Abstands in Abb. 3.14 dargestellt. Dieser Winkel ist ein Maß für die Koplanarität der Anthryl-Gruppen relativ zur zentralen Dithienylethen-Gruppe. Für 0° und 180° liegt Koplanarität vor, während die Molekül-Gruppen für 90° orthogonal zueinander orientiert sind. Die Werte der Abb. 3.14 wurden in der Nähe der konischen Durchdringung zwischen 170 pm und 230 pm interpoliert. Es zeigt sich für den gesamten Bereich zwischen 140 pm und 430 pm eine nicht-koplanare Geometrie der Anthryl-Gruppe relativ zur Dithienylethen-Gruppe. Die geschlossene Form des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates ist nicht koplanar mit einem Torsionswinkel von 90° . Der maximale Winkel aus der Nicht-Koplanarität ergibt sich für eine Übergangsgeometrie bei einem C16-C36-Abstand von 240 pm mit 78° . Die Abweichung von der Koplanarität ermöglicht einen Anregungsenergieübertrag, der von den Anthryl-Gruppen auf die Dithienylethen-Schalter-Gruppe erfolgt. Der Anregungsenergieübertrag wurde experimentell durch den Matrixeffekt des stationären Fluoreszenzspektrums nachgewiesen (s. Kap. 5.6.1). Außerdem ergibt die Auswertung der Reaktionskinetik nach Anregung der Anthryl-Mode 1 bei 410 nm ebenfalls eine photochemische Ringschlussreaktion. Dies ist ein weiterer Nachweis des Anregungsenergieübertrags, da die Ringschlussreaktion aus dem Dithienylethen-Schalter-Zustand erfolgt. Abb. 3.15 zeigt das aus den Oszillatorstärken der optischen Übergänge f_ν nach Gl. 3.11 berechnete stationäre Absorptionsspektrum der geschlossenen und der offenen Form des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates. Die Absorptionsübergänge werden analog der Zuordnung in Abb. 3.11 nach ihrer Anregungsenergieverteilung in zwei Anthryl-Eigenzustände und zwei Dithienylethen-Eigenzustände eingeteilt. Die stärkste bathochrome Verschiebung ergibt sich für den ersten Dithienylethen-Eigenzustand. Die gerechneten Absorptionsspektren berücksichtigen eine Dephasierung von 0,25 eV, die zu einer homogenen Linienbreite führt. Sie können die gemessenen Absorptionsspektren nur qualitativ erklären, da Solvatisierungseffekte und Konformationsverteilungen, die zu einer inhomogenen Linienverbreiterung führen,

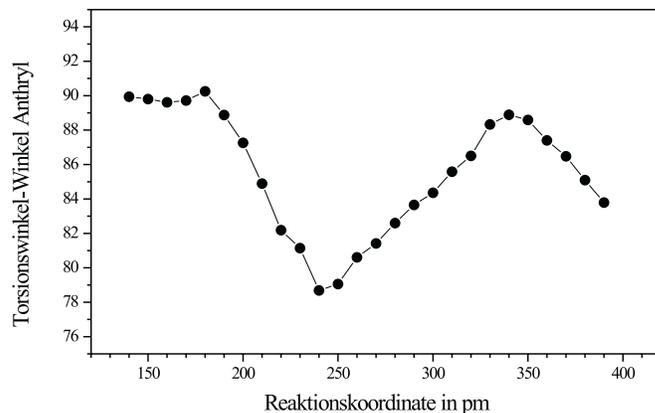


Abbildung 3.14: Abhängigkeit des Torsionswinkels zwischen den Kohlenstoffatomen C12-C14-C18-C19 in Abhängigkeit des C16-C36-Abstands als Maß für die Koplanarität der Anthryl- und zentralen Dithienylethen-Schalter-Gruppe.

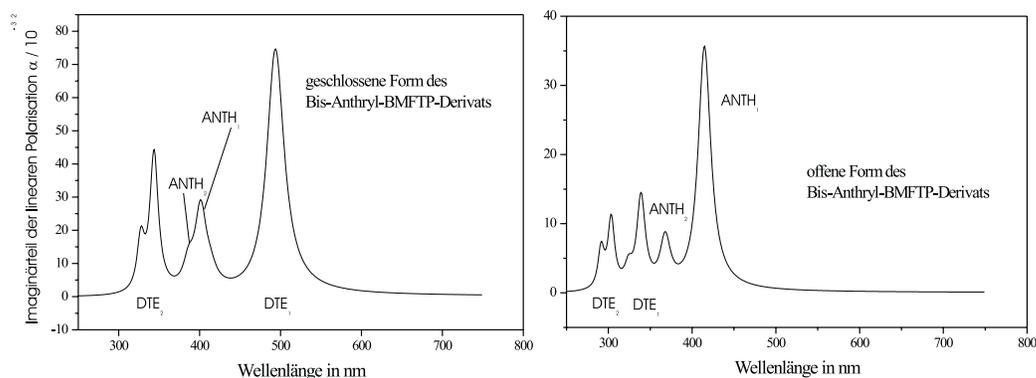


Abbildung 3.15: Aus den Oszillatorstärken f_ν und Frequenzen Ω_ν der KEO-Eigenzustände berechnetes stationäres Absorptionsspektrum der offenen und geschlossenen Form des Bis-Anthryl-BMFTP-Derivates.

unberücksichtigt bleiben. Hierbei ist insbesondere an eine Torsionswinkelverteilung zwischen Substituent und zentraler Schalter-Gruppe zu denken. Da die Ausdehnung der π -Konjugation die bathochrome Verschiebung des S_0 - S_1 -Übergangs der geschlossenen Form bewirkt und von der Koplanarität des Substituenten abhängt, kann damit die große inhomogene Linienbreite dieses Übergangs erklärt werden.

Kapitel 4

Experiment

4.1 Das Femtosekunden-Lasersystem

Die Femtosekunden-auflösende transiente Spektroskopie erfordert eine gepulste Laserquelle, deren Pulsbreite die maximale Zeitauflösung bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wird ein Ti-Saphir-Lasersystem (CPA 1000, CLARK MXR) zur Erzeugung von Femtosekunden-Pulsen verwendet. Die Erzeugung der 60-100 fs 750 - 850 nm-Ausgangspulse erfolgt in einem passiv Kerr-Linsen-Moden-gekoppelten Oszillator (NJA-4). Die Oszillatorpulse zwischen 2 nJ und 4 nJ Pulsenergie werden nach der "Chirped-Puls"-Methode auf 1 mJ bis 1,5 mJ verstärkt (TRA1-1000). Hierbei werden die Pulse zunächst auf 250 ps zeitlich gestreckt (PS-1000) und nach der Verstärkung auf nahezu die Ausgangspuls-Dauer von 100 fs rekomprimiert (PC-1000). In einem Optisch Parametrischen Verstärker (V-GOR) werden 140 fs-Pulse im Durchstimmbereich zwischen 480 nm und 700 nm mit einer Pulsenergie von 5 bis 35 μ J generiert. Ein Weißlichtkontinuum-Puls (WLKP), der in einer 1 cm D₂O-Durchflußküvette erzeugt wird, fragt die transienten Absorptionsspektren auf einem Wellenlängenintervall zwischen 400 nm und 900 nm ab. Im Folgenden werden kurz die Komponenten des Femtosekunden-Lasersystems beschrieben: der Ti-Saphir-Lasersoszillator, die Chirped-Puls-Verstärkung, der Autokorrelator und der Optisch Parametrische Verstärker. Ergänzende Darstellungen des Femtosekunden-Lasersystems findet man in [21,22]. Das Experiment zur transienten Absorptionsspektroskopie wird um die Anregung im UV-Bereich mit Pumpimpulsen zwischen 260 nm und 320 nm erweitert. Dies erfolgt durch Frequenzverdopplung der sichtbaren OPA-Pulse (Kap. 4.2). Die

Kompression der OPA-Pulse durch ein Prismenpaar kann die Konversion in den UV-Bereich erhöhen (Kap. 4.1.5). Die Zeitauflösung wird aus den transienten Absorptionsmessungen und Autokorrelationsmessungen der OPA-Pulse bestimmt (Kap. 4.2.2 und 4.1.4.1). Die Korrektur des WLKP-Chirp zur Herstellung der relativen Gleichzeitigkeit der spektralen Komponenten der transienten Absorptionsspektren wird in Kap. 4.1.6.1 beschrieben.

4.1.1 Femtosekunden Ti-Saphir-Laseroszillator

Die Femtosekunden-Pulse im Wellenlängenbereich zwischen 750 nm und 850 nm werden in einem passiv modengekoppelten Ti-Saphir-Laser erzeugt (NJA-4, CLARK-MXR). Die Dauer der Pulse lässt sich zwischen 60 fs und 100 fs durch Änderung des Prismenpaarabstands einstellen (s. Abb. 4.1). Bei einer Repetitionsrate von 96 MHz besitzen die Einzelpulse eine Energie zwischen 2 und 4 nJ. Der Pumplaser des Oszillators ist ein Argon-Ionen-Laser, der bei 4 W im Dauerstrich-Betrieb und mit Multiliniemission betrieben wird (Modell Coherent Innova 90). Die Femtosekunden-Pulsbildung wird durch Kerr-Linsen-unterstützte Modenkopplung erreicht [94]. Hierbei wird der Kerr-Effekt im Ti-Saphir-Lasermedium ausgenutzt. Die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex (Kerr-Effekt)

$$n(t) = n_0 + n_2 \cdot I(t) \quad (4.1)$$

führt zur Selbstfokussierung des Laserstrahl-Profils im Ti-Saphir-Kristall. Der nichtlineare Brechungsindex n_2 beträgt für Ti-Saphir $3,2 \cdot 10^{-16} \text{ W cm}^{-2}$. Der Kerr-Effekt beruht überwiegend auf elektronischen Polarisierungseffekten und besitzt sehr kurze Relaxationszeiten (≤ 10 fs). Im Unterschied zur Relaxationszeit sättigbarer Absorber in Farbstofflasern ist der Kerr-Effekt geeignet zur Pulsbildung im Sub-Picosekunden-Bereich. Der modengekoppelte Betrieb des Ti-Saphir-Oszillators mit hohen Maximalintensitäten $I(t)$ wird gegenüber dem Dauerstrich-Betrieb durch eine weiche oder massive Apertur im Resonator stabilisiert. Abb. 4.2 zeigt, dass eine massive Apertur in Form einer Blende den Femtosekunden-Pulsbetrieb des Resonators stabilisiert. Die Verluste durch die massive Apertur sind im Dauerstrich-Betrieb höher als im Femtosekunden-Pulsbetrieb, da der Strahlquerschnitt durch Selbstfokussierung abnimmt. Im Ti-Saphir-Oszillator NJA-4 wird eine weiche Apertur verwendet. Das Pumpstrahl-Profil des Argon-Ionen-Lasers wird auf einen

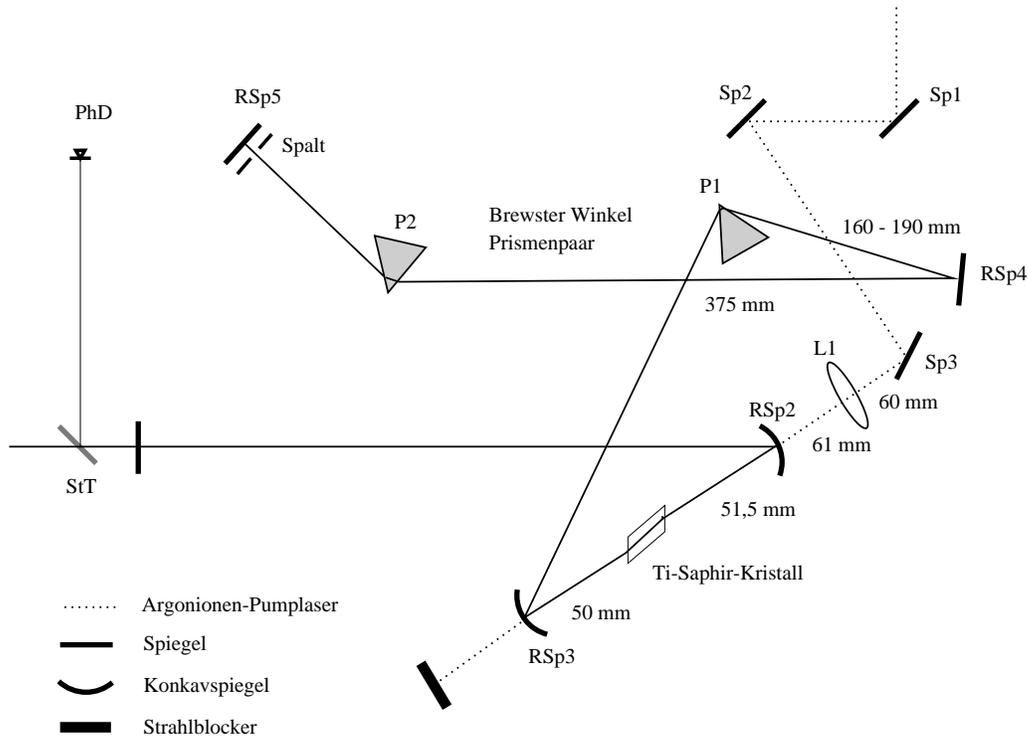


Abbildung 4.1: Aufbau des passiv Moden-gekoppelten Ti-Saphir-Oszillators (NJA-4 von CLARK-MXR). L: Linse; RSp: Resonatorspiegel; Sp: Spiegel; P: Brewster-Winkel-Prisma; PhD: Photodiode; StT: Strahlteiler.

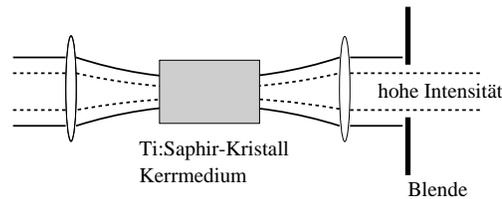


Abbildung 4.2: Selbstfokussierende Kerrlinsen-Wirkung des Ti-Saphir-Kristalls im Oszillator für hohe Intensitäten. Die Blende stabilisiert als massive Apertur den Femtosekunden-Pulsbetrieb gegenüber dem Dauerstrich-Betrieb.

Profildurchmesser von etwa $50 \mu\text{m}$ innerhalb des Ti-Saphir-Kristalls fokussiert. Hierdurch ist der Laserresonator für den kleinen Lasermoden-Querschnitt während der Kerr-Linsen-Wirkung im Femtosekunden-Pulsbetrieb stabilisiert. Die große Verstärkungsbandbreite des Lasermediums Ti-Saphir von etwa 5000 cm^{-1} erlaubt theoretisch eine Pulsbildung bis in den Sub-10 fs-

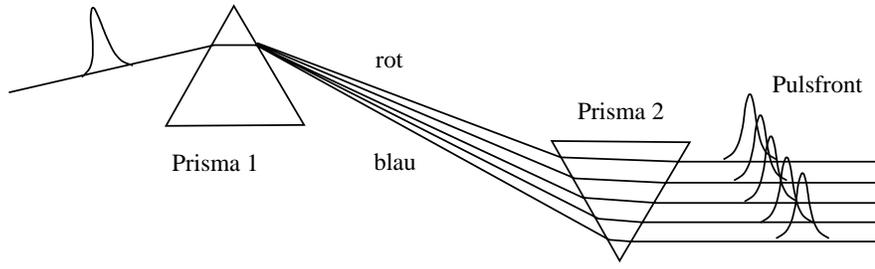


Abbildung 4.3: Das Prismenpaar als ein Element mit negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion. Der Gangunterschied in einem Prismenpaar für die blauen und roten Wellenlängenanteile führt zu einer Verzögerung der roten Wellenlängenanteile eines Laserpulses.

Bereich. Eine Femtosekunden-Pulsdauer kann nur durch eine Kompensation der positiven Gruppengeschwindigkeitsdispersion des Ti-Saphir-Kristalls im Laserresonator erreicht werden [95, 96]. Ein Brewster-Winkel-Prismenpaar wird als Element mit negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GGD) eingesetzt (s. Abb. 4.1) [97, 98]. Die resultierende Gruppengeschwindigkeitsdispersion im Resonator ist über den Abstand der beiden Prismen und über die Wegstrecke der Laserpulse innerhalb des Prismas 2 einstellbar. Die geometrischen Gangunterschiede für blaue und rote Wellenlängenkomponenten, die eine negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion ergeben, sind in Abb. 4.3 dargestellt. Eine Pulsverkürzung durch die Erhöhung der Anzahl der im Ti-Saphir-Oszillator gekoppelten Moden erfolgt durch Selbstphasenmodulation (SPM). Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Laserintensität (Kerr-Effekt) resultiert in einer Erweiterung des Modenspektrums (s. Kap. 4.1.6). Der spektral erweiterte Puls wird durch die negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion (NGGD) des Prismenpaares komprimiert. Der Ti-Saphir-Laser nach Abb. 4.1 ist aufgrund der Pulsspektrumerweiterung durch Selbstphasenmodulation zusammen mit einem Resonator ohne Gruppengeschwindigkeitsdispersion ein Solitonen-Laser. Die Abhängigkeit der Pulsdauer wurde für diesen Typ Resonator untersucht [100]. Es gilt

$$\tau = \frac{3,53|D|}{\phi W} + \alpha\phi W. \quad (4.2)$$

Hierbei ist D die netto Gruppenverzögerung im Resonator, W die Pulsenergie, ϕ die nichtlineare Phasenverschiebung pro Resonatorumlauf und α ein vom Ort der Pulsauskopplung abhängiger Faktor. Die Pulsdauer erreicht

nach Gleichung 4.2 ein Minimum für eine verschwindende GGD. Die Stabilität der Pulsbildung erlaubt jedoch keine beliebige Reduktion der GGD. Ein weiterer begrenzender Faktor für die Pulsverkürzung ist die Dispersion dritter Ordnung [95,96,100]. Die Grenze der erreichbaren Pulsdauer liegt daher bei etwa 40 fs. Zur weiteren Reduktion der Pulsdauer werden dispersive dielektrische Vielschicht-Spiegel eingesetzt, die die GGD höherer Ordnungen kompensieren können [101]. Die Kerr-Linsen-Modenkopplung kann mit neuartigen breitbandigen ultraschnellen sättigbaren Absorbern Pulsdauern im Bereich von 10 fs stabilisiert und selbsttätig eingeleitet werden [102,103]. Die kürzesten Pulse eines Ti-Saphir-Lasers betragen derzeit 5,4 fs [104].

4.1.2 Chirped-Puls-Verstärkung

Zur Verstärkung der etwa 3 nJ Ti-Saphir-Oszillatorpulse wird die Technik der Chirped-Puls-Verstärkung (CPA) in einem Regenerativen Verstärker angewendet. Dazu werden die Oszillator-Pulse in einem Pulsstrecke (PS-1000, Clark-MXR) zeitlich um das 2500-fache gestreckt. Nachdem der Pulsstrecke durchlaufen wurde, beträgt die Pulsdauer ungefähr 250 ps und die Pulsenergie 1 nJ. Der Oszillator-Puls wird im Regenerativen Verstärker um etwa den Faktor $1,5 \cdot 10^6$ auf 1,5 mJ verstärkt (TRA1-1000, Clark-MXR). Die Repetitionsrate des Regenerativen Verstärkers kann zwischen 10 Hz und 1 kHz eingestellt werden. Der Regenerative Verstärker ist ein Ti-Saphir-Resonator und wird von einem Güte-geschalteten Nd:YAG-Laser (ORC-1000, Clark-MXR) mit einer Pulsenergie von etwa 9 mJ (1 kHz) gepumpt. Die verstärkten Pulse werden in einem Gitterkompressor (PC-1000, Clark-MXR) nahezu auf die ursprüngliche Oszillator-Pulsbreite zurückkomprimiert. Mit den fokussierten CPA-Pulsen können Intensitäten bis ungefähr 10^{15} W/cm^2 erreicht werden. In der Abb. 4.4 ist der Aufbau zur Chirped-Puls-Verstärkung dargestellt. Es erfordert eine exakte horizontale und vertikale Justage des Strahlenganges von Pulsstrecke, Regenerativem Verstärker und Pulskompressor, damit die räumliche und zeitliche Oszillator-Pulsqualität zurückerhalten werden kann. Weitere Probleme im räumlichen Pulsprofil entstehen, wenn der Regenerative Verstärker nicht in einer TEM_{00} -Mode betrieben wird. Die spektral nicht homogene Verstärkung des Ti-Saphir-Lasermediums kann zu einer Einengung des Pulsspektrums führen, die in einem zeitlich längerem Puls resultiert. Darüberhinaus wird durch die Materialdispersion im Pulsstrecke und im

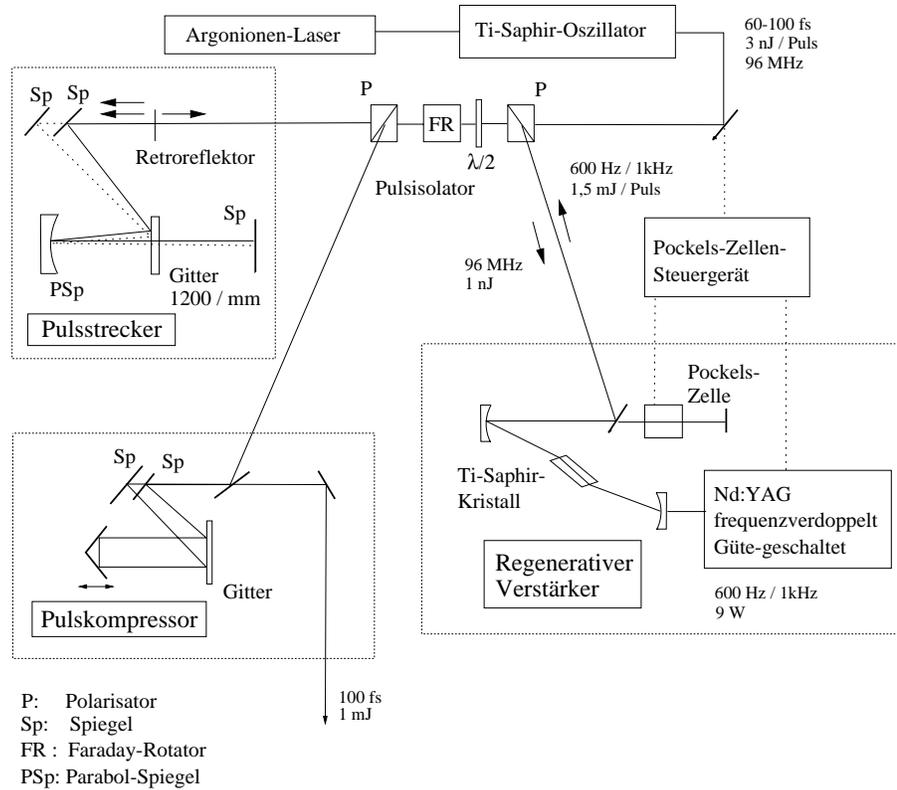


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau der Chirped-Puls-Verstärkung bestehend aus Pulsstreckter, Regenerativem Verstärker, Pulskompressor, Pulsisolator und Pockels-Zelle mit Steuereinheit.

Regenerativen Verstärker der verstärkte Puls gechirped. Dieser Chirp kann durch den Pulskompressor nur in zweiter Ordnung vollständig zurückkomprimiert werden. Optimal wurden die CPA-Pulse mit einer Autokorrelation von 78,5 fs (FWHM) gemessen [21]. Im täglichen Betrieb wird eine Pulsbreite von etwa 100 fs (FWHM) erreicht (s. Kap 4.1.3). Die CPA-Pulse werden zum Betrieb eines Optisch Parametrischen Verstärkers (OPA) genutzt. Die Vorkompensation der positiven GGD der optischen Komponenten im OPA durch eine negative GGD im Pulsstreckter ist für den Betrieb des OPA sinnvoll.

4.1.3 Autokorrelator

Zur Bestimmung der Pulsdauer der Oszillator-Pulse und der CPA-Pulse wird die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung gemessen. Der Autokorrelator (AC-150, Clark-MXR) basiert auf der Frequenzverdopplung der 800 nm-

Laserpulse in einem BBO Kristall ($\chi^{(2)}$ Prozess). Der Autokorrelator ist als Interferometer aufgebaut. Die Frequenzverdopplung im BBO Kristall erfolgt jedoch durch nicht-kollinearer Phasenanpassung der beiden 800 nm-Teilpulse (untergrundfreie Messung), d.h. die beiden Teilpulse überlappen im BBO Kristall unter einem Winkel. Daher entsteht in Vorwärtsrichtung das untergrundfreie Autokorrelationsignal der zweiten Harmonischen (s. Abb. 4.5):

$$\mathcal{G}^2(\tau) = \frac{\int I(t)I(t - \tau) dt}{\int I^2(t) dt}. \quad (4.3)$$

Ein Interferometer-Arm besteht aus einem beweglich steuerbaren Verzögerungsschlitten zur relativen zeitlichen Verzögerung der beiden Teilpulse im Autokorrelator. Ein Positionssensor nimmt die relative Position des steuerbaren Verzögerungsschlittens auf. Die Kalibrierung der Verzögerungsschlitten-Amplitude zur quantitativen Bestimmung der Autokorrelationsfunktion erfolgt durch eine Mikrometer-Skala. Das gemessene Frequenz-verdoppelte Signal wird mit einem Farbglass-Filter von der Fundamentalen getrennt und mit einer Photodiode detektiert. Die Mittelung von 20 Einzelmessungen mit jeweils 10 ms Signal-Akkumulationszeit ergibt ein Signal-Rausch-Verhältnis ($\geq 1 : 10$). Die Autokorrelation ist für die Oszillator-Pulse und CPA-Pulse gemessen worden. Die aus der Autokorrelationsbreite (FWHM) bestimmte Pulsdauer (FWHM) ist abhängig vom zugrunde gelegten Pulsform-Modell. Unter der Annahme einer Gaußschen Pulsform nach Gl. 4.4

$$I(t) = \exp(-(4 \ln 2)t^2/\tau^2) \quad (4.4)$$

ergibt sich für das Verhältnis zwischen Pulsdauer τ_P (FWHM) und Autokorrelationsbreite τ_G (FWHM) die Beziehung

$$\tau_P = \sqrt{2}\tau_G \quad (4.5)$$

Die Abb. 4.6 zeigt für die Oszillator-Pulse eine Autokorrelationsbreite (FWHM) von 109,6 fs und für die CPA-Pulse eine Autokorrelationsbreite (FWHM) von 142,2 fs. Die Oszillator-Pulsdauer und die CPA-Pulsdauer wurde aus der Autokorrelationsbreite nach Gl. 4.5 bestimmt und sind in Tab. 4.1 zusammengestellt. Die Oszillator-Pulsdauer beträgt 77,5 fs und die CPA-Pulsdauer beträgt 100,6 fs.

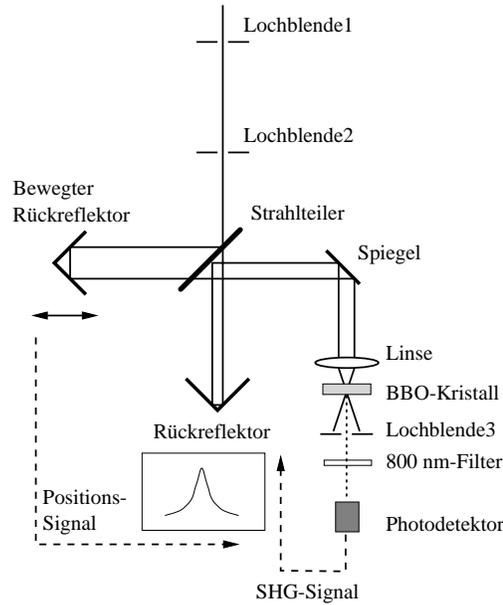


Abbildung 4.5: Aufbau des Autokorrelators (AC 150 CLARK-MXR) zur Pulsdauer-Bestimmung der Oszillator-Pulse und der CPA-Pulse. Die interferometrische Anordnung ist in nicht-kollinearer Phasenanpassung zur Frequenzverdopplung justiert. Es ergibt sich ein untergrundfreies Autokorrelationssignal. Die Amplitude des Positionssignals wird mit Hilfe einer Mikrometer-Einstellung des Rückreflektors kalibriert.

Gaußsche Anpassung	τ_G FWHM	τ_P FWHM
Oszillator-Puls	109,6 fs	77,5 fs
Verstärker-Puls	142,2 fs	100,6 fs

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Autokorrelationsbreiten und die daraus nach Gl. 4.5 errechnete Oszillator-Pulsdauer und CPA-Pulsdauer (alles FWHM)

4.1.4 Optisch Parametrischer Verstärker

Die Pumpulse der transienten Absorptionsmessungen werden durch einen Optisch Parametrischen Verstärker (OPA) erzeugt. Der OPA bietet Durchstimbarkeit in einem weiten Gebiet des sichtbaren Spektralbereichs. Der OPA-Signalpuls kann durch die Wahl einer Phasenanpassungsbedingung für eine Zentralwellenlänge zwischen 480 nm und 700 nm durchgestimmt werden. Die OPA-Signalpulse können außerdem in den UV-Bereich Frequenz verdop-

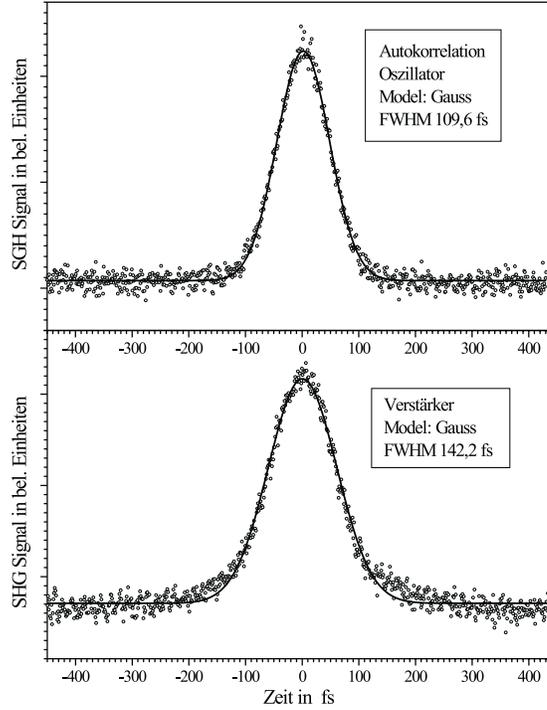


Abbildung 4.6: Autokorrelation der Oszillator-Pulse und Verstärker-Pulse. Die Angaben der FWHM-Pulsdauer τ_P wurde durch eine Gaußsche-Anpassung an die Messdaten erhalten.

pelt werden. Es ergeben sich Pumpulse, die den Spektralbereich zwischen 260 nm und 310 nm abdecken. Die spektrale Form und Pulsdauer der OPA-Signalpulse sind für das transiente Absorptionsexperiment von großer Bedeutung. Daher wurden experimentelle Untersuchungen zu den charakteristischen Parametern des OPA im Experiment durchgeführt. Im OPA wird ein spektraler Ausschnitt eines geschirpten Weißlichtkontinuum-Pulses in zweifachem Durchgang parametrisch verstärkt. Die parametrische Verstärkung ist ein Dreiwellenmischprozess. Es gilt die Energieerhaltung $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$. Die drei am Optisch Parametrischen Prozess beteiligten Wellen werden in der Reihenfolge $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3$ als Pump-, Signal- und Idlerwelle bezeichnet. Liegt Phasenanpassung $\Delta k = k_3 - k_2 - k_1 = 0$ vor, so ergibt sich für Verstärkung der Signalpuls- und Idlerpuls-Intensität

$$I_{\omega_2}(l) = I_{\omega_2}(0) \cosh^2(Gl)$$

$$I_{\omega_1}(l) = \frac{\omega_1}{\omega_2} I_{\omega_2}(0) \sinh^2(Gl)$$

$$\text{mit } G^2 = \frac{9\omega_1\omega_2}{8\epsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_2, \omega_1)|}{4n_1 n_2 n_3} I_{\omega_3}(0) \quad (4.6)$$

Hierbei sind G der Verstärkungsparameter, l die Kristalllänge und $\chi^{(2)}$ die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung. Der Aufbau des Optisch Parametrischen Verstärkers ist in Abb. 4.7 dargestellt. Der OPA besteht aus den funktionellen Einheiten Weißlichtpuls erzeugung, Frequenzverdopplung und Optisch Parametrische Verstärkung (s. Abb. 4.8). Ein geringer Anteil von

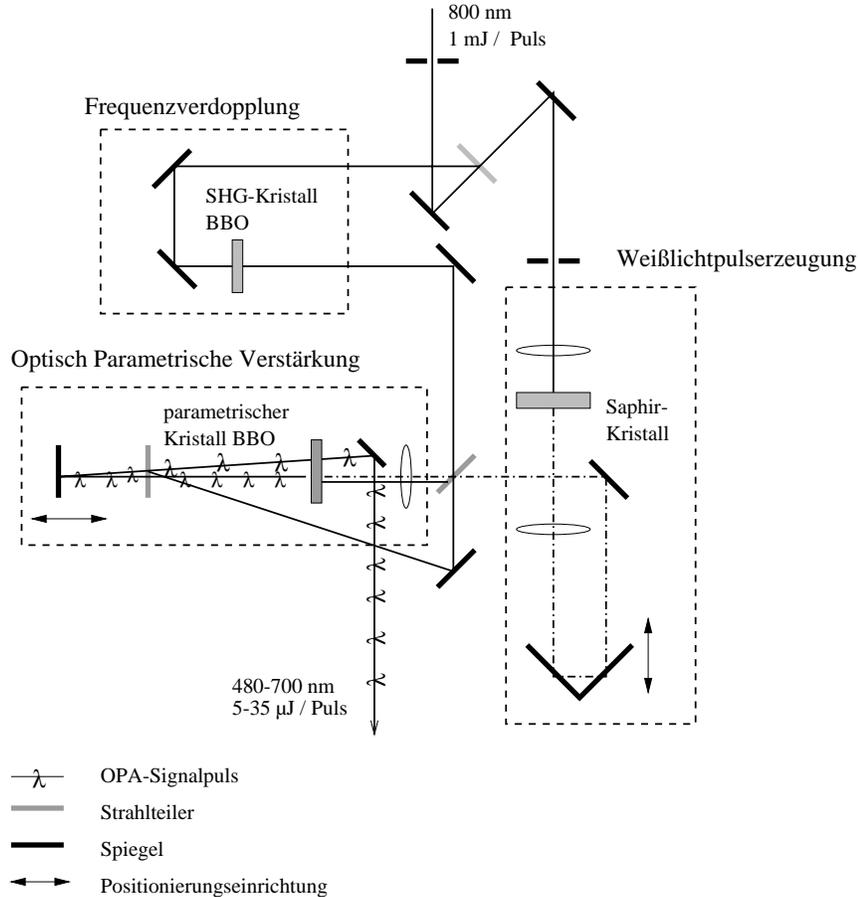


Abbildung 4.7: Optischer Aufbau des Optisch Parametrischen Verstärkers (V-GOR, CLARK-MXR). Die einzelnen funktionellen Einheiten: Frequenzverdopplung, Weißlichtpuls erzeugung und Optisch Parametrische Verstärkung sind eingezeichnet.

$1 \mu\text{J}$ der etwa 1 mJ 800 nm -CPA-Laserpulse erzeugt in einem $1,5 \text{ mm}$ dicken Saphir-Kristall einen stabilen Einfilament-Weißlichtkontinuum-Puls mit Pulsenenergien im nJ-Bereich, der als Keimpuls für den Optisch Parametrischen

Prozess benutzt wird. Der größere Anteil des CPA-Laserpulses wird in einem 1 mm dicken BBO-Kristall mit einer Konversion von etwa 50 % zu einem $500 \mu\text{J}$ 400 nm-Pumpimpuls für die Parametrische Verstärkung Frequenz verdoppelt. Die Optisch Parametrische Verstärkung wird in einem zweifachen Verstärkungsprozess durchgeführt (s. Abb. 4.8). Im Vorverstärkungsprozess werden etwa 10 % der 400 nm-Pumpimpuls-Energie zur Vorverstärkung eines ausgewählten spektralen Ausschnitts des WLKP zwischen 480 nm und 700 nm benutzt. Im Leistungsverstärkungsprozess wird der vorverstärkte Signalpuls mit 90 % der Pumpimpuls-Energie in die Sättigung verstärkt (s. Abb. 4.8). Der Optisch Parametrisch erzeugte Signalpuls besitzt eine Energie zwischen $5 \mu\text{J}$ und $35 \mu\text{J}$ ¹. Der Wirkungsgrad des Optisch Parametrischen Prozesses beträgt Wellenlängen-abhängig zwischen 0,5 % und 3,5 %. Die spek-

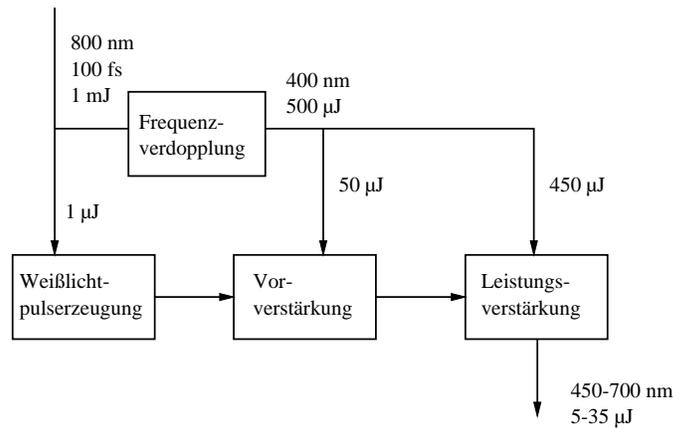


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Kenngrößen und funktionellen Einheiten im Optisch Parametrischen Verstärker.

trale Verstärkungsbandbreite eines Optisch Parametrischen Verstärkers für Typ-I-Phasenanpassung ist abhängig von der Gruppengeschwindigkeit des Signal- und Idlerpulses (v_S und v_I).

$$\Delta\nu = \frac{0,53}{c \left| \frac{1}{v_S} - \frac{1}{v_I} \right|} \sqrt{\frac{G}{L}}. \quad (4.7)$$

In der Gl. 4.7 bezeichnen G den Verstärkungsparameter aus Gl. 4.6 und L die Kristalllänge. Der Einfluss der Verstärkungsbandbreite nach Gl. 4.7, des

¹Die maximale Pulsenergie hängt von der Pumpwellenlänge ab und wird bei etwa 550 nm erreicht

WLKP-Chirp und der Gruppengeschwindigkeitsdispersion im BBO-Kristall auf den OPA-Signalpuls wurde in Abhängigkeit von der Signalpuls-Wellenlänge gemessen. Abb. 4.9 zeigt die Wellenlängenabhängigkeit der Zentralwellenlänge des OPA-Signalpuls von der Verzögerung zwischen Weißlichtkontinuumpuls und OPA-Pumpimpuls. Die Messkurve ergibt den Chirp des Weißlichtkontinuumpulses (3,3 ps zwischen 480 nm und 700 nm). Die spektrale Si-

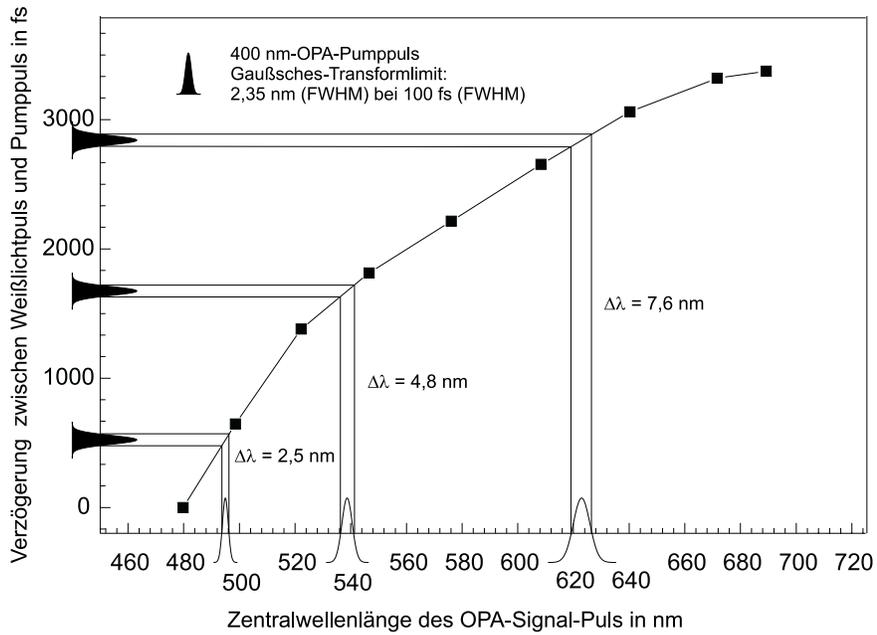


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Zentralwellenlänge des OPA-Signalpuls von der Verzögerung zwischen Weißlichtpuls und OPA-Pumpimpuls. Die mit einem 100 fs-Pumpimpuls korrespondierenden spektralen Ausschnitte des Weißlichtkontinuumpulses sind für drei unterschiedliche Zentralwellenlängen herausgegriffen. Die spektrale Breite der WLKP-Ausschnitte variiert zwischen 2,6 nm und 7,6 nm.

gnal-Pulsbreite wird in Abb. 4.10 in Abhängigkeit der Zentralwellenlänge des OPA-Signalpulses dargestellt. Die spektrale Signal-Pulsbreite hängt vom zeitlichen Überlappungsbereich des 400 nm-Pumpimpuls mit dem Weißlichtkontinuumpuls und der spektralen Verstärkungsbandbreite ab. Die spektrale Verstärkungsbandbreite ist nach Gl. 4.7 bestimmt und wurde für ein Ti-Saphir Femtosekunden-Lasersystem in [113, 115] gemessen. Die Verstärkungsbandbreite liegt über der gemessenen Bandbreite der OPA-Signalpuls und ist daher kein limitierender Faktor. Die spektrale und zeitliche Form der OPA-Signalpuls wird durch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion zwischen

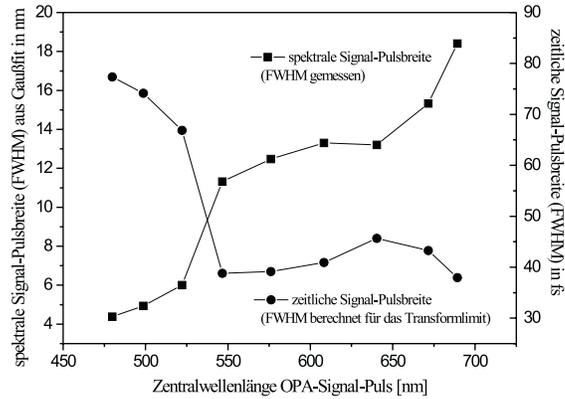


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der spektralen Signal-Pulsbreite von der Zentralwellenlänge des OPA-Signals.

400 nm-Pumppuls und OPA-Signalspuls und durch den WLKP-Chirp bestimmt. Der WLKP-Chirp beträgt im Durchstimmbereich zwischen 480 nm und 700 nm 3,2 ps (s. Abb. 4.9). Die Chirprate ist von der Wellenlänge abhängig. Sie beträgt bei 500 nm 30 fs/nm während sie bei 650 nm 10 fs/nm beträgt. Der optische Aufbau des WLKP-Weges enthält dispersive optische Elemente (im Wesentlichen zwei Linsen und einen Strahlteiler). Der sich durch den WLKP-Chirp in der zeitlichen Überlappung mit dem 100 fs-Pumppuls maximal ergebende spektrale Ausschnitt begrenzt die OPA-Signalspulsdauer. Ebenfalls aus dem WLKP-Chirp ergibt sich ein Chirp des OPA-Signalspuls.

4.1.4.1 Autokorrelation der OPA-Pulse

Die Autokorrelation der OPA-Pulse wurde mit dem Autokorrelator des Systems (s. Kap. 4.1.3) gemessen. Es wurde die Autokorrelation der OPA-Pulse zwischen 660 nm und 580 nm bestimmt. Das Transmissionsverhalten des im Autokorrelator AC-150 verwendeten Strahlteilers erlaubt keine Autokorrelation von Pulsen unterhalb von etwa 580 nm Wellenlänge. Es wurde ein BBO-Kristall Typ-I-Phasenanpassung mit einer Kristalldicke von 200 μm und einem Kristallschnittwinkel von $\theta = 44^\circ$ verwendet. Die Autokorrelationsbreiten wurden für eine CPA-Pulsdauer von 108,8 fs und 138,0 fs gemessen. Die Ergebnisse für die Autokorrelationsbreiten und die nach Gl. 4.5 errechneten OPA-Pulsdauern sind in Tab. 4.2 zusammengestellt. Die Abb. 4.11 zeigt die Autokorrelationskurven der OPA-Signalspulse für die zwei unterschiedli-

τ Verstärker	λ in nm	τ_G FWHM	$\Delta\lambda$ FWHM	τ_P FWHM	$\Delta\lambda \cdot \tau$
108,8 fs	655 nm	194,3 fs	16,0 nm	137,4 fs	1,54
	613 nm	207,6 fs	12,2 nm	146,8 fs	1,43
	590 nm	244,2 fs	9,1 nm	172,7 fs	1,35
138,0 fs	635 nm	235,1 fs	10,8 nm	166,2 fs	1,34
	603 nm	236,2 fs	9,6 nm	167,0 fs	1,32
	577 nm	241,3 fs	6,5 nm	170,6 fs	1,00

Tabelle 4.2: Ergebnisse für die Autokorrelationsbreite und Pulsdauer der OPA-Pulse für zwei unterschiedliche Pumpimpulsdauern und jeweils drei verschiedene OPA-Wellenlängen. Die spektralen Breiten der Pulse und die errechneten Zeit-Bandbreiten-Produkte sind aufgeführt.

chen CPA-Pulsdauern. Die OPA-Pulse besitzen für eine Pumpimpulsdauer von 108,8 fs eine optimale Pulsdauer von etwa 140 fs. Dagegen liegt die Pulsdauer für die aus 138,0 fs Pumpimpulsen erzeugten OPA-Pulsen bei etwa 170 fs. Für das Zeit-Bandbreiten-Produkt Transform-limitierter Gaußscher Pulse gilt

$$\Delta\lambda \cdot \tau = 0,4413. \quad (4.8)$$

Die errechneten Zeit-Bandbreiten-Produkte liegen zwischen 1,54 für eine

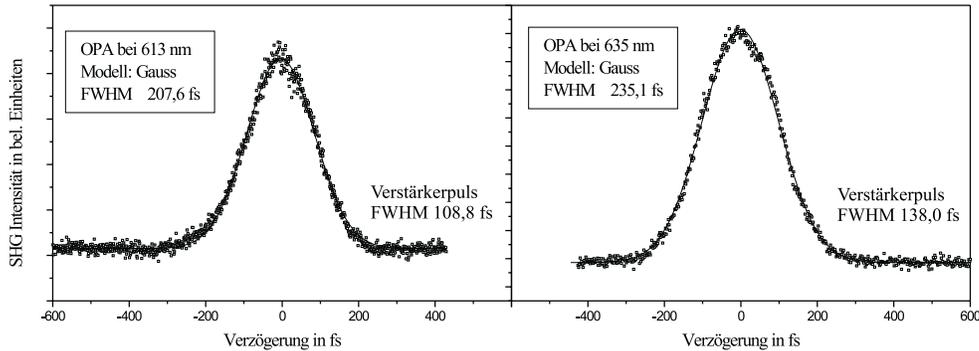


Abbildung 4.11: Autokorrelation der OPA-Pulse für eine OPA-Wellenlänge von 613 nm bei einer CPA-Pulsdauer von 108,8 fs und einer OPA-Wellenlänge von 635 nm bei 138,0 fs.

OPA-Wellenlänge von 655 nm und 1,00 für eine OPA-Wellenlänge von 577 nm. Die OPA-Signalepulse sind nicht Transform-limitiert und besitzen einen Chirp.

Durch Kompensation des Chirps lassen sich die OPA-Signalepulse z.B. mit einem Prismenpaar-Kompressor annähernd auf das Transformlimit komprimieren [113]. In Abb. 4.10 ist gezeigt, dass die Pulse des OPA V-GOR unseres Experimentes theoretisch bis zu 40 fs komprimiert werden können. Experimentell wurde dies beispielsweise von Reed praktiziert [113, 115]. Entwicklungen in der Zeit von 1997 bis heute zeigen, dass die Verstärkungsbandbreite nach Gl. 4.7 durch nicht-kollineare Phasenanpassung wesentlich erweitert werden kann [118, 119]. Die experimentelle Realisierung der nicht-kollinearen Phasenanpassung im NOPA führte zuerst zur Erzeugung von durchstimmbaren Sub-20 fs Pulsen [112]. Durch zusätzliche Kompression der Pulse mit dispersiven dielektrischen Vielschicht-Spiegeln und einer Pulsfront-Anpassung wurden Sub-5 fs-Pulse erreicht [120].

4.1.5 Kompression der OPA-Pulse

Nicht-transformlimitierte Laserpulse, die im OPA V-GOR generiert werden (s. 4.1.4.1), können mit einem Prismenpaar nahezu zum Transformlimit komprimiert werden [113]. Die Autokorrelation der komprimierten OPA-Pulse erfolgt mit dem Autokorrelator AC-150. Dieser weist für die Messung von Sub-100 fs-Pulsen konstruktive Beschränkungen auf. Der eingebaute Dünnschichtstrahlteiler arbeitet nur im Wellenlängenbereich ≥ 500 nm mit einem akzeptablen Teilungsverhältnis. Die Materialdispersion der Optik und die Kristalldicke von $100 \mu\text{m}$ erlauben keine Autokorrelation von Pulsen für Wellenlängen ≤ 800 nm, die wesentlich kürzer als 100 fs sind. Für eine Signalepulse-Wellenlänge von 620 nm wurde die Autokorrelation der komprimierten OPA-Pulse gemessen. Die Abhängigkeit der Pulsdauer (FWHM) vom Prismenabstand ist in Abb. 4.12 dargestellt. Es ergibt sich eine minimale Pulsdauer von 111 fs bei einem Prismenabstand von etwa 49 cm. Damit wurde die OPA-Pulsdauer durch die Prismenpaar-Kompression von etwa 150 fs auf etwa 110 fs reduziert. Eine exaktere Messung der Pulskompression kann nur mit einem konstruktiv geeigneten Autokorrelator erfolgen. Zur Optimierung der Zeitauflösung in den transienten Absorptionmessungen wurde der Prismenabstand auf 49 cm eingestellt.

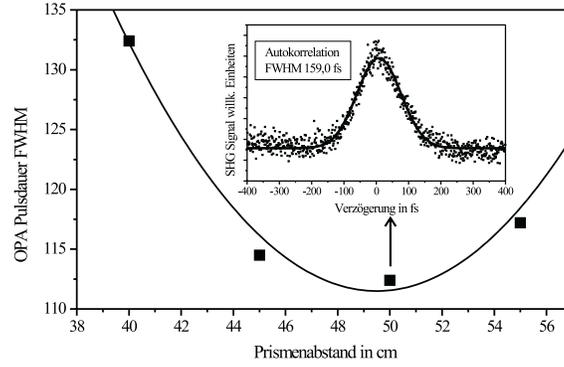


Abbildung 4.12: Pulsdauer (FWHM) der Prismenpaar-komprimierten 620 nm-OPA-Pulse in Abhängigkeit vom Prismenabstand. Eingebettet in die Abbildung ist die Autokorrelationskurve für einen Prismenabstand von 50 cm.

4.1.6 Weißlichtkontinuumpuls-Erzeugung

Die Erzeugung der Weißlichtkontinuum-Abtastpulse erfolgt durch starke nicht-lineare Effekte während der Ausbreitung intensiver Femtosekunden-Pulse in schwerem Wasser (D_2O) [127]. Der im OPA nicht Frequenz-verdoppelte Anteil des regenerativ verstärkten Ti-Saphir-Laserpulses wird in eine 1 cm-Durchflussküvette fokussiert. In der Regel sind dies 120 fs-Pulse bei 800 nm mit einer Pulsenergie von 200 μ J. Durch Selbstfokussierung bilden sich Filamente aus, die im Querschnitt 10 bis 50 μ m erreichen. Selbstphasenmodulation und Vierwellenmischung sind die wesentlichen Mechanismen, die zur spektralen Verbreiterung der 800 nm-Pulse über einen Bereich zwischen 350 nm und 1000 nm führen. Die Selbstphasenmodulation erfolgt aufgrund der Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex. Die Änderung des Brechungsindex lässt sich mit der dritten Ordnung der Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ des nichtlinearen Mediums beschreiben und bewirkt eine Intensitäts-abhängige Variation der Phase des 120 fs-Pulses. Die zeitlich veränderliche Phase resultiert in einem erweiterten Frequenzspektrum des Pulses. Dieser Sachverhalt wird in der Gleichungsfolge 4.9 zusammengefasst.

$$\Delta n = \frac{2\pi}{n_0} \chi^{(3)} |\mathcal{E}(t)|^2 \quad \Delta \Phi = \frac{\omega}{c} \int_0^z \Delta n dz \quad \Delta \omega(t) = -\frac{\partial(\Delta \phi)}{\partial t} \quad (4.9)$$

Dabei bezeichnet $|\mathcal{E}(t)|^2 = I(t)$ die zeitliche Pulsform (Intensität) in der Näherung der langsam veränderlichen Amplitude. In der Vorderflanke des

Pulses entstehen die Stokes-Anteile des Weißlichtkontinuumpulses, während die Hinterflanke des Pulses aufgrund von $\partial|\mathcal{E}|^2/\partial t < 0$ und Gl. 4.9 Anti-Stokes-Anteile generiert. Die spektrale Aufweitung durch Selbstphasenmodulation erfolgt daher mit einem Chirp. Der andere postulierte Mechanismus der Weißlichtkontinuumpuls-Erzeugung ist die Vierwellenmischung. Dieser Mechanismus wurde zuerst von Alfano 1970 [123] für Picosekundenpulse in Gläsern gefunden und als parametrische Emission bezeichnet. Für einen Vierwellenmischprozess muss die Phasenanpassung in Form der Wellenvektorerhaltung gegeben sein. Dies kann die räumliche Charakteristik des WLKP erklären, der einen parametrischen Emissionskegel bildet, auf dem die blauverschobenen Anti-Stokes-Anteile sich unter einem größeren Emissionswinkel ausbreiten.

4.1.6.1 Der Chirp des Weißlichtkontinuumpulses

Theoretisch ist die Kompression eines spektral breiten Weißlichtkontinuumpulses (WLKP), der aus einem Femtosekunden-Puls durch nichtlineare Prozesse entsteht, zum Transformlimit möglich, indem die Zeitabhängigkeit der Phase kompensiert wird. Spektral breite Pulse mit einer Pulsdauer von 6 fs, die aus einem WLKP erzeugt werden, können jedoch nur mit aufwendiger Phasen-Kompensation dritter Ordnung durch eine Kombination von Prismenpaar- und Gitterpaar-Pulskompressoren erhalten werden [128, 130]. Der WLKP im Experiment besitzt einen positiven Chirp von Werten zwischen 1,5 ps und 2,5 ps bezogen auf den Spektralbereich zwischen 400 nm und 800 nm. Der Chirp entsteht aufgrund von Selbstphasenmodulation (SPM) bei der WLKP-Erzeugung und Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GGD) der optischen Komponenten. Der Chirp aufgrund der GGD kann auf die Materialdispersion nach Gl. 4.10 zurückgeführt werden

$$v_{gr}(\lambda) = c \left[n - \lambda_0 \left(\frac{\partial n}{\partial \lambda} \right)_{\lambda_0} \right]^{-1}. \quad (4.10)$$

In Gl. 4.10 bezeichnet $v_{gr}(\lambda)$ die Wellenlängen-abhängige Gruppengeschwindigkeit der spektralen Komponenten des WLKP, die zur zeitlichen Verlängerung des Pulses führt. Der Chirp aufgrund der SPM lässt sich mathematisch einfach durch Kombination der Gln. 4.1 und 4.9 beschreiben. Für ein Medium mit dem nichtlinearen Brechungsindex n_2 und der Länge z ergibt sich

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0 n_2}{c} z \frac{\partial I(t)}{\partial t}. \quad (4.11)$$

Der WLKP-Chirp durch SPM ist genauso wie der WLKP-Chirp durch GGD positiv. Allerdings ist der WLKP-SPM-Chirp nicht monoton und eindeutig in der Zeitdomäne, sondern folgt nach Gl. 4.11 der Zeitableitung der Intensität (s. Abb. 4.13). Die Dauer des WLKP-Chirps aufgrund von SPM liegt im

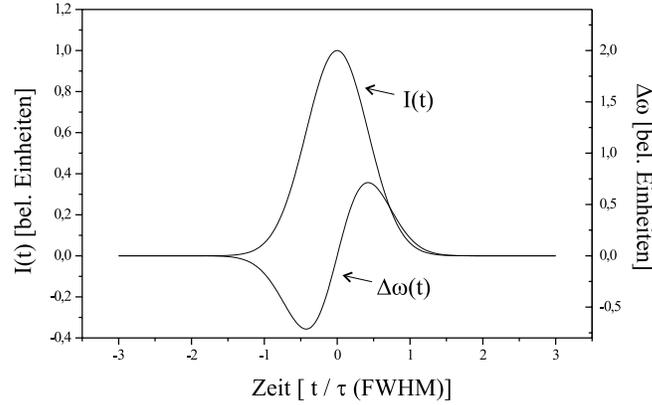


Abbildung 4.13: Darstellung des Chirps $\Delta\omega(t)$ eines durch SPM spektral verbreiterten Pulses, wie er durch den eingezeichneten Intensitätsverlauf $I(t)$ eines Gaußschen Pulses in der Näherung der langsam veränderlichen Amplitude entsteht.

Bereich der Ausgangspulsdauer und ist gegenüber dem WLKP-Chirp aufgrund von GGD im Experiment vernachlässigbar. Die GGD dominiert den Chirp eines Femtosekunden-Pulses für den Fall, dass die Länge des durchlaufenen dispersiven Mediums l größer als die Dispersionslänge L_d ist (s. Kap. 4.2.2.1). Die Näherung eines linear dispersiven Mediums lässt sich nur für Transform-limitierte Pulse bis zu einer Dauer von etwa 30 fs anwenden, da ansonsten die Dispersionsterme höherer Ordnung einen nicht vernachlässigbaren Einfluss besitzen. Ein WLKP-Puls im Spektralbereich zwischen 400 nm und 800 nm verdoppelt seine Ausgangspulsdauer $\tau_0 = 100$ fs nach einer Wegstrecke von $750 \mu\text{m}$ in D_2O . Dazu addiert sich im Experiment die GGD des Quarzglases der Küvettenwand. In Tab. 4.3 sind die Dispersionsparameter für das gebräuchliche Glas BK7 und Quarzglas SQ1 für verschiedene Wellenlängen aufgelistet. Es ergibt sich eine Laufzeitdifferenz in der 1 mm dicken Quarzglas-Küvettenwand zwischen 400 nm und 800 nm von 157 fs.

Ein Problem ist die zeitliche Korrektur der transienten Absorptionsspektren. Da die spektralen Komponenten des WLKP die transiente Absorption der Probe aufgrund des Chirps zu unterschiedlichen Verzögerungen abfragen, muss zur Auswertung der Messungen die Gleichzeitigkeit wieder her-

Material	λ [nm]	$n(\lambda)$	$n'(\lambda)[\mu m^{-1}]$	$n''(\lambda)[\mu m^{-2}]$
BK7	400	1,5307	-0,13	1,1
	500	1,5213	-0,066	0,396
	620	1,5154	-0,036	0,015
	800	1,5106	-0,020	0,005
	1000	1,5074	-0,014	0,016
SQ1	248	1,5121	-0,72	15
	308	1,4858	-0,27	3,3
	400	1,4701	-0,11	0,86
	500	1,4623	-0,055	0,32
	620	1,4574	-0,030	0,13
	800	1,4533	-0,017	0,04

Table 4.3: Dispersionsparameter (Brechungsindex und Dispersion erster und zweiter Ordnung) für das optische Glas BK7 und Quarz-Glas SQ1.

gestellt werden. Der Chirp kann durch Aufwärtskonversion der unterschiedlichen Abtastpuls-Wellenlängen mit dem Pumpimpuls in einem nichtlinearen Kristall ermittelt werden. Die Verwendung eines Kerr-Schalters erlaubt eine direkte FROG²-Messung des Weißlichtkontinuumpulses [158, 159]. Materialien mit einer hohen Kerr-Nichtlinearität und instantaner zeitlicher Antwort sind allerdings selten. Die Korrelations-Methoden sind jedoch auch fehlerbehaftet, da der gemessene Chirp um die abweichende GGD des Durchflussküvetten-Fensters und des Kristalls bzw. des Kerrmediums im Unterschied zum Lösungsmittel korrigiert werden muss. Dieser systematische Fehler liegt für den Spektralbereich zwischen 400 nm und 800 nm bei 150 fs bis 300 fs. Eine Methode zur Chirp-Korrektur beruht auf der Messung der nicht-resonanten Antwort des Lösungsmittels ohne Änderung des experimentellen Aufbaus im Vergleich zur transienten Absorptionsspektroskopie. Für einen 50 fs-Pumpimpuls wurde eine mögliche Genauigkeit der Zeitkorrektur der transienten Absorptionsspektren von etwa 10 fs bestimmt [122]. In dieser Arbeit erfolgt die Chirp-Korrektur der transienten Absorptionsspektren anhand der gemessenen Transienten. Über nahezu den gesamten Bereich der transienten

²Frequency Resolved Optical Gating: Korrelationsmethode bei der die Zeitabhängigkeit der Frequenz eines Pulses bestimmt wird, also der Chirp vermessen wird.

Absorptionsspektren zeigt sich innerhalb der Kreuzkorrelation von Pump- und Abtastpuls eine transiente Absorption oder ein Ausbleichen der Absorption. Die Antwortzeit der Probe ist durch die Bevölkung des gepumpten Zustandes gegeben und liegt im Zeitbereich < 10 fs. Der optische Dipolübergang wird als Kreuzkorrelation-Methode verwandt. Die Bestimmung des Zeitnullpunktes der Verzögerung in Abhängigkeit der Wellenlänge wird nur durch eine ultraschnelle Relaxation im Zeitbereich der Pulsdauer verfälscht. Die Chirpfunktion ist durch die Auswertung der Anstiegsflanken der Transienten bestimmt. Der Wendepunkt der Transienten-Anstiegsflanke ergibt das Extremum der Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Abtastpuls für den Fall, dass die Relaxationzeit des elektronisch angeregten Zustands länger als die Kreuzkorrelation dauert. Die Überprüfung der gefundenen Zeitnullpunkte in Abhängigkeit der Wellenlänge erfolgt durch Ermittlung einer Anpassungsfunktion. Die GVD entsteht durch Materialdispersion. Die Materialdispersion kann über einen weiten Spektralbereich mit Hilfe der Sellmeier Gleichung beschrieben werden

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{A}{\lambda^2 - B} + C\lambda^2 \quad (4.12)$$

Abb. 4.14 zeigt die Anpassungsfunktion des Sellmeier-Typs für eine transiente Absorptionsmessung. Die verwendete Beziehung für $t(\lambda)$ lautet

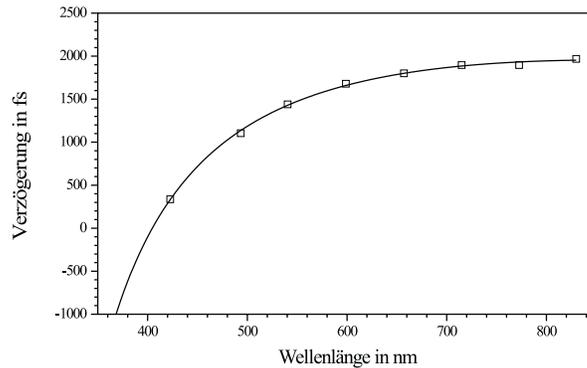


Abbildung 4.14: Anpassung der für eine transiente Absorptionsmessung bestimmten Zeitnullpunkte in Abhängigkeit der Wellenlänge durch eine Sellmeier-Funktion. Der Chirp zwischen 400 nm und 800 nm beträgt 1950 fs.

$$t(\lambda) = P_1 + \frac{P_2}{\lambda^2 - P_3} + P_4\lambda^2 \quad (4.13)$$

Die ermittelten optimalen Parameter sind $P_1 = 2821 \text{ fs}$, $P_2 = -281,4 \text{ fs} \cdot \mu\text{m}^2$, $P_3 = 0,06039 \mu\text{m}^2$ und $P_4 = -611,5 \text{ fs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Die sehr gute Anpassung der ermittelten Zeitnullpunkte zeigt, dass der WLKP-Chirp durch Materialdispersion zustande kommt und keine Artefakte der Probe enthält. Der Chirp des WLKP zwischen 400 nm und 800 nm beträgt 1950 fs.

4.2 OPA-Puls Frequenzverdoppelung

Die Untersuchung der Reaktions- und Relaxationskinetik für die Ringschlussreaktion der BMFTP-Derivate muß in Abhängigkeit vom jeweiligen Derivat durch Anregung mit einem Pumpimpuls im Spektralbereich zwischen 250 nm und 400 nm erfolgen. Eine Frequenzverdopplung der Optisch Parametrisch erzeugten Pulse wird dafür eingesetzt. Eine für die transiente Absorptionsspektroskopie hinreichende Pulsenergie steht im spektralen Kernbereich des OPA-Durchstimmintervals zwischen 520 nm und 640 nm zur Verfügung. Die Pulse können in den Spektralbereich 260 nm bis 320 nm Frequenzverdoppelt werden.

4.2.1 Erzeugung der zweiten Harmonischen

Die Erzeugung der zweiten Harmonischen elektromagnetischer Wellen ist das Resultat nichtlinearer Wellenausbreitung. Die Wellenausbreitung wird durch zwei gekoppelte Differenzialgleichungen für die Amplitude des elektrischen Feldes der Fundamental \hat{E}_ω und der zweite Harmonischen $\hat{E}_{2\omega}$ beschrieben [160, 161, 164, 165]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{E}_{2\omega}}{\partial z} &= \frac{i2\omega}{2n_{2\omega}c} \left[\frac{1}{2} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \hat{E}_\omega^2 \right] \exp(i\Delta kz) \\ \frac{\partial \hat{E}_\omega}{\partial z} &= \frac{i\omega}{2n_{2\omega}c} \left[\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \hat{E}_\omega^* \hat{E}_{2\omega} \right] \exp(i\Delta kz). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Die Kenngrößen der Frequenzverdopplung sind die Suszeptibilität zweiter Ordnung des Mediums $\chi^{(2)}$ und die Phasenanpassung Δk zwischen Fundamentaler und zweiter Harmonischer. Bei geringer Schwächung der Intensität der Fundamental I_ω ergibt sich für die Intensität der zweiten Harmonischen $I_{2\omega}$ in Abhängigkeit von der Ausbreitungslänge l im nichtlinearen Medium

die Beziehung

$$I_{2\omega}(l) = \frac{(2\omega)^2}{8\epsilon_0 c^3} \frac{|\chi^2(-2\omega; \omega, \omega)|}{n_\omega^2 n_{2\omega}} I_\omega^2 l^2 \operatorname{sinc}^2\left(\frac{\Delta k l}{2}\right) \quad (4.15)$$

Im phasenangepassten Fall der Gl. 4.15 mit $\Delta k = 0$ ist $I_{2\omega}(l)$ maximal und steigt für kleine Argumente der sinc-Funktion proportional zu l^2 . Falls die Schwächung der Intensität der Fundamentalen nicht vernachlässigt werden kann, erhält man als Lösung der Gln. 4.14

$$\begin{aligned} I_{2\omega}(l) &= I_\omega(0) \tanh^2(Gl) \\ I_\omega(l) &= I_\omega(0) \operatorname{sech}^2(Gl) \\ \text{mit } G &= \frac{\omega^2}{2\epsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|}{n^3} I_\omega(0) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Die Gln. 4.16 zeigen die Sättigung der Intensität der zweiten Harmonischen durch die Schwächung der Intensität der Fundamentalen während der Frequenzkonversion. Die Beschreibung gilt für exakte Phasenanpassung $\Delta k = 0$ und monochromatische Wellen. Die Beschränkungen, die sich für zeitlich kurze und deshalb spektral breite Pulse ergeben, werden im Folgenden beschrieben.

4.2.1.1 Femtosekunden-Pulse

Im Unterschied zu monochromatischen Wellen muss die Pulsausbreitung in einem Medium durch Phasen- und Gruppengeschwindigkeit beschrieben werden. Die hauptsächliche Beschränkung der Konversion für die Frequenzverdopplung von Femtosekunden-Pulsen liegt in der Gruppengeschwindigkeitsdispersion. In Tab. 4.4 sind die reziproken Gruppengeschwindigkeitsdifferenzen nach Gl. 4.17 für einige Fundamental-Wellenlängen und die Phasenanpassungswinkel θ zusammengestellt. Für einen 800 nm Fundamental-Puls und einen 400 nm zweiten Harmonischen-Puls liegt die reziproke Gruppengeschwindigkeitsdifferenz (s. Tab. 4.4) bei $0,190 \text{ fs} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, während sie für einen 570 nm Fundamental-Puls und einen 285 nm zweiten Harmonischen-Puls bereits $0,480 \text{ fs} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ beträgt.

$$\frac{1}{\Delta v_{gr}} = \frac{1}{v_{gr,\lambda_2}} - \frac{1}{v_{gr,\lambda_1}} = \frac{1}{c} \left(n_{\lambda_2} - \lambda_2 \frac{\partial n_2}{\partial \lambda_2} - n_{\lambda_1} - \lambda_1 \frac{\partial n_1}{\partial \lambda_1} \right) \quad (4.17)$$

λ [nm]	θ [°]	Δv_{gr}^{-1} [fs · mm ⁻¹]
500	52	680
570	44	480
620	40	365
800	30	190

Tabelle 4.4: Phasenangepassungswinkel θ und reziproke Gruppengeschwindigkeitsdifferenz nach Gl. 4.17 für einen BBO-Kristall in Abhängigkeit von der Fundamental-Wellenlänge.

Die Divergenzlänge l_w (Englisch für Walk-Off Length) zwischen dem Fundamental-Puls und dem zweiten Harmonischen-Puls ergibt sich aus der Gruppengeschwindigkeitsdifferenz Δv_{gr} .

$$l_w = \tau_1 \Delta v_{gr} \quad (4.18)$$

Damit ergibt sich für einen 100 fs langen 800 nm-Fundamentalpuls eine obere Beschränkung der Wechselwirkungslänge im frequenzverdoppelnden Kristall auf 500 μm . Diese maximale Wechselwirkungslänge liegt für einen 570 nm Fundamentalpuls gleicher Dauer bereits bei 200 μm . Aus diesem Grund muß zur Frequenzverdopplung der OPA-Pulse im Wellenlängenbereich zwischen 520 nm und 620 nm ein BBO-Kristall mit einer geringen Dicke von 200 μm benutzt werden. Mit einem Kristallschnittwinkel von $\theta = 44^\circ$ ist der BBO-Kristall für die phasenangepasste Typ-I-Frequenzverdopplung bei einer Wellenlänge von 560 nm und senkrechten Einfall des Fundamental-Pulses optimiert. Rotation der Kristallachse um einen Winkel von $\pm 6^\circ$ erlaubt die Phasenangepassung über einen Wellenlängenbereich zwischen 520 nm und 620 nm. Die Konversionseffizienz erreicht für eine Kristalllänge von 200 μm annähernd Sättigung und liegt zwischen 20 % und 30 % [121]. Der Aufbau für die Messung der transienten Absorption mit Anregung im Wellenlängenbereich zwischen 260 nm und 310 nm ist in Abb. 4.15 dargestellt. Die sichtbaren OPA-Pulse werden mit einem Achromaten der Brennweite 50 mm in den BBO-Kristall fokussiert. Die Kristallposition und der Kristallwinkel werden auf eine maximale Konversion einjustiert. Zur Erhaltung der Pulsqualität darf die Intensitätsschwelle zur Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation im BBO-Kristall nicht überschritten werden. Die Prismenpaar-komprimierten OPA-Pulse liefern eine um etwa den Faktor zwei höhere Konversion (vgl.

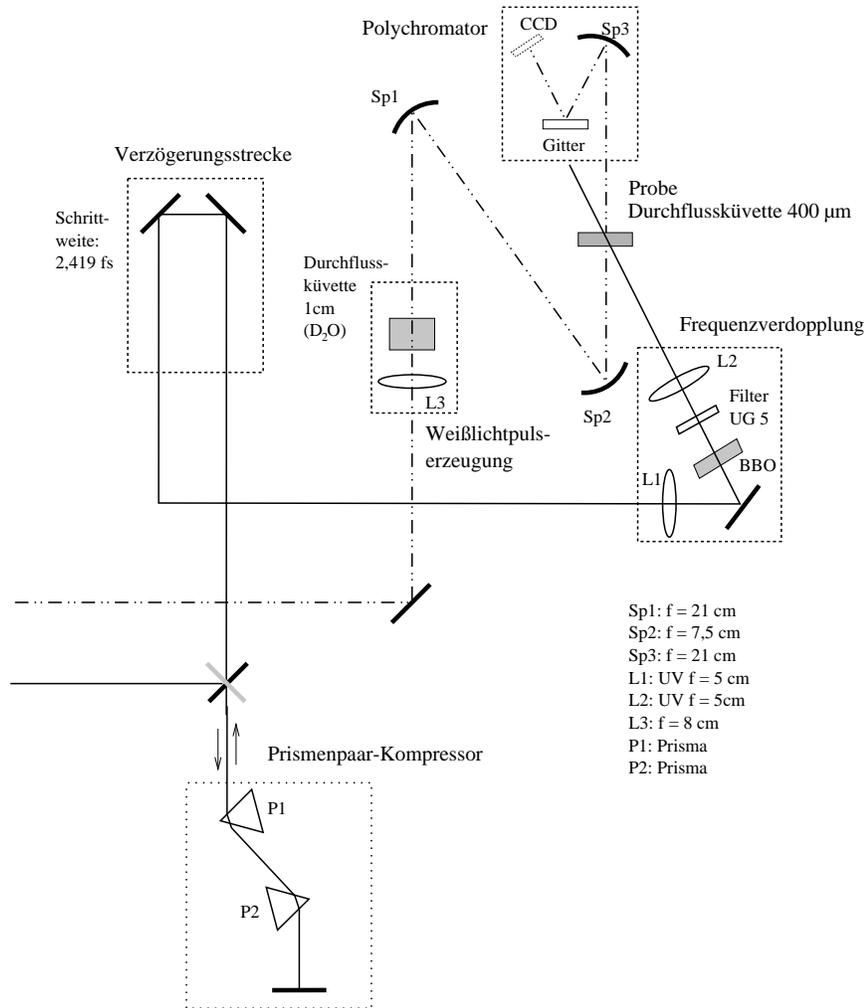


Abbildung 4.15: Aufbau für die transiente Absorptionsmessung mit Frequenzverdopplung und Prismenpaar-Kompression der sichtbaren OPA-Pulse. Die Messung der TA kann mit Pumpimpulsen im Wellenlängenbereich zwischen 260 nm und 310 nm erfolgen. Ohne Frequenzverdopplung sind Pumpimpulse im Wellenlängenintervall zwischen 470 nm und 720 nm durchstimmbare.

Gl. 4.16). Der Frequenz-verdoppelte Puls wird mit einem Achromaten der Brennweite 50 mm rekollimiert und auf die Probe fokussiert.

4.2.2 Die Zeitaufösung des Experimentes

Die Zeitaufösung des Experimentes wird durch mehrere Faktoren bestimmt. Die Pulsdauer von Pump- und WLK-Abtastpuls bilden eine Kreuzkorrela-

tionfunktion \mathcal{G} , die mit dem Signal S der Probe gefaltet wird und damit das gemessene Signal \mathcal{S} ergibt. Das Signal erscheint in Form eines Zeitintegrals mit der Kreuzkorrelation gefaltet

$$\mathcal{S}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}(t - \tau)S(t)dt. \quad (4.19)$$

Für den Fall, dass die Kreuzkorrelationsbreite die Dynamik des Signals nicht deutlich unterschreitet (Näherung einer Delta-förmigen Kreuzkorrelation), ist eine Entfaltung des Signals \mathcal{S} zur Ermittlung der interessierenden Größe $S(t)$ notwendig.

4.2.2.1 Pulsausbreitung in einem Medium mit linearer Dispersion

Die Pulsdauer nimmt durch den Einfluss linear dispersiver optischer Elemente in der Regel zu. Der entscheidende Einfluss auf die Pulsdauer in einem Medium mit linearer Dispersion wird durch die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten der spektralen Anteile eines Laserpulses verursacht (Gruppengeschwindigkeitsdispersion: GVD). Der Effekt der zeitlichen Pulsverbreiterung wächst mit der spektralen Breite des Laserpulses. Für Transformlimitierte Pulse verhalten sich Pulsdauer und spektrale Breite reziprok zueinander. Der Einfluss der Dispersion auf die Pulsdauer nimmt daher für kürzere Pulse zu. Die Zunahme der Pulsdauer τ durch die lineare Dispersion des Mediums kann durch den Dispersionsparameter $\frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2}$ und die Pulsdauer im Transformlimit τ_0 ausgedrückt werden.

$$\tau = \tau_0 \sqrt{1 + \frac{L}{L_d}} \quad \text{mit} \quad L_d = \frac{\tau_0^2}{2 \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2}}. \quad (4.20)$$

Man definiert eine für ein Material charakteristische Dispersionslänge L_d . Nachdem ein Transform-limitierter Laserpuls der Dauer τ_0 die Dispersionslänge durchlaufen hat, hat sich die Pulsdauer um einen Faktor $\sqrt{2}$ erhöht. Der Laserpuls besitzt bei gleicher spektraler Breite einen linearen Chirp mit positivem Vorzeichen. Die roten Anteile des Pulsspektrums laufen den blauen Anteilen des Pulsspektrums voraus. Für Quarzglas und eine Wellenlänge von 248 nm beträgt L_d 1,2 cm bei einem Transform-limitierten 100 fs-Puls. Dagegen ist die Dispersionslänge für die Wellenlänge 620 nm in der Glassorte BK7 um einen Faktor 10 mit ($L_d = 12,4 \text{ cm}$) größer³.

³Die Werte für $\frac{\partial^2 n}{\partial \lambda^2}$ entnimmt man Tab. 4.3 und berechnet damit $\frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial \lambda^2}$.

4.2.2.2 Überlappungsgeometrie und Zeitauflösung

Die Strahlgeometrie besitzt in einem transienten Absorptionsexperiment einen limitierenden Einfluss auf die Zeitauflösung. In Abb. 4.16 ist der Überlappungsbereich für einen Winkel α zwischen Pump- und Abtastpuls gezeichnet. In dem Fall der nicht-kollinearen Geometrie gibt es einen geometrischen

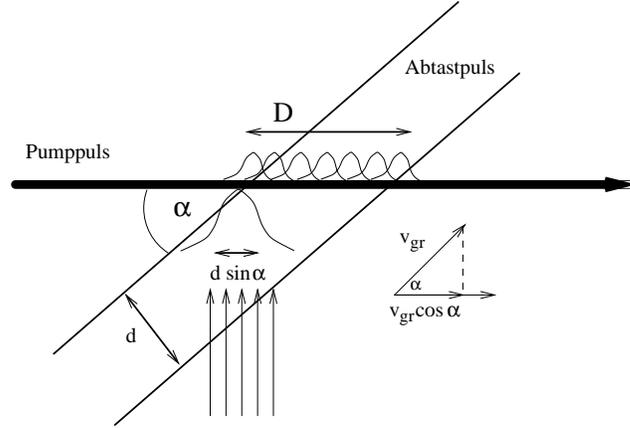


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der Überlappungsgeometrie zur Erklärung des Einflusses auf die Zeitauflösung. Die Projektion des Abtastpuls-Profiles auf die Ausbreitungsrichtung des Pumpimpulses und die Komponente der Abtastpuls-Gruppengeschwindigkeit in Richtung der Pumpimpuls-Gruppengeschwindigkeit sind eingezeichnet.

limitierenden Effekt und einen Gruppengeschwindigkeits-limitierenden Effekt. D ist die Dicke der Probenschicht senkrecht zum Pumpimpuls, und d ist der Durchmesser des Abtastpulses. Der Abtastpuls ist im Überlappungsbereich auf den Gaußschen Strahldurchmesser d fokussiert. In Abhängigkeit des Winkels zwischen Pump- und Abtastpuls α ergibt sich für die Breite der Projektion auf die Pumpimpulsrichtung $d' = d \cdot \sin \alpha$ (s. Abb. 4.16). Das durch die Projektion abgedeckte Zeitintervall in Anteilen der Pumpimpulsdauer τ_P lässt sich berechnen

$$\frac{\Delta t}{\tau_P} = \frac{d}{v_{gr} \cdot \tau_P} \cdot \sin \alpha. \quad (4.21)$$

Für die Differenz der Gruppengeschwindigkeiten von Pump- und Abtastpuls und die daraus resultierende Erhöhung der Zeitauflösung ergibt sich

$$\frac{\Delta t}{\tau_P} = \frac{C}{v_{gr} \cdot \tau_P} \cdot \frac{1 - \cos \alpha}{\cos \alpha} \quad \text{mit} \quad C = \min \left(\frac{d}{\sin \alpha}, D \right) \quad (4.22)$$

Die exakte Lösung durch räumliche und zeitliche Integration der Pump- und Abtastpuls-Geometrie für die zeitliche Verbreiterung des Signals findet man in [161]. Für einen Winkel zwischen Pump- und Abtastpuls von 10° und ein Verhältnis zwischen Abtastpulsbreite und Pumpulsbreite $\frac{d}{v_{gr} \cdot \tau_P} = 10$ findet man einen Wert von $\frac{\Delta t}{\tau_P} \approx 2$. Der Abtastpuls muss dazu auf einen Querschnitt von $300 \mu\text{m}$ fokussiert werden, wenn der Pumpuls eine Halbwertsbreite von 150 fs besitzt. Für einen Abtastpulsquerschnitt von $100 \mu\text{m}$, also $\frac{d}{v_{gr} \cdot \tau_P} = 3,3$, ergibt sich eine Vergrößerung der zeitlichen Auflösung um einen Faktor $\frac{\Delta t}{\tau_P} \approx 1,1$. Im Allgemeinen verringert sich durch eine nicht-kollineare Pump-Abtastpuls-Geometrie die zeitliche Auflösung im Experiment um einen Faktor zwischen $1,1$ und 2 . Entscheidend für die Zeitauflösung des transienten Absorptionsexperimentes ist der WLKP-Querschnitt.

4.2.2.3 Bestimmung der Zeitauflösung

Die experimentelle Bestimmung der resultierenden Zeitauflösung für die transiente Absorptionsspektroskopie erfolgt aus der Korrelation des Pumpulses mit dem Weißlichtkontinuum-Abtastpuls unter experimentellen Bedingungen. Es ergibt sich eine Instrumentenfunktion für die transienten Absorptionsmessungen. Die limitierenden Effekte der Zeitauflösung sind enthalten: der Einfluss der Pump-Abtastpuls-Geometrie, der linearen Dispersion der optischen Komponenten und der Gruppengeschwindigkeitsdispersion in der Küvettenwand und dem Lösungsmittel (hier Dichlormethan) für eine $400 \mu\text{m}$ Küvette). Die Ergebnisse sind zunächst für einen Pumpuls von 600 nm in Abb. 4.17 dargestellt. Es wurde die Korrelation mit der 426 nm und 591 nm Weißlichtpulskomponente ausgewertet. Es ergibt sich eine Zeitauflösung von 359 fs und 261 fs . Die geringere Zeitauflösung für die 426 nm -Weißlichtpulskomponente ergibt sich durch den stärkeren GGD-Einfluss auf Pump-Abtastpuls-Kombinationen mit einem größeren Unterschied in der Wellenlänge. Die Instrumentenfunktion der zweiten Harmonischen bei 275 nm des komprimierten OPA-Pulses ist in Abb. 4.18 dargestellt. Es ergibt sich eine Zeitauflösung des transienten Absorptionsexperimentes von 532 fs bei einer 485 nm WLKP-Komponente und von 449 fs bei einer 661 nm WLKP-Komponente. Der Vergleich mit einer nicht abgebildeten Auswertung der Zeitauflösung für die Frequenzverdoppelten nicht-komprimierten OPA-Pulse ergibt eine Verbesserung der Zeitauflösung um einen Faktor $1,33$ entsprechend der Reduktion

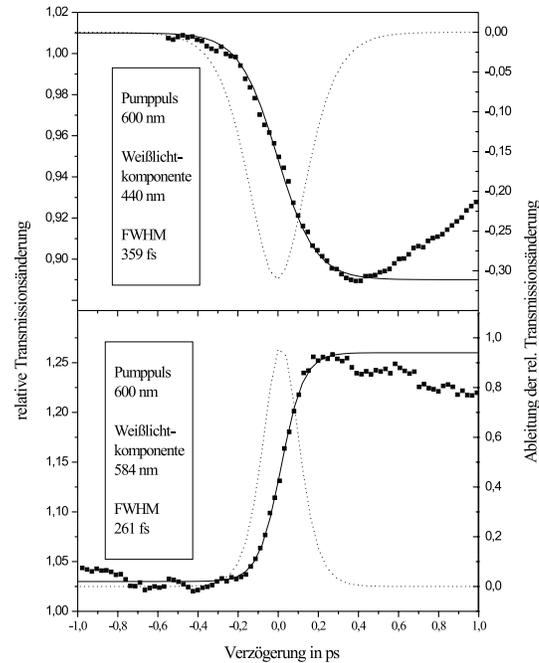


Abbildung 4.17: Instrumentenfunktion der transienten Absorptionsmessung (gestrichelte Linie) für einen 600 nm Pumpuls und eine 426 nm/ 591 nm WLKP-Komponente, die aus der Ableitung der relativen Transmissionsänderung (durchgezogene Linie) ermittelt wird.

der Pumpulsdauer.

4.3 Das Femtosekunden-auflösende transiente Absorptionsexperiment

Der Aufbau zur Messung der transienten Absorptionsspektren ist in Abb. 4.15 dargestellt. Der OPA-Pumpuls wird bei einem Teil der Experimente im Prismenpaar-Kompressor komprimiert. Zur Untersuchung der Ringschlussreaktion werden die OPA-Pulse (komprimiert oder unkomprimiert) Frequenzverdoppelt. Die Reaktionsdynamik der Ringöffnung wird mit den nicht Frequenzverdoppelten OPA-Pulsen gemessen. Für diesen Aufbau entfällt die Frequenzverdopplung in Abb. 4.15. Zusätzlich steht als Pumpuls zwischen 390 nm und 410 nm der Frequenzverdoppelte CPA-Ti-Saphir-Puls zur Verfügung. Die photoinduzierten Transmissionsänderungen werden mit einem

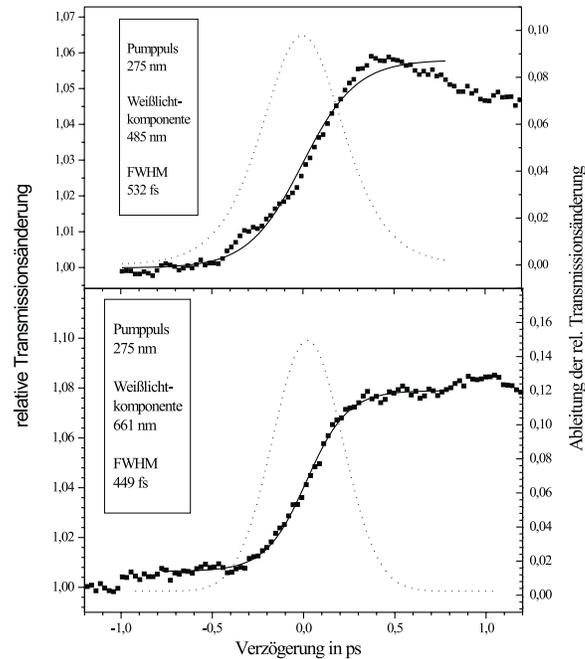


Abbildung 4.18: Instrumentenfunktion der transienten Absorptionsmessung (gestrichelte Linie) für einen 275 nm Pumpimpuls und eine 485 nm/ 661 nm WLKP-Komponente, die aus der Ableitung der relativen Transmissionsänderung (durchgezogene Linie) ermittelt wird.

Weißlichtkontinuum-Abtastpuls abgefragt. Das statistische WLKP-Rauschen ergibt ohne ausreichende Mittelung ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis der transienten Absorptionsspektren. Die CPA-Verstärkungstechnik ermöglicht bei einer Puls-Repetitionsrate von 1 kHz die Mittelung von 8000 bis 32000 Einzelmessungen pro Verzögerungsschritt. Dadurch kann ein Signal-Rausch-Verhältnis von bis zu 1:100 erreicht werden. Der Pumpimpuls wird in der Messung mit einer Chopper-Scheibe (Stanford Research Systems, Model SR 540) bei einer Frequenz von 6 Hz moduliert. Die spektrale WLKP-Intensität mit Pumpimpuls-Anregung I_P und die WLKP-Intensität ohne Pumpimpuls-Anregung I_0 wird mit dieser Modulationsfrequenz in einer Einzelmessung über etwa 80 Einzelpulse gemittelt gemessen. In Abhängigkeit vom Signal-Rausch-Verhältnis ist eine weitere Mittelung über 100 bis 400 dieser Einzelmessungen notwendig, so dass das Mittelungsverfahren insgesamt zwischen 8000 und 32000 Einzelanregungen umfasst. Es ergibt sich eine Messdauer zwischen 2 und 8 Stunden für eine transiente Absorptionsmessung. Die detektierbare Trans-

missionsänderung liegt zwischen 0,05 und 0,5 Prozent. Die Messunsicherheit der Transmissionsänderung nimmt über den gesamten Wellenlängenbereich von 400 nm nach 800 nm hin zu. Die Pulsenergie des OPA-Pumpimpulses wurde mit einem kalibrierten Leistungsmessgerät (Coherent, LaserMate Q) bestimmt und liegt zwischen 5 und 35 μJ . Die Verzögerungszeit zwischen Pump- und Abtastpuls ist Computer-gesteuert mit einer Schrittmotor-Verzögerungsstrecke (TLMS 110-125 ST, Spindler & Hoyer) durchfahrbar. Die minimale Zeitaufösung des Schrittmotors mit Untersetzung (Getriebe der Firma Faulheimer im Verhältnis 1:13,7959) liegt bei 2,419 fs. Die Detektion des WLK-Abtastpulses erfolgt polychromatisch mit einer CCD-Kamera der Dimension 1024 mal 256 Pixel (Oriel Instaspec IV). Das WLKP-Spektrum wird über ein 400 Strich/mm-Gitter zerlegt. Ein Aluminium-Monochromatorspiegel ($f=21\text{ cm}$) leuchtet das Gitter aus und ein 10 cm Achromat bildet das Spektrum auf die CCD-Matrix ab. Das Auflösungsvermögen liegt im Experiment bei etwa einem Nanometer. Die transienten Absorptionsmessungen werden in einer Durchflussküvette mit einer Schichtdicke von 400 μm aufgenommen. Der Fluss in der Küvette beträgt etwa 2 ml/s, so dass nach jeder Einzelmessung das Anregungsvolumen erneuert wird. Das Anregungsvolumen wird durch den Pumpimpulsquerschnitt innerhalb der Durchflussküvette gebildet. Der Pumpimpuls wird im Sichtbaren nach der Verzögerungsstrecke mit einem $f = 10\text{ cm}$ Achromaten auf die Probe fokussiert, während der Frequenz-verdoppelte Pumpimpuls mit einer $f = 5\text{ cm}$ Quarzglas-Linse fokussiert wird. Der minimale Pulsquerschnitt hängt von der räumlichen Pumpimpulsqualität ab. Der minimale Pulsquerschnitt wurde zwischen 80 μm und 310 μm bestimmt. Der WLK-Abtastpuls wird zur Minimierung seines Chirps über sphärische Spiegel zur Überlappung mit dem Pumpimpuls fokussiert. Der divergente WLKP wird zunächst mit Sp1 (s. Abb. 4.15) parallel gemacht und schließlich mit Sp2 auf die Probe fokussiert. Es ergibt sich im Experiment ein Winkel zwischen Pump- und Abtastpuls von etwa 8° .

Kapitel 5

Transiente

Absorptionspektroskopie der BMTFP-Derivate

5.1 Kinetische Reaktionsmodelle

5.1.1 Ein sequentielles kinetisches Modell für die Reaktion der BMTFP-Derivate

Auf der Grundlage der Berechnung der Potenzialenergiehyperlinie entlang der gewählten Reaktionskoordinate wird ein kinetisches Modell entwickelt. Die für das Modell relevanten Zustände sind in Abb. 5.5 eingezeichnet. Der Pumpimpuls erzeugt eine Besetzung des Zustands C^* auf einer Potenzialenergiehyperfläche im elektronisch angeregten Zustand. Aus dem anfänglich erzeugten Zustand C^* erfolgt die Relaxation zurück in den S_0 -Zustand durch photophysikalische Prozesse mit der Rate k_{ICF/C^*} . Es tragen die Raten der Innere Konversion k_{IC} und der Fluoreszenz k_F zur Relaxation in den S_0 -Zustand bei. Der Intersystem-Übergang k_{ISC} bevölkert den langlebigen Triplett-Zustand des Photoeduktes. Der metastabile Übergangszustand P^* im Minimum der S_1 -Potenzialenergiehyperfläche wird durch strukturelle Relaxation mit der Rate k_{ST} aus dem Zustand C^* besetzt. Die Entvölkerung des C^* -Zustands erfolgt durch photophysikalische Prozesse und strukturelle

Relaxation mit der resultierenden Rate k_{C^*} :

$$k_{C^*} = k_{ICF/C^*} + k_{ISC/C^*} + k_{ST} + k_{R/C^*} \quad \text{mit} \quad k_{ICF/C^*} = k_{F/C^*} + k_{IC/C^*} \quad (5.1)$$

Die Photoreaktion kann aus dem anfangs präparierten Zustand C^* durch strukturelle Relaxation in die Geometrie der konischen Durchdringung mit der Rate k_{C^*} erfolgen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die strukturelle Relaxation in einen metastabilen Übergangszustand P^* der dominante Relaxationsprozess des Zustands C^* ist. Der metastabile Übergangszustand P^* ist der dominante Ausgangspunkt der photochromen Reaktion, die mit der Rate k_{R/P^*} erfolgt. Die photophysikalischen Konkurrenzprozesse zur Reaktion sind wiederum die Innere Konversion, die Fluoreszenz und der Intersystem-Übergang. Die Innere Konversion und die Fluoreszenz führen zur Rückkehr in den S_0 -Zustand des Photoedukt (PE). Der Intersystem-Übergang bevölkert das langlebige Triplett-Niveau T. Die photochemische Reaktion erfolgt in den S_0 -Zustand des Photoproduktes (PP) mit der Rate k_R . Die Entvölkerung des P^* -Zustands erfolgt mit der Rate k_{P^*} :

$$k_{P^*} = k_{ICF/P^*} + k_{ISC/P^*} + k_{R/P^*} \quad \text{mit} \quad k_{ICF/P^*} = k_{F/P^*} + k_{IC/P^*} \quad (5.2)$$

Das einfache Modell (schematisch in Abb. 5.1) zur Beschreibung der Relaxations- und Reaktionsdynamik umfasst die bereits aufgezählten fünf wesentlichen Zustände. Neben dem durch den Pumpimpuls präparierten Zustand C^* und dem strukturell relaxierten Zustand P^* sind dies der Grundzustand des Photoedukt (PE: entweder die offene oder die geschlossene Form), der Grundzustand des Photoproduktes (PP: entweder die offene oder geschlossene Form) und der Triplett-Zustand des Photoedukt T. Man kann die Zeitentwicklung der in dem Modell relevanten Zustände durch lineare gekoppelte Differenzialgleichungen beschreiben.

$$\begin{aligned} \frac{d[C^*(t)]}{dt} &= -k_{C^*}[C^*(t)] \\ \frac{d[P^*(t)]}{dt} &= -k_{P^*}[P^*(t)] + k_{ST}[C^*(t)] \\ \frac{d[T(t)]}{dt} &= -k_T[T(t)] + k_{ISC/C^*}[C^*(t)] + k_{ISC/P^*}[P^*(t)] \\ \frac{d[PE(t)]}{dt} &= k_{ICF/C^*}[C^*(t)] + k_{ICF/P^*}[P^*(t)] + k_T[T(t)] \\ \frac{d[PP(t)]}{dt} &= k_{R/P^*}[P^*(t)] + k_{R/C^*}[C^*(t)] \end{aligned} \quad (5.3)$$

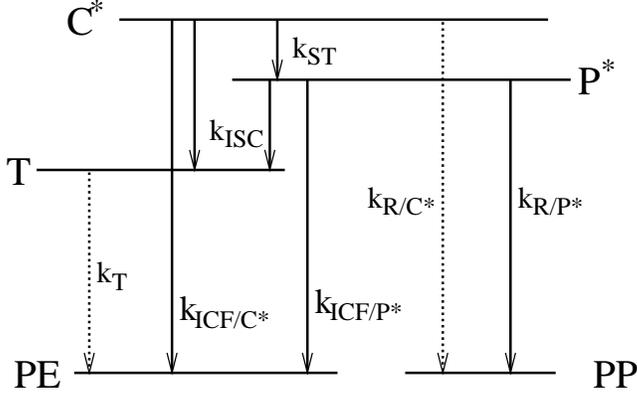


Abbildung 5.1: Niveau-Darstellung der im kinetischen Modell relevanten Zustände: das Photoedukt PE, das Photoprodukt PP, der präparierte Zustand C^* , der metastabile Übergangszustand P^* und der Triplett-Zustand des Photoeduktes. Die Relaxationsraten und Reaktionsraten k_i der Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen sind eingezeichnet.

Die Rate k_T setzt sich aus der Rate der Phosphoreszenz und des Inter-System Crossing zusammen ($k_T = k_{Phos} + k_{ISC}(T \rightarrow S_0)$) und ist um mehrere Größenordnungen kleiner als die übrigen Raten in den Gln. 5.3. Für die Lösung des Differentialgleichungssystems sind für die Populationen $T(t)$ und $PE(t)$ zur Untersuchung des Zeitverhaltens < 1 ns nur die hervorgehobenen Terme relevant. Die Population des präparierten Zustands C^* kann unter der Annahme einer Delta-förmigen Anregung durch den Pumpimpuls aus der ersten Differentialgleichung der Gln. 5.3 bestimmt werden:

$$[C^*(t)] = [C_0^*] \cdot \exp(-k_{C^*}t). \quad (5.4)$$

Wird die Lösung aus Gl. 5.4 in die zweite Gln. in 5.3 eingesetzt, so führt dies zur Gl. 5.5

$$\frac{d[P^*(t)]}{dt} = -k_{P^*}[P^*(t)] + k_{ST}[C_0^*] \cdot \exp(-k_{C^*}t). \quad (5.5)$$

Diese Differentialgleichung hat unter der Randbedingung $[P^*(t=0)] = 0$ die Lösung

$$[P^*(t)] = [C_0^*] \frac{k_{ST}}{k_{C^*} - k_{P^*}} \cdot [\exp(-k_{P^*}t) - \exp(-k_{C^*}t)]. \quad (5.6)$$

Für die Besetzung des Photoedukt-Grundzustands erhält man

$$[PE(t)] = [PE(0)] + [C_0^*] \left(\left(k_{ICF/C^*} - \frac{k_{ST} \cdot k_{ICF/P^*}}{k_{C^*} - k_{P^*}} \right) \cdot \frac{1 - \exp(-k_{C^*}t)}{k_{C^*}} \right)$$

$$+ \frac{k_{ST} \cdot k_{ICF/P^*}}{k_{C^*} - k_{P^*}} \cdot \frac{1 - \exp(-k_{P^*}t)}{k_{P^*}} \quad (5.7)$$

und für die Besetzung des Photoprodukt-Zustands ergibt sich

$$\begin{aligned} [PP(t)] &= [C_0^*] \frac{k_{ST}}{k_{C^*} - k_{P^*}} \cdot \left[\frac{k_{R/P^*}}{k_{P^*}} - \frac{k_{R/P^*}}{k_{C^*}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{k_{R/P^*}}{k_{P^*}} \exp(-k_{P^*}t) + \frac{k_{R/P^*}}{k_{C^*}} \exp(-k_{C^*}t) \right] \\ &\quad + [C_0^*] \cdot \frac{k_{R/C^*}}{k_{C^*}} [1 - \exp(-k_{C^*}t)]. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Das Anklingen der Triplett-Absorption nach Gl. 5.3 verhält sich, abgesehen von den Amplituden, zeitlich identisch zur Wiederbesetzung des Photoedukt-Grundzustands.

$$\begin{aligned} [T(t)] &= [C_0^*] \left(\left(k_{ISC/C^*} - \frac{k_{ST} \cdot k_{ISC/P^*}}{k_{C^*} - k_{P^*}} \right) \cdot \frac{1 - \exp(-k_{C^*}t)}{k_{C^*}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{k_{ST} \cdot k_{ISC/P^*}}{k_{C^*} - k_{P^*}} \cdot \frac{1 - \exp(-k_{P^*}t)}{k_{P^*}} \right). \end{aligned} \quad (5.9)$$

Die Lösungsfunktionen der Gln. 5.7 und 5.9 stellen eine Näherung zur Auswertung der transienten Absorptionsmessungen dar. Sie sind gültig für Verzögerungszeiten, die um mindestens eine Größenordnung kleiner als die Phosphoreszenz-Lebensdauer ist. Die Quantenausbeute der Reaktion ergibt sich aus der Zeitentwicklung für das Photoprodukt $[PP(t)]$

$$\Phi_R = \frac{k_{R/C^*}}{k_{C^*}} + \frac{k_{ST}k_{R/P^*}}{k_{C^*}k_{P^*}}. \quad (5.10)$$

Die Reaktionsquantenausbeute Φ_R zerfällt in zwei Teile: der erste Anteil der Reaktion erfolgt aus dem präparierten Zustand C^* heraus und der zweite Anteil erfolgt aus dem strukturell relaxierten Zustand P^* . Der Beitrag zur Reaktionsquantenausbeute aus dem präparierten Zustand C^* ist aufgrund der schnellen strukturellen Relaxation in den metastabilen Zustand P^* gering und kann für die Mehrzahl der untersuchten Photoreaktionen ausgeschlossen werden¹. Aus Gründen der Vollständigkeit wird die Möglichkeit des direkten Reaktionswegs aus dem präparierten Zustand im Modell berücksichtigt (vgl. Abb. 5.1). Zur Interpretation der transienten Absorptionsspektren

¹Für die Ringöffnungsreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat wird dieser Reaktionsweg in Kap. 5.3 diskutiert.

sind neben der transienten Besetzungsdichte die spektralen Absorptionseigenschaften der bevölkerten Zustände entscheidend. Die im Modell relevanten Zustände können einem Absorptionsspektrum in Form eines molaren Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\lambda)$ zugewiesen werden. Das zeitlich unveränderliche Spektrum ergibt sich für Struktur-relaxierte Zustände. Für den Prozess der strukturellen Relaxation ist die Annahme eines zeitunabhängigen Absorptionsspektrums nicht korrekt. Es sollte ein zeitlich veränderlicher molarer Absorptionskoeffizient $\epsilon(\lambda, t)$ zwischen den Zuständen C* und P* angenommen werden, was aber hier aus Gründen der Vereinfachung vernachlässigt wird. Die mathematische Beschreibung der Transmissionsänderung (der Einfluss der Reflektion sei hier vernachlässigt) erfolgt durch das Lambert-Beer'sche Gesetz. Die Absorption einer Spezies ist proportional zu ihrer Konzentration c_i . Dies gilt auch für die zeitabhängige Konzentration der transienten Spezies.

$$\log T_i(\lambda, t) = -\epsilon_i(\lambda) \cdot c_i(t) \cdot l \quad (5.11)$$

Dabei bezeichnet l die geometrische Länge der Probe, ϵ den molaren Extinktionskoeffizienten und c_i die Konzentration der Spezies mit dem Index i . Der Grundzustand des Photoeduktes trägt den Index PE. Im Experiment wird der relative Transmissionsunterschied mit und ohne Pumpimpuls $\frac{T(\lambda, t)}{T_0}$ gemessen. Die relative Transmissionsänderung kann für kleine Werte durch den Logarithmus angenähert werden:

$$\log \frac{T(\lambda, t)}{T_0(\lambda, t)} = \log r_T(\lambda, t) = \sum_i [\epsilon_i(\lambda) - \epsilon_{PE}(\lambda)] \cdot c_i(t) \cdot l \quad (5.12)$$

Aus der Erhaltung für die Gesamtkonzentration $c_{PE}(t) = \sum_i c_i(t)$ wurde in Gl. 5.12 die Konzentration des Grundzustands des Photoeduktes eliminiert. Die gemessene relative Transmissionsänderung hängt von der Konzentration aller transienten Spezies und der Differenz ihrer Extinktionskoeffizienten in Bezug auf das Photoedukt $\epsilon_i - \epsilon_{PE} = \Delta\epsilon_{i/PE}$ ab. Die Anwendung der Gl. 5.12 auf das beschriebene Fünfniveaumodell ergibt:

$$\begin{aligned} \log r_T(\lambda, t) &= \Delta\epsilon_{P^*/PE}(\lambda)c_{P^*}(t)l + \Delta\epsilon_{C^*/PE}(\lambda)c_{C^*}(t)l \\ &+ \Delta\epsilon_{PP/PE}(\lambda)c_{PP}(t)l + \Delta\epsilon_{T/PE}(\lambda)c_T(t)l. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Die Gl. 5.13 beschreibt zusammen mit der Lösung der Ratengleichungen für die Konzentrationen c_i die spektrale und zeitliche Abhängigkeit der transienten Absorptionsmessungen.

5.1.2 Die Wahl der Anpassungsfunktion

Die funktionale Anpassung an die Messdaten erfolgt aufgrund des im vorherigen Abschnitt beschriebenen Ratenmodells mit einer biexponentiellen Funktion der Form

$$r_T(t) = y_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2). \quad (5.14)$$

Aus den Transienten können die Lebensdauern der Zustände C* und P* ermittelt werden. Die Reaktionszeitkonstante erhält man mittels aktinometrisch gemessener Quantenausbeute der Reaktion. Die Bestimmung der fünf unabhängigen Parameter y_0 , A_1 , A_2 , τ_1 und τ_2 erfolgt mit einer Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die beiden Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 mit den Amplituden A_1 und A_2 bestimmen die Relaxations- und Reaktionsdynamik. Zur Diskussion der Transienten werden in der folgenden Auswertung ausgewählte Kurven dargestellt. Die Anpassung kann mit einer automatisierten Anpassungsroutine über den gesamten Spektralbereich erfolgen. So kann die spektrale Abhängigkeit der Dynamik untersucht werden.

5.1.3 Annahmen für das kinetische Modell

Die theoretischen Untersuchungen zeigen, dass für den Reaktionsmechanismus der BMTFP-Derivate mehrere Aspekte eine Rolle spielen. Zum einen ist die Substituenten-abhängige Kopplung mit dem Dithienylethen-Schalter-Zustand wesentlich. Zum anderen spielt die Form der Potenzialenergiehyperlinie eine wichtige Rolle für die Reaktion. Daher muss für die weiteren Annahmen zwischen Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion differenziert werden.

5.1.3.1 Die Ringöffnungsreaktion

Die Form der Potenzialenergiehyperfläche entlang der gewählten Reaktionskoordinate zeigt für die Ringöffnungsreaktion eine Potenzialbarriere, die zu der den Reaktionsmechanismus bestimmenden konischen Durchdringung führt. Es ergibt sich ein Potenzialminimum für den metastabilen Zustand. Daher ist die strukturelle Relaxation Voraussetzung für die Ringöffnungsreaktion. Die strukturelle Relaxation erfolgt etwa auf der Zeitskala zwischen 0 ps und ≤ 2 ps und ist abhängig von dem Substituenten des BMTFP-Derivates und vom präparierten Zustand C* (Anregungswellenlänge). Aus dem

päparierten Zustand relaxiert das Molekül in eine Gleichgewichtgeometrie auf der elektronisch angeregten Potenzialenergiehyperfläche. Dies entspricht einer Geometrie-Optimierung (Bindungslängen und Bindungswinkel) auf der multidimensionalen Potenzialenergiehyperfläche des angeregten Zustands unter Einbeziehung der Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls. Der beobachtete starke Stokes-Shift der Fluoreszenz [17, 41] erklärt eine Energieabsenkung zwischen dem präparierten Zustand C^* und dem metastabilen Zustand P^* . Die Rate der strukturellen Relaxation bestimmt die Lebensdauer des präparierten Zustands. Es gilt in guter Näherung $k_{C^*} \simeq k_{ST}$. Aus den Messungen geht hervor, dass die Zerfallsrate des anfangs präparierten Zustands C^* wesentlich größer als die Zerfallsrate des metastabilen Zustands P^* ist: $k_{C^*} \gg k_{P^*}$. Eine weitere zulässige Näherung ist, dass die Raten der photo-physikalischen Prozesse (Innere Konversion, Intersystem-Crossing und Fluoreszenz) für beide Zustände C^* und P^* übereinstimmen. Damit erhält man für die Lösung der Ratengleichungen 5.6 und 5.9:

$$[P^*(t)] = [C_0^*] \frac{k_{ST}}{k_{C^*}} \cdot [\exp(-k_{P^*}t) - \exp(-k_{C^*}t)] \quad (5.15)$$

$$[T(t)] = [C_0^*] \frac{k_{ST}}{k_{C^*}} \cdot \frac{k_{ISC}}{k_{P^*}} \cdot [1 - \exp(-k_{P^*}t)] \quad (5.16)$$

$$[PP(t)] = [C_0^*] \frac{k_{ST}}{k_{C^*}} \cdot \frac{k_{R/P^*}}{k_{P^*}} [1 - \exp(-k_{P^*}t)] \quad (5.17)$$

Zusammen mit der Lösung für die Konzentration des präparierten Zustands $[C^*(t)]$ erhält man die relative Transmissionsänderung aus Gl. 5.13. Die Exkinktionskoeffizienten der Zustände C^* und P^* sind unbekannt. Daher ist die vollständige Bestimmung der Reaktions- und Relaxationskinetik anhand der Gl. 5.13 in den meisten Fällen unmöglich.

5.1.3.2 Die Ringschlussreaktion

Die PEHL für die Ringschlussreaktion der BMTFP-Derivate (s. Kap. 3) zeigt einen wesentlich flacheren Verlauf im elektronisch angeregten Zustand. Die Konformationsrelaxation kann neben der Relaxation in einen metastabilen Zustand auf der multidimensionalen Potenzialenergiehyperfläche zur konischen Durchdringung führen. Daher lässt sich die Näherung $k_{C^*} \simeq k_{ST}$ nicht länger halten, sondern die Rate der Ringschlussreaktion kann in derselben

Größenordnung wie die Rate der strukturellen Relaxation liegen. Die Näherungen der Gln. 5.15 und 5.16 bleiben erhalten. In Gl. 5.17 muß jedoch die Ringschlussreaktion in Konkurrenz zur strukturellen Relaxation berücksichtigt werden. Es ergibt sich für die Konzentration des Photoproduktes $[PP(t)]$ die Gl. 5.18

$$\begin{aligned}
 [PP(t)] &= [C_0^*] \frac{k_{ST}}{k_{C^*}} \cdot \frac{k_{R/P^*}}{k_{P^*}} [1 - \exp(-k_{P^*}t)] \\
 &+ [C_0^*] \cdot \frac{k_{R/C^*}}{k_{C^*}} [1 - \exp(-k_{C^*}t)]. \quad (5.18)
 \end{aligned}$$

5.2 Die Ringschlussreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates

Die Ringschlussreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates wird durch den frequenzverdoppelten OPA-Pumpimpuls bei 285 nm angeregt. Der OPA-Pumpimpuls wurde nicht komprimiert, und die Zeitauflösung beträgt in Abhängigkeit von der spektralen Komponente des WLKP zwischen 600 fs und 700 fs. Die transiente Absorptionsmessung wurde in einer 400 μm -Durchflussküvette bei einer Konzentration von $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Dichlormethan durchgeführt. Der Weißlichtabstastimpuls ist im magischen Winkel zum Pumpimpuls polarisiert. Das transiente Absorptionsspektrum (vgl. Abb. 5.2) zeigt eine Transmissionsabnahme im gesamten Wellenlängenbereich zwischen 390 nm und 860 nm. Die Transmissionsabnahme im Bereich für Wellenlängen $\geq 720 \text{ nm}$ ist wesentlich geringer als im übrigen Spektralbereich. Die photoinduzierte Absorption unterscheidet sich für lange Zeiten ($\tau \geq 50 \text{ ps}$) in ihrem Spektrum vom Kurzzeitverhalten. In Abb. 5.3 ist das transiente Absorptionsspektrum für 6 ps (offene Kreise), 280 ps (Kreuze) und die Differenz beider Absorptionsspektren (ausgefüllte Quadrate) dargestellt. Für große Verzögerungen entstehen transiente Absorptionsbanden bei 435 nm und 540 nm mit einer Schulter bei 510 nm. Für Wellenlängen außerhalb dieser Banden bleibt die TA für Zeiten $\geq 10 \text{ ps}$ konstant. Die spektrale Form stimmt für Wellenlängen $\geq 580 \text{ nm}$ mit dem Absorptionsspektrum des geschlossenen Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates überein (s. Abb. 2.9). Abb. 5.4 zeigt die Transienten der Ringschlussreaktion bei einer Detektionswellenlänge von 438,0 nm, 471,0 nm, 546,3 nm und 635,0 nm. Die Auswertung der Transienten ergibt für das Anklingen der in Abb. 5.3 dargestellten transienten Absorptionsbanden (ausgefüllte Quadrate)

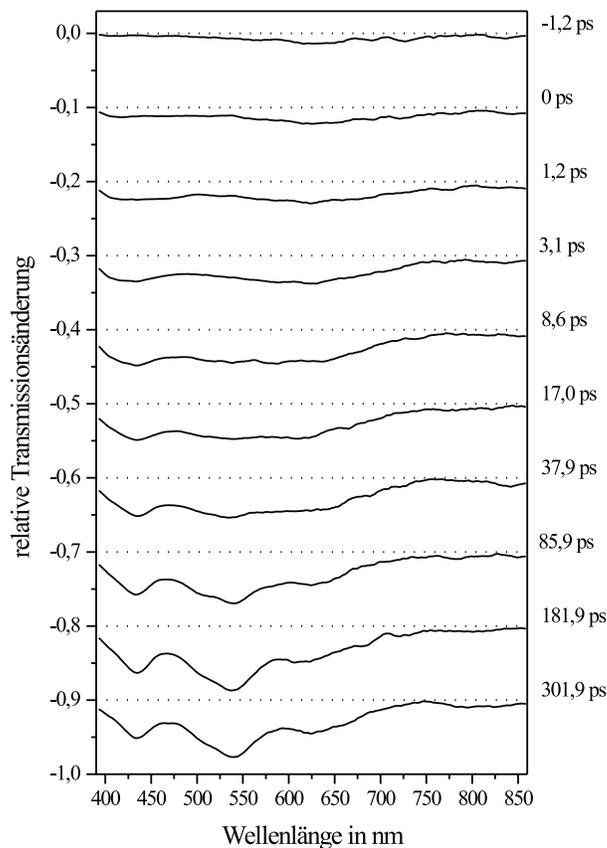


Abbildung 5.2: Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums während des Ringschlusses des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 285 nm-Pumppuls.

etwa 150 ps. Im übrigen Spektralbereich entsteht die transiente Absorption mit einer Zeitkonstanten von 2,4 ps und bleibt über den weiteren Zeitbereich konstant. Die für das Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat gerechnete Potenzialenergiehyperlinie in Abb. 5.5 ergibt für die Anregung der offenen Form einen leicht fallenden Verlauf. Die Geometrie der konischen Durchdringung kann ohne wesentliche Potenzialbarrieren erreicht werden. Die kurze Zeit von im Mittel 2,4 ps kann der strukturellen Relaxation zur Geometrie der konischen Durchdringung zugewiesen werden. Die Ringschlussreaktion wird durch diese Zeitkonstante bestimmt. Die längere Relaxationszeit von etwa 150 ps wird der Anregung des photochemisch nicht reaktiven parallelen Konformers zugeordnet. Für dieses Konformer ist die konrotatorische Ringschlussreaktion durch eine parallele Stellung der Thiophen-Ringe und Aldehyd-Substituenten

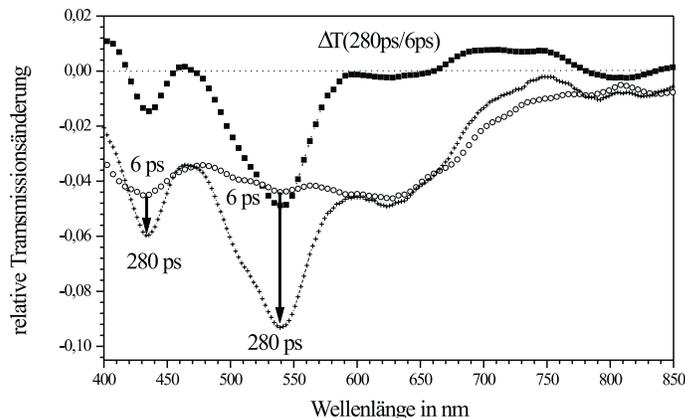


Abbildung 5.3: Relative Transmissionsänderung des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates nach 6 ps (offene Kreise), nach 280 ps (Kreuze) und die Differenz der Transmissionsänderung zwischen 280 ps und 6 ps (ausgefüllte Quadrate). Dieses Spektrum gibt die transiente Absorption des langlebigen Konformers wieder ($\tau \geq 1 \text{ ns}$).

sterisch gehindert. Dieses Konformer relaxiert zunächst strukturell mit einer Zeitkonstanten von etwa 2-3 ps in einen metastabilen Zustand. Der metastabile Zustand zerfällt weiter mit einer Zeitkonstanten von 150 ps in einen langlebigeren Zustand ($\geq 1 \text{ ns}$), dessen transientes Absorptionsspektrum in Abb. 5.3 dargestellt ist. Diese Zeitentwicklung kann der Besetzung des Triplett-Zustands des parallelen Konformers zugeordnet werden. Im thermischen Gleichgewicht liegen die parallelen und antiparallelen Konformere in Anteilen wie 59:41 (s. Kap. 2.3) vor. Daher sind beide Konformere in den transienten Absorptionsmessungen überlagert detektierbar. Auf der Zeitskala der transienten Absorptionsmessung ist eine Umwandlung der Konformere ineinander nicht zu beobachten. Aus der Quantenausbeute der Ringschlussreaktion von 86 % und der Zeitkonstanten der schnellen strukturellen Relaxation erhält man eine Ringschlusszeitkonstante von $\tau_{RS} = \frac{2,4 \text{ ps}}{0,86} = 2,8 \text{ ps}$.

5.3 Die Ringöffnungsreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates

Die Ringöffnungsreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates kann entweder durch Anregung des spektral breiten S_0 - S_1 -Übergangs mit einer maximalen Extinktion bei 620 nm oder durch Anregung des S_0 - S_2 -Übergangs mit ei-

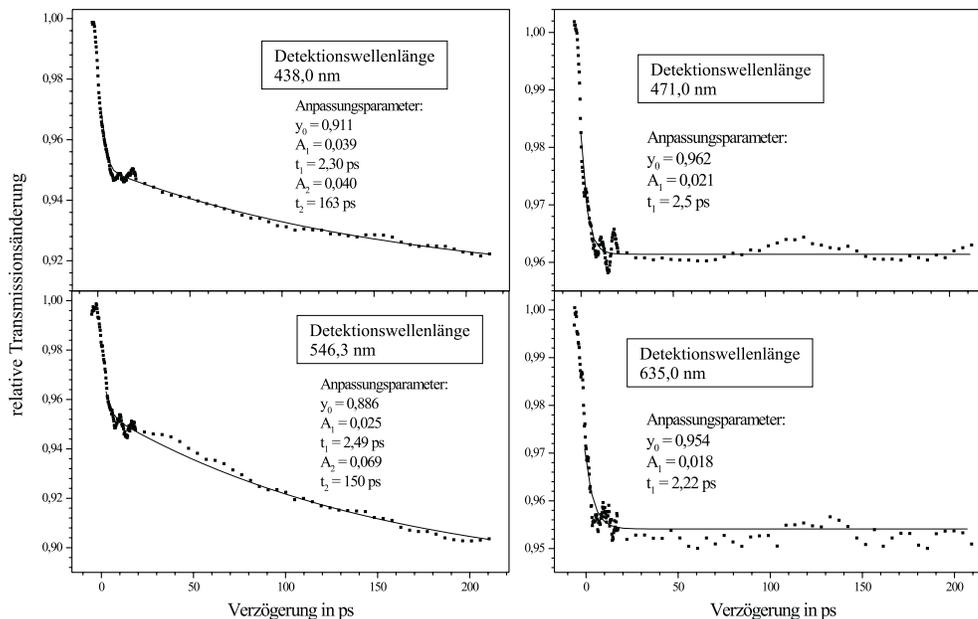


Abbildung 5.4: Vier Transienten bei den Detektionswellenlängen 438,0 nm, 471,0 nm, 546,3 nm und 635,0 nm der transienten Absorptionsmessung des Ringschlusses des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 285 nm-Pumppuls.

ner maximalen Extinktion bei 400 nm erfolgen. Die theoretischen Untersuchungen zeigen eine Aktivierungsbarriere auf der reaktiven S_0 - S_1 -Potentialenergiehyperlinie. Daher erfolgt zunächst eine Relaxation der elektronisch angeregten Moleküle in einen metastabilen Zustand. Während dieser strukturellen Relaxation steht im S_2 -Zustand Überschussenergie zur Verfügung, die die Ringöffnungsreaktion energetisch aktivieren kann. Im transienten Absorptionsexperiment wird der Unterschied in der Reaktivität des S_1 - und S_2 -Zustands untersucht. Die Verbindungen wurden mit einer Konzentration von $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Dichlormethan gelöst und in einer 400 μm -Durchfluss-Küvette gemessen.

5.3.1 Die Ringöffnung bei 610 nm

In Abb. 5.6 sind die transienten Absorptionsspektren für acht aufeinanderfolgende Pump-Abtastpuls-Verzögerungen zwischen -0,67 ps und 39 ps dargestellt. Das Streulicht des Pumpulses wurde herausgeschnitten. Das erste

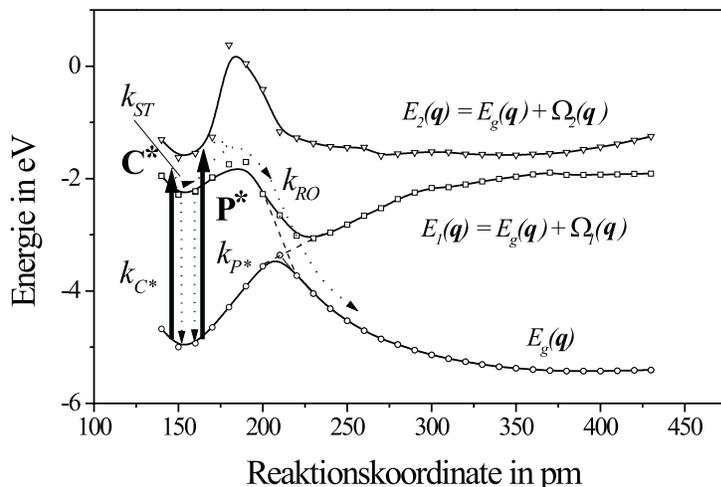


Abbildung 5.5: Die im kinetischen Modell relevanten Zustände auf der berechneten Potenzialenergiehyperlinie für das Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat. Die Anregung erfolgt in den präparierten Zustand C^* auf der S_1 - oder S_2 -Potenzialenergiehyperfläche. Die Relaxation erfolgt in den metastabilen Zustand P^* . Die Ringöffnung erfolgt über eine Aktivierungsbarriere in den S_0 -Zustand der offenen Form.

transiente Absorptionsspektrum zeigt die Nulllinie bei $-0,67$ ps. Es zeigt keine relative Transmissionsänderung $\Delta T \approx 0$, die durch den WLKP hervorgerufen wird. Die transienten Absorptionsspektren für Verzögerungen $\tau \geq 0$ ps zeigen in den Spektralbereichen zwischen 390 nm bis 430 nm und zwischen 520 nm bis 680 nm das Ausbleichen des S_1 und S_2 -Zustands. Dem Ausbleichen ist im gesamten dargestellten Spektralbereich zwischen 390 nm und 860 nm die TA der S_1 - S_n -Übergänge überlagert. In den Wellenlängenbereichen zwischen 430 nm und 520 nm sowie zwischen 680 nm und 850 nm dominiert die transiente Absorption (TA) der geschlossenen Form $\Delta T \leq 0$. Die TA klingt im wesentlichen bis zu einer Verzögerung von 40 ps ab. Dagegen bleibt das Ausbleichen zu einem geringen Anteil, der durch die Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion ($\phi = 3,6\%$ bei 632 nm) gegeben ist, weiter bestehen. Quantitativ gibt der Parameter y_0 der Anpassungsfunktion 5.14 den langlebigen Anteil ($\tau \geq 100$ ps) des Ausbleichens wieder. In Abb. 5.7 ist y_0 in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Das stationäre Absorptionsspektrum wird durch die Darstellung $y_0(\lambda)$ reproduziert (vgl. Abb. 2.9). Die Ringöffnungsreaktion ist vollständig abgelaufen. In Abb. 5.8 sind die Messdaten (Quadrate) von drei Transienten bei $439,0$ nm, $543,5$ nm und $692,9$ nm zu-

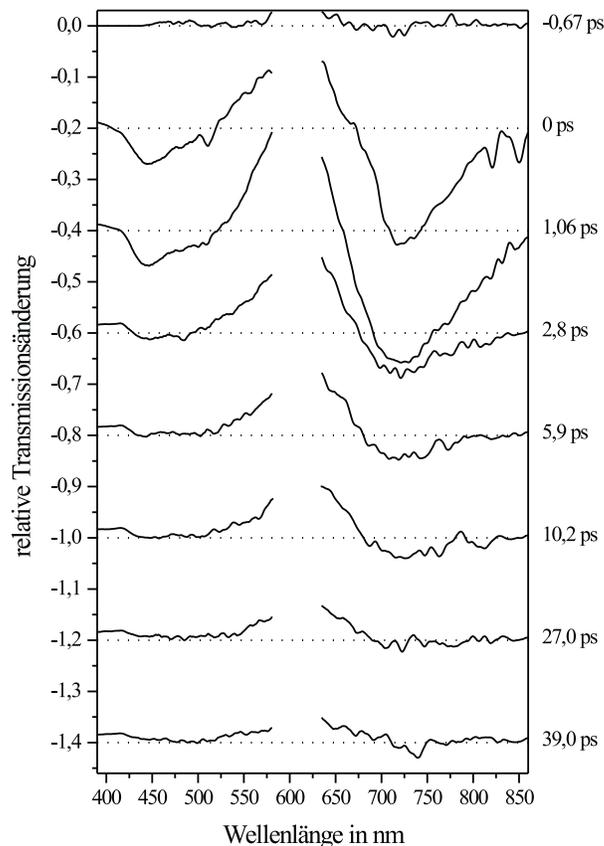


Abbildung 5.6: Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums während der Ringöffnung des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 610 nm-Pumppuls.

sammen mit ihrer Anpassungsfunktion (durchgezogene Linie) dargestellt. Die Zeitkonstanten des Abklingens der TA wurden mit $\tau_1 = 1 \text{ ps}$ und $\tau_2 \approx 14,5 \text{ ps}$ (gemittelt) bestimmt. Die kurze Zeit wird wesentlich durch die strukturelle Relaxation aus dem präparierten Zustand C^* in den metastabilen Zustand P^* bestimmt. Während der strukturellen Relaxation ändert sich die Molekülgeometrie im elektronisch angeregten Zustand unter Beteiligung der bevölkerten Schwingungsmoden. Dadurch reduziert sich das Übergangsdipolmoment für die TA in höher liegende Zustände beträchtlich. Die Zerfallszeit der strukturellen Relaxation kann aus der Lebensdauer des präparierten Zustands C^* unter der Annahme, dass die Zeitkonstante der photophysikalischen Prozesse in etwa der langen Zeitkonstanten 14,5 ps entspricht, bestimmt werden. Es gilt $\frac{1}{\tau_{ST}} = \frac{1}{\tau_{C^*}} - \frac{1}{\tau_{P^*}}$ und daraus berechnet sich $\tau_{ST} \approx 1,1 \text{ ps}$. Die Ringöff-

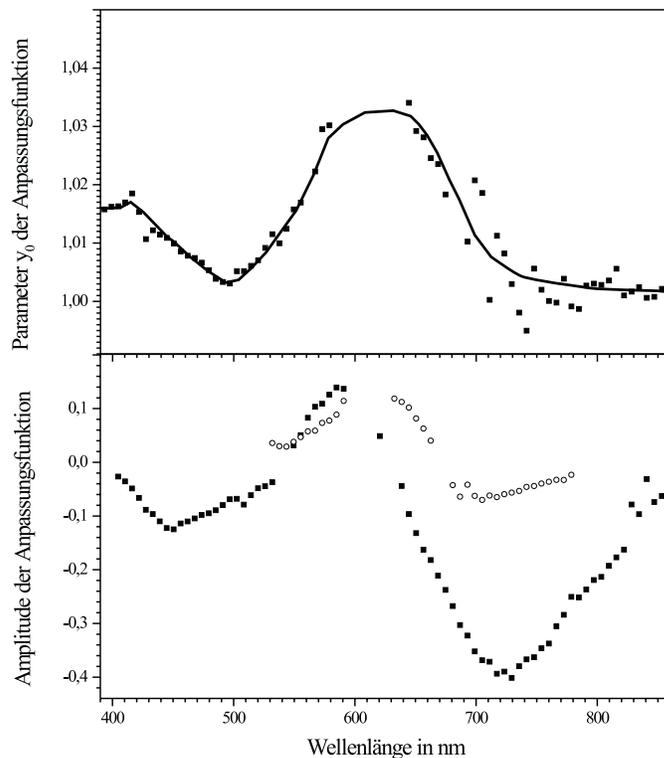


Abbildung 5.7: Der Anpassungsparameter y_0 und die Amplituden A_1 und A_2 der bi-exponentiellen Anpassung für die Ringöffnungsreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates angeregt bei 610 nm.

nungsreaktion erfolgt nach Anregung bei 610 nm und struktureller Relaxation aus dem metastabilen Zustand. Der Ausdruck für die Quantenausbeute kann wie folgt angenähert werden:

$$\Phi_R = \frac{k_{ST}k_{R/P^*}}{k_{C^*}k_{P^*}} + \frac{k_{R/C^*}}{k_{C^*}} \approx \frac{k_{ST}k_{R/P^*}}{k_{C^*}k_{P^*}}. \quad (5.19)$$

Die Bestimmung der Ringöffnungszeitkonstanten erfolgt dann aus $\tau_{R/P^*} = \frac{\tau_{C^*} \cdot \tau_{P^*}}{\tau_{ST} \cdot \Phi}$ mit $\tau_{R/P^*} = 376 \text{ ps}$.

5.3.2 Die Ringöffnung bei 410 nm

Die transienten Absorptionsspektren der mit einem 410 nm-Pumppuls induzierten Ringöffnungsreaktion zwischen -0,58 ps und 60,9 ps sind in Abb. 5.9 dargestellt. Für Verzögerungen $\tau \geq 0 \text{ ps}$ zeigt sich in den Spektralbereichen zwischen 550 nm und 680 nm das Ausbleichen des S_1 -Zustands. Dem Ausbleichen ist im gesamten dargestellten Spektralbereich zwischen 440 nm und

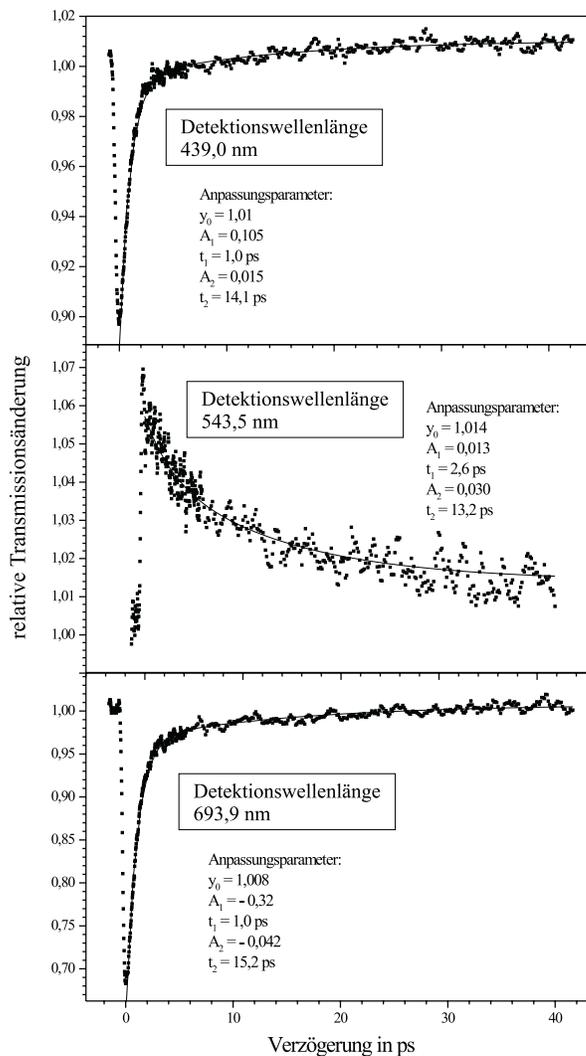


Abbildung 5.8: Drei Transienten bei den Detektionswellenlängen 439,0 nm, 543,5 nm und 692,9 nm der transienten Absorptionsmessung der Ringöffnungsreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 610 nm-Pumppuls.

860 nm die transiente Absorption der S_1 - S_n - und S_2 - S_n -Übergänge überlagert. In den Wellenlängenbereichen zwischen 460 nm und 550 nm sowie zwischen 680 nm und 850 nm dominiert die transiente Absorption (TA) der geschlossenen Form $\Delta T \leq 0$. Das transiente Absorptionsspektrum zeigt nach 60,9 ps ein verbleibendes Ausbleichen des S_0 -Zustands der offenen Form. In Abb. 5.10 ist das verbleibende Ausbleichen in Form des Anpassungsparameters y_0 der Gl. 5.14 dargestellt. Der langlebige Anteil y_0 des transienten Absorptions-

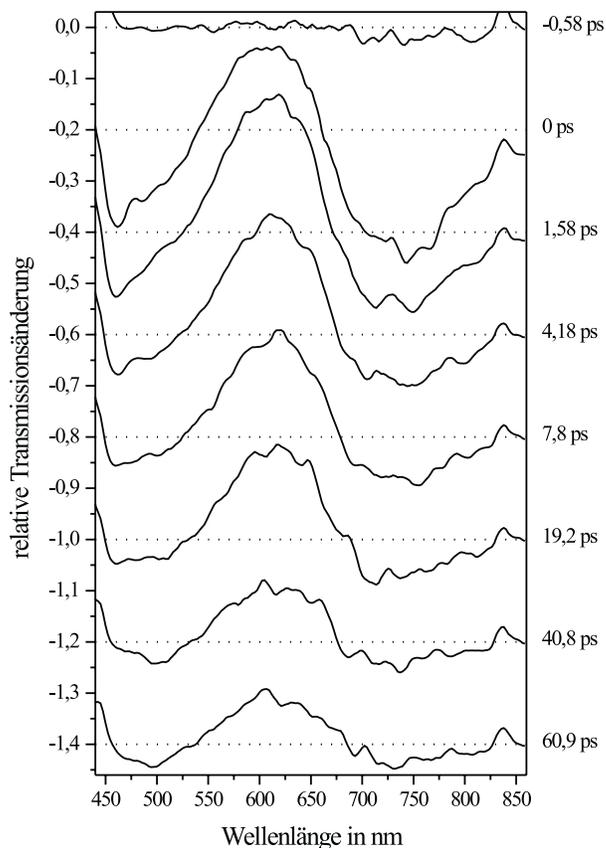


Abbildung 5.9: Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums während der Ringöffnung des Bis-Aldehyd-BMTEP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 410 nm-Pumppuls.

spektrums in Abb. 5.10 zeigt ein Ausbleichen mit der spektralen Abhängigkeit des Absorptionsspektrums der geschlossenen Form. Die Ringöffnung ist photochemisch erfolgt. In Abb. 5.11 sind die Messdaten (Quadrate) von drei Transienten bei 461,1 nm, 579,1 nm und 764,6 nm zusammen mit ihrer Anpassungsfunktion (durchgezogene Linie) dargestellt. Die Zeitkonstanten des Abklingens der TA wurden mit $\tau_1 = 0,75 \text{ ps}$ und $\tau_2 \approx 13 \text{ ps}$ (gemittelt) bestimmt. Die Anregung in den S_2 -Zustand erfolgt nach dem Franck-Condon-Prinzip unter Erhaltung der Grundzustandsgeometrie. Die Relaxation erfolgt dann alternativ in den metastabilen Zustand C^* oder zur Geometrie der konischen Durchdringung. Die Ringöffnungsreaktion kann aufgrund der Überschussenergie des S_2 -Zustand von ca. 1 eV im Vergleich zur Anregung in den S_1 -Zustand mit der strukturellen Relaxation in den metastabilen Zustand

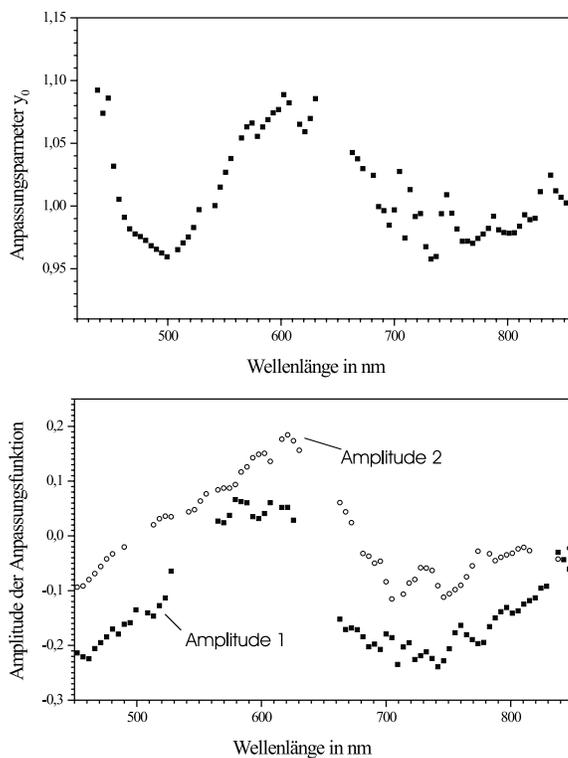


Abbildung 5.10: Darstellung der Amplituden der schnellen Komponente (geschlossene Quadrate) und der langsamen Komponente (offene Kreise) und des langlebigen Anteils y_0 der Anpassungsfunktion nach Gl. 5.14 für die Messung der Ringöffnungsreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates nach 410 nm-Anregung.

C^* konkurrieren. Die Amplitude des Ausbleichens für kleine Verzögerungen ist proportional zu der durch den Pumpimpuls angeregten Population des Photoedukts $c_{PE}(t = 0) = c_{C^*}(t = 0)$. Für große Verzögerungen ist das Ausbleichen proportional zu der Konzentration des Photoprodukts $c_{PP}(t = \infty)$. Die Quantenausbeute ϕ ist durch das Verhältnis $\phi = \frac{c_{PP}(t=\infty)}{c_{PE}(t=0)}$ gegeben und gibt den Zusammenhang zwischen der Konzentration der Ausgangspopulation und des Photoprodukts wieder. Quantitativ ist eine Auswertung aus den Transienten schwierig, da die absolute Bestimmung der Konzentrationen c_{PE} , c_{PP} nur über die unbekannt Extinktionskoeffizienten in Gl. 5.13 möglich ist. Man kann jedoch die Reaktionsquantenausbeute nach Anregung in den S_2 -Zustand ϕ_{S_2} aus den Transienten ohne Kenntnis der Extinktions-

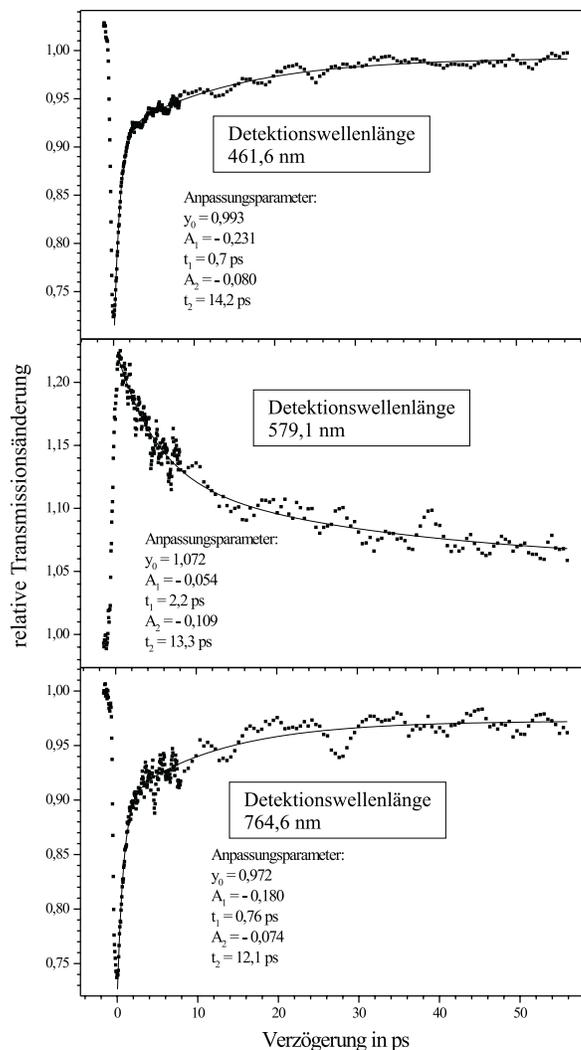


Abbildung 5.11: Drei Transienten bei den Detektionswellenlängen 461,1 nm, 579,1 nm und 764,6 nm der transienten Absorptionsmessung der Ringöffnungsreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 410 nm-Pumppuls.

koeffizienten im Bereich des S_0 - S_1 -Übergangs bestimmen. Es gilt:

$$\phi_{S_2} = \left(\frac{c_{PP}(t = \infty)}{c_{PE}(t = 0)} \right)_{S_2} \cdot \left(\frac{c_{PE}(t = 0)}{c_{PP}(t = \infty)} \right)_{S_1} \cdot \phi_{S_1} = \phi_{R/C^*} + \phi_{R/P^*} \quad (5.20)$$

Die Reaktionsquantenausbeute ergibt sich im zweiten Teil der Gl. 5.20 aus der Summe der Quantenausbeuten der Einzelkanäle: aus dem präparierten Zustand und aus dem metastabilen Zustand. Die Quantenausbeute aus dem

strukturell relaxierten Zustand ϕ_{R/C^*} ist unabhängig von der Anregungsenergie. In Abb. 5.12 sind die beiden Transienten nach Anregung bei 410 nm und 610 nm aus dem Spektralbereich des S_0 - S_1 -Absorptionsübergangs der geschlossenen Form vergleichend gegenübergestellt. Die Konzentration ist pro-

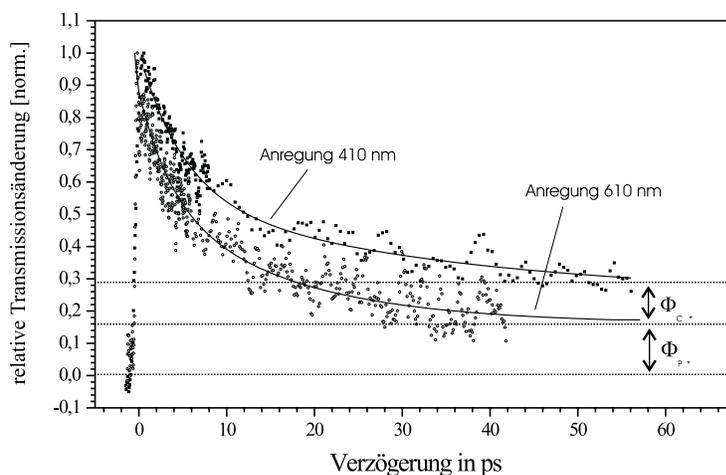


Abbildung 5.12: Vergleich der beiden Transienten nach 410 nm und 610 nm Anregung detektiert bei 580 nm innerhalb der S_0 - S_1 -Absorptionsbande der geschlossenen Form. Das verbleibende Ausbleichen für große Zeiten kann auf einen Anteil der Quantenausbeute aus dem präparierten Zustand Φ_{R/C^*} und aus dem metastabilen Zustand Φ_{R/P^*} aufgeteilt werden.

portional zum Logarithmus der relativen Transmissionsänderung. Dann ergibt sich direkt aus den Anpassungsfunktionen der Messung bei 410 nm und 610 nm:

$$\phi_{S_2} = 6,1\% = \phi_{R/C^*} + \phi_{R/P^*} = 2,5\% + 3,6\%. \quad (5.21)$$

Die Auswertung der Reaktionszeit erfolgt nach dem sequentiellen Reaktionsmodell (s. Kap. 5.1.1) getrennt für die beiden Reaktionskanäle. Es ergibt sich eine langsame Zeit aus dem metastabilen Zustand von $\tau_{R/P^*} = 337 \text{ ps}$ und eine kurze Zeit aus dem präparierten Zustand $\tau_{R/C^*} = \frac{0,75 \text{ ps}}{0,025} = 30 \text{ ps}$.

5.4 Die Ringschlussreaktion des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates

Die Ringschlussreaktion wurde durch den frequenzverdoppelten 576 nm-OPA-Laserpuls induziert. Die maximale Pulsenergie des 288 nm-Pumppulses beträgt $5\mu\text{J}$. Der Abtast-Weißlichtkontinuumpuls ist im magischen Winkel zum Pumppuls polarisiert. Gemessen wird die in Dichlormethan gelöste Verbindung in einer $400\mu\text{m}$ Durchflussküvette bei einer Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Die Zeitentwicklung der TA zwischen $-0,77\text{ ps}$ und $54,3\text{ ps}$ ist

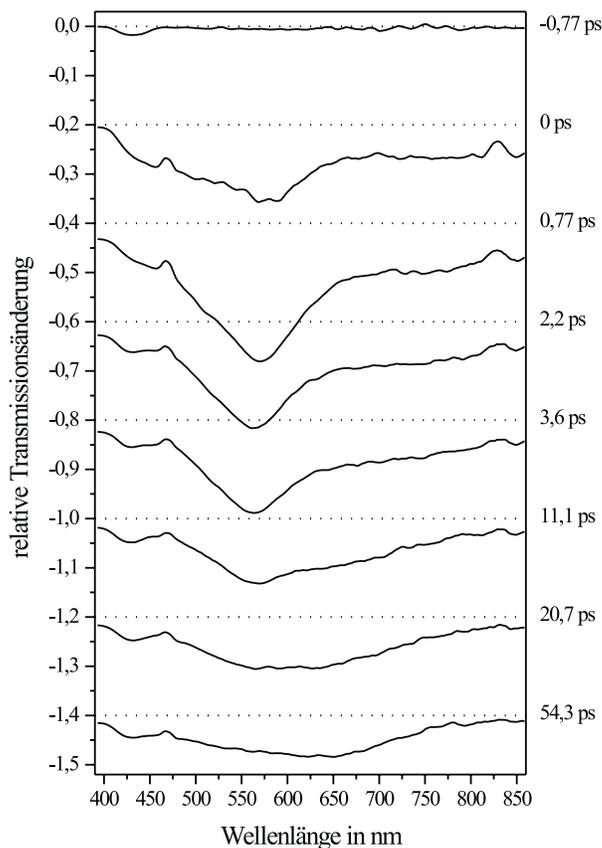


Abbildung 5.13: Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums während des Ringschluss des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 285 nm-Pumppuls.

in Abb. 5.13 in einer Folge von zehn Spektren dargestellt. Das transiente Absorptionsspektrum zeigt eine Transmissionsabnahme über den gesamten gemessenen Spektralbereich zwischen 390 nm und 860 nm. Für Verzöge-

rungszeiten ≥ 20 ps entspricht die transiente Absorption dem Spektrum des geschlossenen Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates mit einem Minimum der Absorption bei 470 nm und einem Maximum um die 630 nm (s. Abb. 2.9). In Abb. 5.14 sind die transienten Absorptionsspektren nach 5 ps (offene Kreise) und nach 50 ps (Kreuze) zusammen mit der Differenz beider Spektren (ausgefüllte Quadrate) dargestellt. Aus dem Differenzspektrum wird deutlich, dass für kurze Zeiten eine transiente Absorptionsbande mit einem Maximum bei 560 nm dominiert, deren Abklingen ebenfalls in den transienten Absorptionsspektren der Abb. 5.13 sichtbar ist. Die Auswertung der Abklingzeiten

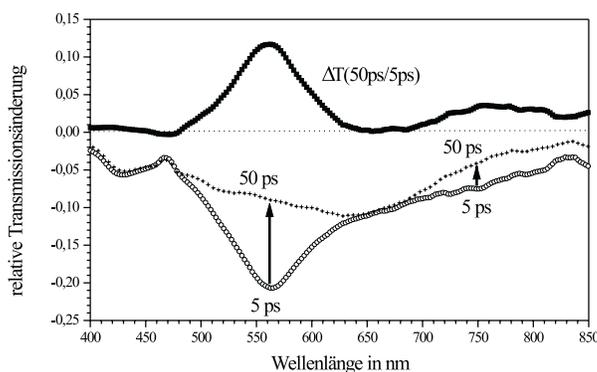


Abbildung 5.14: Relative Transmissionsänderung des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates nach 5 ps (offene Kreise), nach 50 ps (Kreuze) und die Differenz der Transmissionsänderung zwischen 50 ps und 5 ps (ausgefüllte Quadrate).

der Transienten ergibt im gesamten Spektralbereich eine kurze Zeitkonstante zwischen 1,1 ps und 2,3 ps und eine größere Zeitkonstante zwischen 9,8 ps und 15,0 ps. Für größere Wellenlängen wird eine lange Zeitkonstante um 160 ps mit geringer Amplitude gefunden. Es verbleibt zusätzlich eine TA mit einer Lebensdauer ≥ 1 ns, die der TA eines bevölkerten Triplett-Zustands zugewiesen werden kann. Die Ringschlussreaktion erfolgt nach struktureller Relaxation in die Geometrie der konischen Durchdringung. Die Zeitkonstante der Ringschlussreaktion ergibt sich aus der Quantenausbeute $\phi = 0,76$ und der Zeitkonstanten der strukturellen Relaxation $\tau_{RS} = \frac{1,5 \text{ ps}}{0,76} = 2,0 \text{ ps}$. In Konkurrenz zur Ringschlussreaktion führt die strukturelle Relaxation in einen metastabilen Zustand mit einer Lebensdauer von etwa 10 ps. Ein metastabiler Zustand wird auch durch die Anregung des parallelen photochemisch nicht reaktiven Konformers bevölkert. Das transiente Absorptionsspektrum

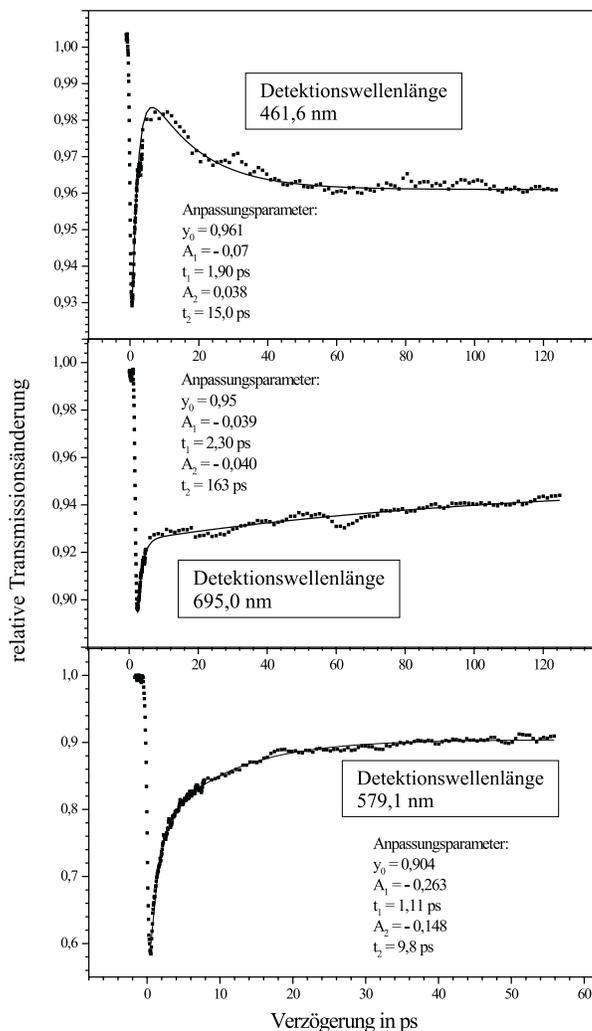


Abbildung 5.15: Darstellung von drei Transienten bei 461,6 nm, 579,1 nm und 695,0 nm der transienten Absorptionsmessung des Ringschlusses des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 288 nm-Pumpimpuls.

dieses Zustands ist durch das Differenzspektrum aus Abb. 5.14 gegeben. Der metastabile Zustand deaktiviert strahlungslos. Ein Relaxationsweg ist der ISC-Übergang in den Triplett-Zustand. Die transiente Absorption des Triplett-Zustands überlagert die Absorption der geschlossenen Form für lange Verzögerungszeiten.

5.5 Die Ringöffnungsreaktion des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates

Das statische Absorptionsspektrum der geschlossenen Form des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates zeigt im Unterschied zu seiner offenen Form zwei Absorptionsübergänge im Sichtbaren. Die photoinduzierten Prozesse können daher durch Anregung bei 410 nm (S_2) oder 657 nm (S_1) in einen der beiden Absorptionsübergänge induziert werden. Die Unterschiede in der Reaktions- und Relaxationskinetik zwischen der Anregung in den S_1 - und S_2 -Zustand können untersucht werden. Das unsubstituierte Benzophenon zeigt zwei Absorptionsübergänge mit Maxima bei 252 nm und 333 nm [167]. Diese lassen sich qualitativ im Absorptionsspektrum des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates wiederfinden. Das Absorptionsspektrum der geschlossenen Form ist gegenüber dem Spektrum der offenen Form bathochrom verschoben. Der Grund liegt in der Wechselwirkung der π -Elektronensysteme der Benzophenon-Gruppen mit dem Dithienylethen-Schalter. Unter diesem Einfluss entsteht die Absorptionsbande bei 410 nm. Die Ringöffnung des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates wurde aktinometrisch untersucht (vgl. Kap. 2.3.1). Es ergab sich eine Abhängigkeit der Reaktionsquantenausbeute von der Bestrahlungsdauer. Dies kann mit der Existenz der unterschiedlichen geschlossenen Isomere (cis-cis und cis-trans) erklärt werden, für die ebenfalls ein spektral verschobenes Absorptionsspektrum gefunden wurde. Dieses Ergebnis muss für die Auswertung der transienten Absorptionsmessungen berücksichtigt werden. Das Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivat wurde mit einer Konzentration von $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Dichlormethan gelöst und vor den transienten Absorptionsmessungen durch Bestrahlung mit Licht der 313-nm-Linie einer Quecksilber-Hochdrucklampe in seine geschlossene Form geschaltet.

5.5.1 Die Ringöffnung bei 410 nm

Die Anregung der geschlossenen Form des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates erfolgt durch den frequenzverdoppelten CPA-Laserpuls bei 410 nm in den S_2 -Zustand. In Abb. 5.16 sind in zeitlicher Folge zehn transiente Absorptionsspektren zwischen -0,84 ps und 68 ps dargestellt. In den Spektren tritt das Ausbleichen des S_0 - S_1 -Übergangs zwischen 520 nm und 680 nm und des S_0 - S_2 -Übergangs für Wellenlängen kleiner als 420 nm auf. Das Ausbleichen

wird im gesamten Spektralbereich von der transienten Absorption überlagert. Bis zu einer Verzögerung von 68 ps klingt das transiente Absorptionsspektrum, abgesehen von einer langlebigen TA ($\tau \geq 100$ ps), vollständig ab. Die langlebige TA besitzt ein Maximum für die Wellenlänge 500 nm. Abb.

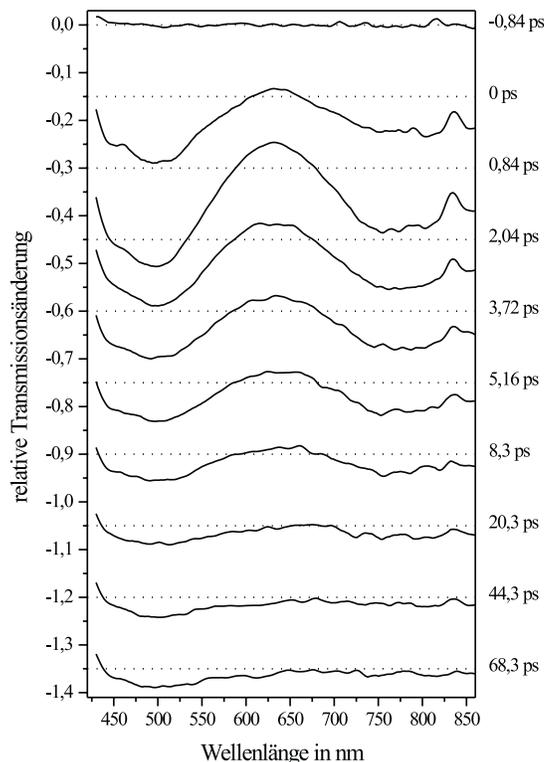


Abbildung 5.16: Die zeitliche Entwicklung des transienten Absorptionsspektrums für die Anregung des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates bei 410 nm.

5.17 zeigt die Transienten der photoinduzierten Absorption bei 520 nm und 797 nm und des Ausbleichens bei 615 nm. Das Ausbleichen kann biexponentiell mit einer kurzen Zerfallszeit von 1 ps und einer langen Zerfallszeit von 8,2 ps beschrieben werden. Der Zerfall der TA erfolgt sowohl bei 520 nm und 797 nm biexponentiell. Die kurze Zerfallszeit der TA beträgt 1 ps und 1,3 ps und die lange Zerfallszeit 6,2 ps und 8,2 ps. Die experimentellen Daten können einheitlich über den gesamten Spektralbereich zwischen 430 nm und 900 nm biexponentiell angepasst werden. Die variablen Amplituden der Anpassungsfunktion sind in Abb. 5.20 (unten) in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Die kurze Zerfallszeit beträgt im Mittel 1,1 ps und die lange Zerfallszeit 7,2 ps. Das Langzeitverhalten ($\tau \geq 100$ ps) zeigt eine TA im

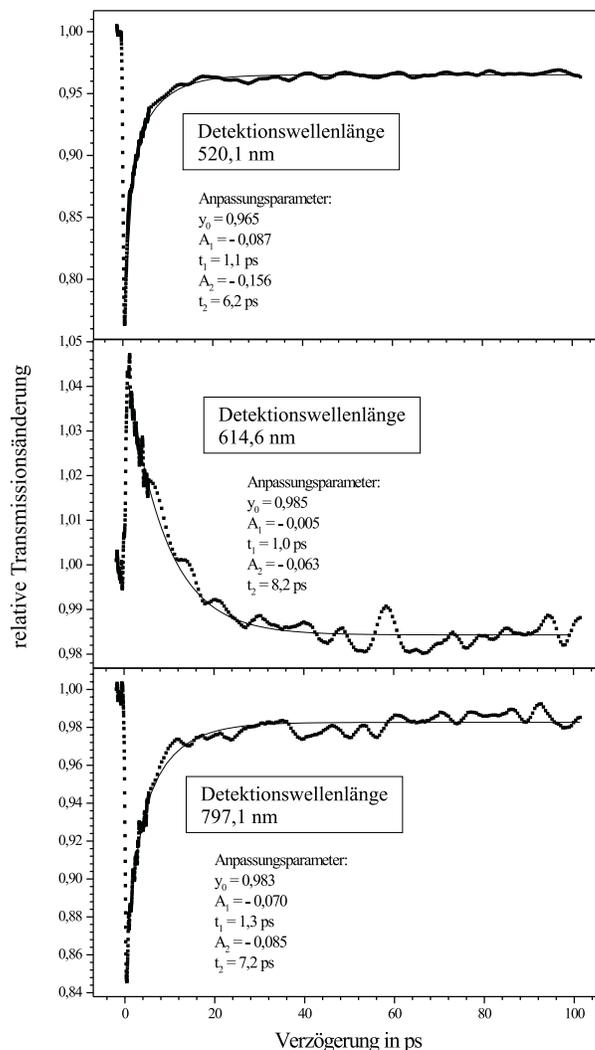


Abbildung 5.17: Die Transienten des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates bei den Detektionswellenlängen 520,1 nm, 614,6 nm und 797,1 nm nach Anregung bei 410 nm.

Bereich zwischen 440 nm und 650 nm. Ein Ausbleichen im Wellenlängenbereich der Absorptionsbande der geschlossenen Form ist für große Verzögerungen nicht sichtbar. Dies lässt sich mit einer geringen Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion begründen. Die Reaktionsquantenausbeute wurde für die Anregung in den S_2 -Zustand nicht aktinometrisch bestimmt. Im Spektralbereich zwischen 690 nm und 514 nm liegt die Reaktionsquantenausbeute zwischen $4,1 \cdot 10^{-4}$ und $1,3 \cdot 10^{-3}$ und nimmt mit der Anregungsenergie zu [17]. Die Transienten zeigen, dass sich dies nicht auf den S_2 -Zustand übertragen

lässt, da in diesem Fall eine wesentlich höhere Quantenausbeute zu erwarten wäre. Dieses Resultat kann darauf zurückzuführen sein, dass der S_2 -Zustand eine höhere Benzophenon-Anregungsenergie-dichte besitzt, während der S_1 -Zustand eine Kopplung zwischen der Anregungsenergie-dichte des Benzophenon und des Dithienylethen verstärkt. Der Vergleich mit der Ringöffnung bei 657 nm zeigt qualitativ dieselbe biexponentielle Kinetik wie die Anregung bei 410 nm. Die Amplituden der Anpassungsfunktionen in Abb. 5.20 zeigen für 657 nm und 410 nm Anregung eine vergleichbare spektrale Abhängigkeit. Das transiente Verhalten des geschlossenen Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates wird bei 410 nm Anregung durch nicht-reaktive photophysikalische Prozesse bestimmt. Ohne Kenntnis der Quantenausbeute ist die Bestimmung der Ringöffnungszeitkonstanten unmöglich.

5.5.2 Die Ringöffnung bei 657 nm

In Abb. 5.18 sind die transienten Absorptionsspektren der Ringöffnungsreaktion durch Anregung bei 657 nm zwischen -0,48 ps und 128 ps dargestellt. Das Streulicht des Pumpulses überlagert die Spektren zwischen 640 nm und 670 nm. Vergleichbar zu der Anregung bei 410 nm tritt das Ausbleichen des S_0 - S_1 -Übergangs zwischen 520 nm und 680 nm auf. Die TA überlagert das Ausbleichen und dominiert die Spektren für Wellenlängen kleiner 540 nm und größer 700 nm. Bis zu einer Verzögerung von 128 ps klingt die TA, abgesehen von einer langlebigen Komponente mit einem Maximum bei 500 nm, ab. Im Unterschied zur Anregung in den S_2 -Zustand bleibt ein Ausbleichen um die Wellenlänge 620 nm erhalten. Abb. 5.19 zeigt die Transienten der photoinduzierten Absorption bei 520,1 nm und 747,8 nm und des Ausbleichens bei 602,7 nm. Das Ausbleichen kann biexponentiell mit einer kurzen Zerfallszeit von 1,4 ps und einer langen Zerfallszeit von 10 ps beschrieben werden. Der Zerfall der TA erfolgt sowohl bei 520 nm und 747,8 nm biexponentiell. Die kurze Zerfallszeit beträgt 0,8 ps und 1,4 ps und die lange Zerfallszeit 7,7 ps und 9,8 ps. Die experimentellen Daten können einheitlich über den gesamten Spektralbereich zwischen 400 nm und 900 nm biexponentiell angepasst werden. Die variablen Amplituden der Anpassungsfunktion sind in Abb. 5.20 (oben) in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Die kurze Zerfallszeit beträgt im Mittel 1,2 ps und die lange Zerfallszeit 9,2 ps. Das Langzeitverhalten ($\tau \geq 130$ ps) zeigt eine TA im Bereich zwischen 440 nm

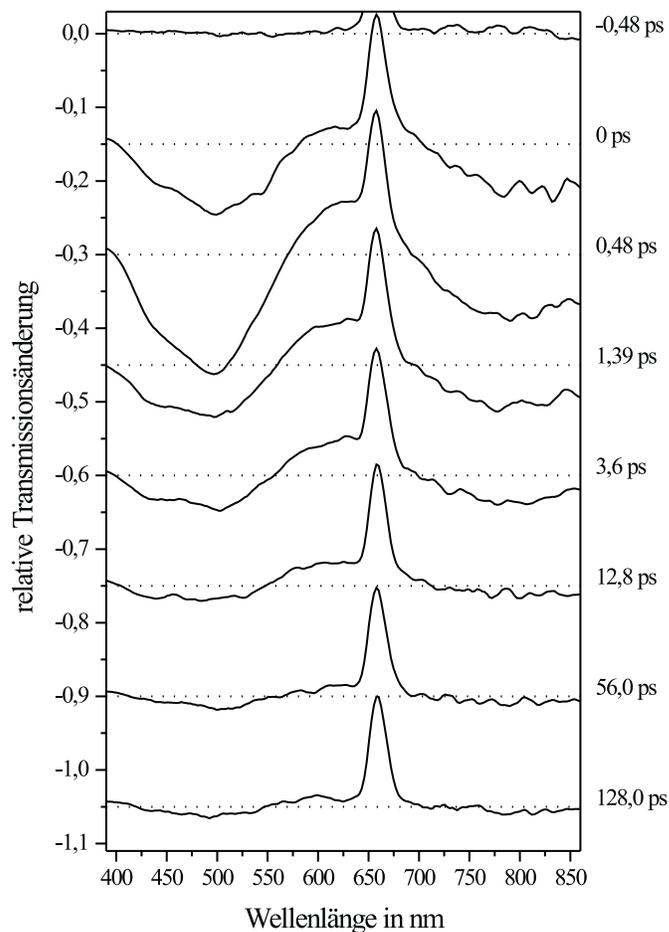


Abbildung 5.18: Die zeitliche Entwicklung des transienten Absorptionsspektrums für die Anregung des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates mit einem 657 nm-Pumppuls.

und 550 nm und ein Ausbleichen im Wellenlängenbereich der Absorptionsbande der geschlossenen Form. Ein Teil des Ausbleichens kann auf die Ringschlussreaktion zurückgeführt werden. In Abb. 5.20 sind die Amplituden der Anpassungsfunktionen über den gemessenen Spektralbereich für die kurze und lange Zeitkonstante vergleichend zwischen 410 nm und 657 nm Anregung dargestellt. Es wird deutlich, dass kein wesentlicher Unterschied im Relaxationsverhalten zwischen Anregung bei 410 nm und 657 nm besteht. Die nicht-reaktiven photophysikalischen Prozesse bestimmen das Zeitverhalten und die Ringöffnung erfolgt aus dem strukturell relaxierten metastabilen Zustand. Die Zeitkonstanten der Ringöffnungsreaktion können indirekt aus

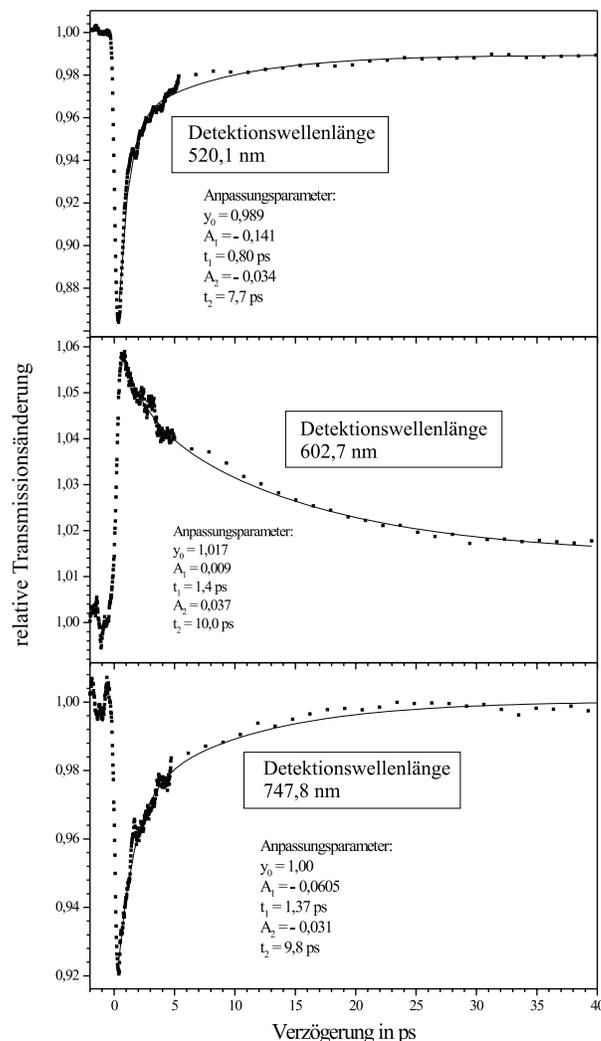


Abbildung 5.19: Drei Transienten des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates bei den Detektionswellenlängen 520,1 nm, 602,7 nm und 747,8 nm. Die Anregung durch den Pumpimpuls erfolgt bei 657 nm.

der Quantenausbeute bestimmt werden. Die Reaktion wird wegen der Anregungsenergieabhängigkeit der geringen Quantenausbeute durch einen Aktivierungsenergie-abhängigen Reaktionsschritt nach der strukturellen Relaxation bestimmt. Die Quantenausbeute beträgt für das reaktivere Isomer $9 \cdot 10^{-4}$ und für das Isomer mit der kleineren Quantenausbeute $1,1 \cdot 10^{-4}$ [17]. Die beiden Isomere unterscheiden sich in der cis-trans-Stellung der Benzophenon-Substituenten und daher in der Wechselwirkung ihrer Benzophenon- π -Elektronensysteme mit dem Dithienylethen-Schalter (vgl. Kap. 2.3.1). Die

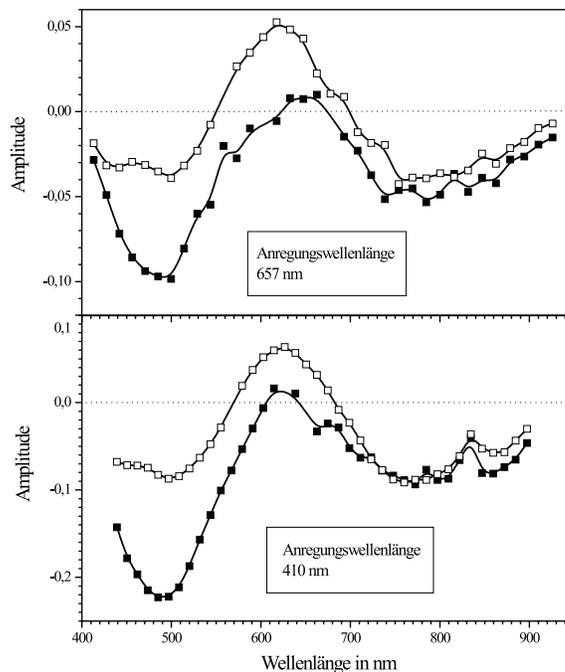


Abbildung 5.20: Vergleich der Amplituden aus der biexponentiellen Anpassungsfunktion des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates nach Anregung bei 410 nm und 657 nm. Die Abbildung zeigt die Amplitude der schnellen Komponente (gefüllte Quadrate) und die Amplitude der langsamen Komponente (offene Quadrate) der biexponentiellen Anpassung.

Aktivierungsenergie ist für das Isomer mit der höheren Quantenausbeute geringer. Die S_0 - S_1 -Absorption dieses Isomers (cis-cis) ist gegenüber der Absorption des anderen Isomers (cis-trans) blauverschoben. Es ergeben sich zwei Reaktionszeiten aus dem strukturell relaxierten Zustand P^* . Die Lebensdauer des metastabilen Zustands P^* wurde mit 9,2 ps bestimmt. Für das cis-cis-Isomer ergibt sich $\tau_{R/P^*} = \frac{\tau_P^*}{9 \cdot 10^{-4}} = \frac{9,2 \text{ ps}}{9 \cdot 10^{-4}} = 10 \text{ ns}$ und für das cis-trans-Isomer $\tau_{R/P^*} = \frac{\tau_P^*}{1,1 \cdot 10^{-4}} = \frac{9,2 \text{ ps}}{1,1 \cdot 10^{-4}} = 84 \text{ ns}$.

5.6 Die Fluoreszenz des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates

Die photophysikalischen Eigenschaften von Anthracen und von substituierten Anthryl-Derivate wurden ausgiebig untersucht. Die Auswertung von Fluo-

reszenzspektren, von solvatochromen Effekten und von zeitaufgelösten Messungen ergaben die Existenz von Ladungstransferzuständen [72, 73, 76, 77]. Für die Verbindung 9-Anthryl-Thiophen wurde hingegen duale Fluoreszenz aus einem strukturell relaxierten Zustand ohne Ladungstransfer-Charakter gefunden [71]. Zur Untersuchung der photophysikalischen Prozesse im Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat wurden Fluoreszenzlebensdauer-Messungen durchgeführt.

5.6.1 Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauermessungen

Das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat zeigt nach Anregung in die Anthryl-Gruppe eine breitbandige stark Stokes-verschobene Fluoreszenz. Zur Bestimmung der Reaktions- und Relaxationsdynamik ist die Kenntnis der Fluoreszenzlebensdauer aufschlussreich. Abb. 5.21 zeigt eine Streak-Kamera-Messung der Fluoreszenzlebensdauer nach Anregung bei 380 nm, die bei 400 nm, 430 nm und 500 nm detektiert wurde ². Die Fluoreszenzabklingkurven können biex-

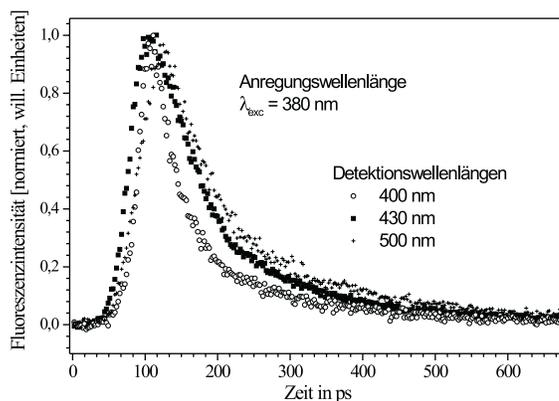


Abbildung 5.21: Zerfall der Fluoreszenz nach Anregung des Anthryl-Übergangs bei 380 nm detektiert bei 400 nm, 430 nm und 500 nm.

ponentiell angepasst werden. Die Fluoreszenzlebensdauern für die verschiedenen Detektionswellenlängen sind in Tab. 5.1 zusammengestellt. Die Fluoreszenzkinetik bei einer Detektionswellenlänge von 400 nm unterscheidet sich wesentlich von der Fluoreszenzkinetik bei 430 nm und 500 nm. Die kleine Zeitkonstante des Fluoreszenzzerfalls ist mit 36 ps um etwa einen Faktor

²Die Messung wurde von Dr. P. Baldeck durchgeführt.

Wellenlänge	Fluoreszenzlebensdauer			
	Zeit 1	Amplitude 1	Zeit 2	Amplitude 2
400 nm	36 ps	0,746	186 ps	0,255
430 nm	80 ps	0,979	389 ps	0,100
500 nm	75 ps	0,855	285 ps	0,239

Tabelle 5.1: Übersicht über die Fluoreszenzlebensdauer des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates nach Anregung bei 380 nm für unterschiedliche Detektionswellenlängen [17].

2 kleiner als bei den übrigen Wellenlängen mit etwa 80 ps. Dies kann mit einem dynamischen Stokes-Shift der Fluoreszenz erklärt werden. Das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat ist eine Verbindung mit Fluoreszenz aus einem elektronischen Mischzustand zwischen Anthryl-Gruppe und Dithienylethen-Schalter-Gruppe. Der Anregungsenergie-dichtetransfer von der Anthryl-Gruppe auf den Dithienylethen-Schalter hängt vom Torsionswinkel ab und findet mit einer Zeitkonstanten zwischen 2 ps und 40 ps statt. Das Fluoreszenzspektrum verschiebt sich mit zunehmenden Anregungsenergie-dichtetransfer langwellig. Für verschiedene andere Anthryl-substituierte Verbindungen und für Bianthryl wurde ebenfalls ein Anregungsenergie-dichtetransfer beobachtet. Das Fluoreszenzspektrum von 9-Anthryl-Thiophen [71] ist vergleichbar mit dem des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates. Meyer u.a. [71] fanden, dass der Anregungsenergie-dichtetransfer in 9-Anthryl-Oligothiophenen nicht über einen Ladungstransfer-Zustand verläuft, sondern nur durch Konformationsrelaxation im angeregten Zustand erfolgt. Der Anregungsenergie-dichtetransfer im Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat erfolgt ebenfalls aus einer Übergangskonformation ohne Ladungstransfer-Charakter heraus. Die Lösungsmittelpolarität übt keinen sichtbaren Einfluss auf die Intensitätsverteilung des Fluoreszenzspektrums aus [17]. Das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat zeigt in einer Silikon-Polymermatrix ein deutlich schmalbandigeres Fluoreszenzspektrum als in Lösung (s. Abb. 5.22), da die Polymermatrix die Torsionsbewegung und den Anregungsenergie-dichtetransfer im angeregten Zustand (vgl. Kap. 3.2.2) behindert. Der Torsionswinkel zwischen Anthryl-Gruppe und Schalter-Gruppe bleibt auf Werte nahe 90° eingeschränkt. Ein fluoreszierender metastabiler Zustand wird bevorzugt bevölkert. Die Fluoreszenzquantenausbeute nimmt im Vergleich zur Lösung von etwa 1 % auf 12 % in einer Si-

likon-Polymermatrix zu. Umgekehrt nimmt die Reaktionsquantenausbeute ab [19]. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Wechselwir-

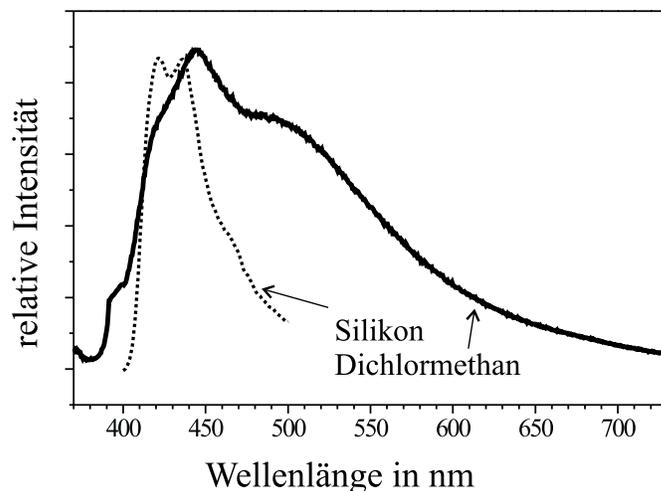


Abbildung 5.22: Der Matrixeffekt auf das Fluoreszenzspektrum des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates. Dargestellt ist das Fluoreszenzspektrum in Dichlormethan (durchgezogene Linie) und in einer Silikon-Polymermatrix (gestrichelte Linie) [19].

kung zwischen den Anthryl-Gruppen und der Dithienylethen-Schalter-Gruppe durch einen Anregungsenergiedichtetransfer erfolgt, was vergleichbar mit den für die 9-Anthryl-Oligothiophene beobachteten spektroskopischen Eigenschaften [71] ist. Die Torsionsbewegung von Anthracen im S_1 -Zustand ist entscheidend. Im elektronischen Grundzustand und im fluoreszierenden metastabilen Zustand sind die π -Elektronensysteme der beiden Gruppen in orthogonaler Stellung entkoppelt.

5.6.2 Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen

Die quantenchemisch berechnete Potenzialenergiehyperlinie für das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat (s. Kap. 3.2.2) zeigt die große Wahrscheinlichkeit für den Anregungsenergiedichtetransfer in den Kreuzungspunkten der Energie der Anthryl-Zustände mit der Energie der Dithienylethen-Schalter-Zustände. Außerdem drehen sich Anthryl- und Dithienylethen-Gruppe entlang der Reaktionskoordinate um ca. 12° aus der orthogonalen in die koplanare Stel-

lung, wodurch der Anregungsenergie-dichtetransfer in einer Übergangsgeometrie wahrscheinlich wird. Ein Ladungstransfer-Zustand wird in den Kontur-Plots der KEO-Eigenzustände durch eine Asymmetrie zwischen Elektronen und Löchern sichtbar. Die Analyse der KEO-Eigenzustände für das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat ergibt in keinem Fall einen solchen Ladungstransfer-Zustand. Die Existenz eines verdrillten intramolekularen Ladungstransfer-Zustands, wie er im Bianthryl gefunden wird [76], kann für das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen unterstreichen das experimentelle Resultat. Für das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat erfolgt der Anregungsenergie-dichtetransfer nur durch Konformationsrelaxation ohne Beteiligung eines Ladungstransfer-Zustands.

5.7 Die Ringschlussreaktion des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates

Die Ringschlussreaktion des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates kann im Spektralbereich zwischen 250 nm und 420 nm photochemisch induziert werden. Im Wellenlängenintervall zwischen 250 nm und 270 nm zeigen sowohl die Anthryl-Gruppen als auch der Dithienylethen-Schalter große Absorption. Zwischen 270 nm und 310 nm dominieren die Absorptionen der Dithienylethen-Gruppe, während das Absorptionsspektrum im Bereich zwischen 340 nm und 420 nm durch die charakteristischen Übergänge der Anthryl-Gruppen bestimmt wird. Dies wurde durch Vergleich des Absorptionsspektrums des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates mit dem Absorptionsspektrum von Methylantracen gefunden [17]. Die Entkopplung der Absorptionsspektren des Anthryl-Substituenten und des Dithienylethen-Schalters im Grundzustand wird durch die Analyse der KEM in Kap. 3.2.2 bestätigt. Durch Vergleich der transienten Absorptionsmessung für eine 272 nm-Pumppulswellenlänge (s. Kap. 5.7.1) mit einer Messung nach Anregung bei 410 nm (s. Kap. 5.7.2) kann der Anregungsenergie-dichtetransfer zwischen der Anthryl-Gruppe und dem Dithienylethen-Schalter untersucht werden. Der Anregungsenergie-dichtetransfer und die transiente Absorption wurden bereits für verschieden substituierte Anthracen-Verbindungen untersucht [71, 73, 75–77].

5.7.1 Die Ringschlussreaktion durch Anregung der Di-thienylethen-Gruppe

Die Ringschlussreaktion wurde durch den frequenzverdoppelten 544 nm-OPA-Laserpuls induziert. Die maximale Pulsenergie des 272 nm-Pumpimpuls beträgt $5\mu\text{J}$. Der Abtast-Weißlichtkontinuumpuls ist im magischen Winkel zum Pumpimpuls polarisiert. Gemessen wurde die in THF gelöste Verbindung in einer $400\mu\text{m}$ -Durchflussküvette bei einer Konzentration von $2\cdot 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. In

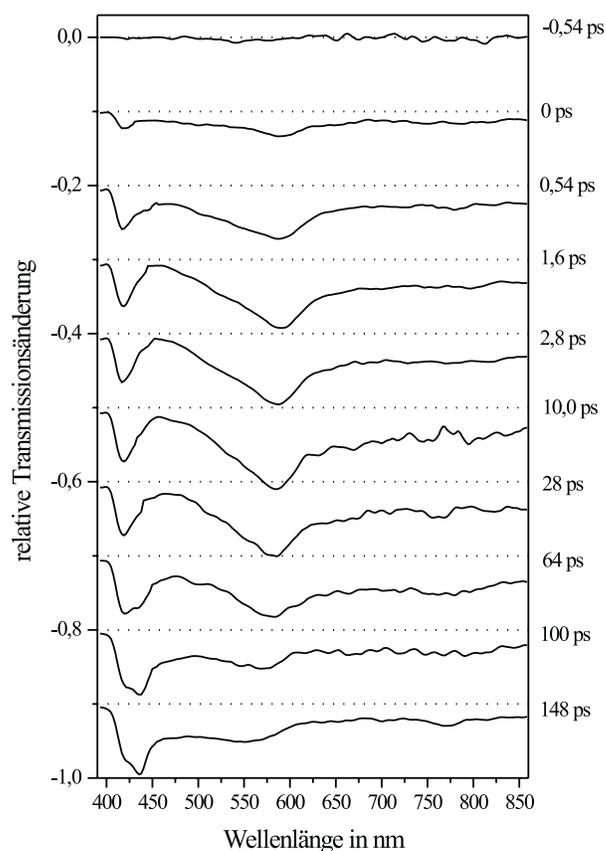


Abbildung 5.23: Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums zwischen $-0,58\text{ ps}$ und 148 ps während des Ringschlusses des Bis-Anthryl-BMTEP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 272 nm -Pumpimpuls.

Abb. 5.23 ist die zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren zwischen $-0,58\text{ ps}$ und 148 ps dargestellt. Im gesamten Wellenlängenbereich zwischen 390 nm und 860 nm dominiert die transiente Absorption mit zwei Maxima bei 420 nm und 590 nm . Zur Darstellung der zeitlichen Verände-

nung der TA ist in Abb. 5.24 das transiente Absorptionsspektrum bei einer Verzögerungszeit von 4 ps (offene Kreise), 100 ps (Kreuze) und ihre Differenz (ausgefüllte Quadrate) gezeigt. Es wird deutlich, dass die transiente Absorption bei 590 nm zerfällt und eine zusätzliche transiente Absorption bei 440 nm entsteht. Die TA bei 440 nm ist langlebig mit einer Zeitkonstan-

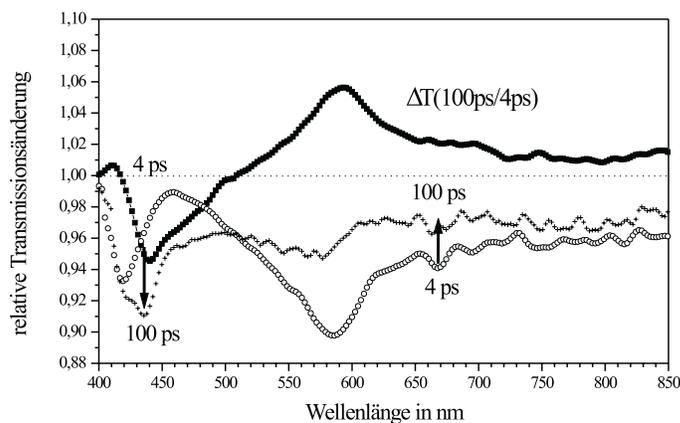


Abbildung 5.24: Relative Transmissionsänderung des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates nach 4 ps (offene Kreise), nach 100 ps (Kreuze) und die Differenz der Transmissionsänderung zwischen 100 ps und 4 ps (ausgefüllte Quadrate) für die Anregung bei 272 nm.

ten größer als 100 ps. Im Vergleich zur Anregung bei 410 nm (s. Kap. 5.7.2) zeigt sich im Spektralbereich kleiner als 500 nm für kurze Verzögerungen eine photoinduzierte Absorption und keine photoinduzierte Fluoreszenz. Durch Einstrahlung mit einem 272 nm-Pumpimpuls wird anfangs vorwiegend der Di-thienylethen-Schalter-Zustand angeregt. Durch Anregung bei 410 nm wird der Anthryl-S₁-Zustand direkt bevölkert, der eine stimulierte Fluoreszenz für Wellenlängen kleiner als 500 nm zeigt. Wichtig für die Interpretation der transienten Absorptionsspektren ist die Existenz eines parallelen und eines antiparallelen Konformers. Das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat liegt überwiegend als reaktives antiparalleles Konformer vor (Verhältnis antiparallel zu parallel ist 81:19). Die Konformationsrelaxation nach der elektronischen Anregung kann zur Geometrie der konischen Durchdringung oder im Fall des parallelen Konformers ausschließlich in einen metastabilen langlebigen Zustand erfolgen. Die Analyse der Potenzialenergiehyperlinie und der Eigenzustände des KEO zeigt, dass ein Anregungsenergie-dichtetransfer zwischen Anthryl-

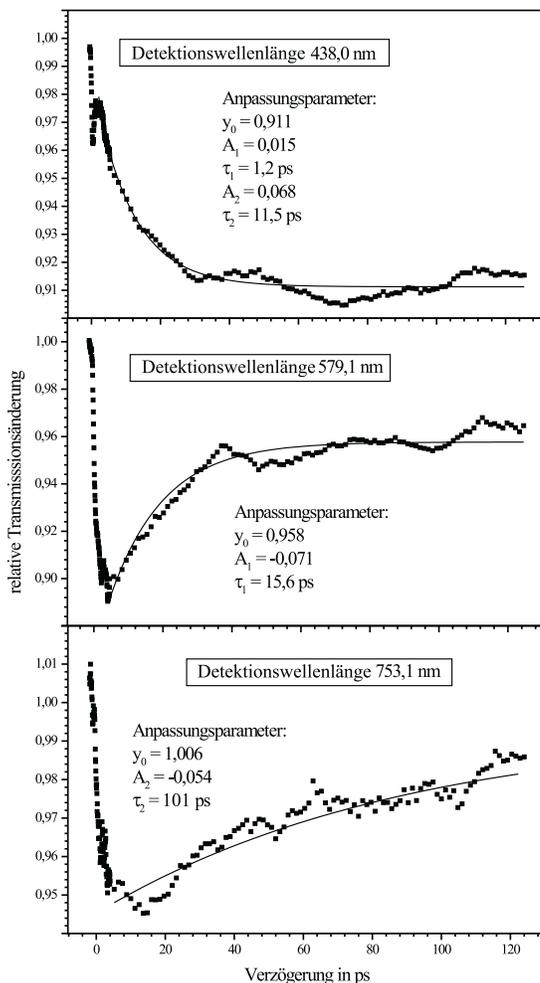


Abbildung 5.25: Drei Transienten bei den Detektionswellenlängen 438,0 nm, 579,1 nm und 753,1 nm der Ringschlussreaktion des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates nach Anregung mit einem 272 nm-Pumpimpuls.

Gruppe und Dithienylethen-Schalter im angeregten Zustand erfolgen kann. Zum einen kann der Anregungsenergie-dichtetransfer an den Kreuzungspunkten der PEHL erfolgen und zum anderen ist die vibronische Kopplung der elektronischen Zustände stark. Dies führt zu dem Resultat, dass die Anregungsenergie-dichte auch durch Anregung bei 272 nm zunächst zum S_1 -Anthryl-Zustand relaxiert, der an den Anthryl-Gruppen lokalisiert ist. Die S_1 - S_n -Absorption der Anthryl-Gruppe wird im Spektralbereich um 590 nm in Übereinstimmung mit [73] beobachtet (s. Abb. 5.24). Der Anregungsenergie-dichtetransfer von der Dithienylethen-Gruppe auf die Anthryl-Gruppe erfolgt

auf der Zeitskala der strukturellen Relaxation in Konkurrenz zur Bildung eines Anthryl-ähnlichen S_1 -Übergangszustands. Die TA bei 590 nm zerfällt mit einer Zeitkonstanten von ungefähr 16 ps. Innerhalb dieser Zeit entsteht die langlebige TA bei 440 nm mit einer Zeitkonstanten von 11,5 ps. Nach [75] kann man diese transiente Absorptionsbande dem Triplett-Triplett-Übergang der Anthryl-Gruppe zuweisen, die mit der TA der geschlossenen Form überlagert ist. Die Transiente bei 753 nm außerhalb der Absorptionsbande der geschlossenen Form ergibt einen Zerfall der TA mit einer Zeitkonstanten von 101 ps. Diese Zeit entspricht der Lebensdauer des strukturell relaxierten S_1 -Zustands des parallelen Konformers. Die Zeitkonstante der Ringschlussreaktion wird durch den Zerfall des strukturell relaxierten S_1 -Zustands des antiparallelen Konformers mittels der Quantenausbeute der Ringschlussreaktion bestimmt. Für den Zerfall des strukturell relaxierten Zustands des antiparallelen Konformers, das photoreaktiv ist, kann eine mittlere Zeitkonstante von 13,6 ps angesetzt werden. Es ergibt sich $\tau_{RS} = \frac{13,6 \text{ ps}}{0,22} = 62 \text{ ps}$. Die Zuordnung der mittleren Zeitkonstante von 13,6 ps und der langen Zeitkonstante von 101 ps erfolgt aufgrund einer spektral-zeitlichen Analyse des transienten Absorptionsspektrums³. Die spektral-zeitliche Analyse der transienten Absorptionsspektren umfasst 10 Gauß-förmige Komponenten. Dabei sind 6 Amplituden der 10 Komponenten unabhängig. Die Entwicklung der Amplituden ist in Abb. 5.26 dargestellt. In Abb. 5.27 wird beispielsweise das transiente Absorptionsspektrum für eine Verzögerung zwischen Pump- und Abtastpuls von 2 ps aus den 6 unabhängigen Komponenten überlagert. Die zeitliche Entwicklung der Amplituden der 6 unabhängigen Komponenten wurde analysiert. Die Anstiegs- und Zerfallszeiten der Dynamik sind zusammen mit den spektralen Parametern der Komponenten in Tab. 5.2 zusammengefasst. Die Komponente A7 (blau, s. Abb. 5.26) entsteht innerhalb der Zeitauflösung und zerfällt mit einer Zeitkonstanten von 1 ps. Diese Komponente kann einer TA aus dem anfangs präparierten Zustand zugeordnet werden, deren Zerfall mit der Zeit der strukturellen Relaxation in den metastabilen Zustand übereinstimmt. Die Komponente A3/A4 (rot) klingt innerhalb der Zeitauflösung des Experimentes an und zerfällt mit einer Zeitkonstanten von 10 ps. Die Komponenten A5/A6 (grün) und A8/A9 (türkis) entstehen mit einer Zeitkonstanten von 10 ps und 13 ps, die etwa der Zerfalls-

³Dr. Karla Kuldova führte die hier dargestellte Analyse anhand der transienten Absorptionsspektren in Abb. 5.23 an der Universität Grenoble durch.

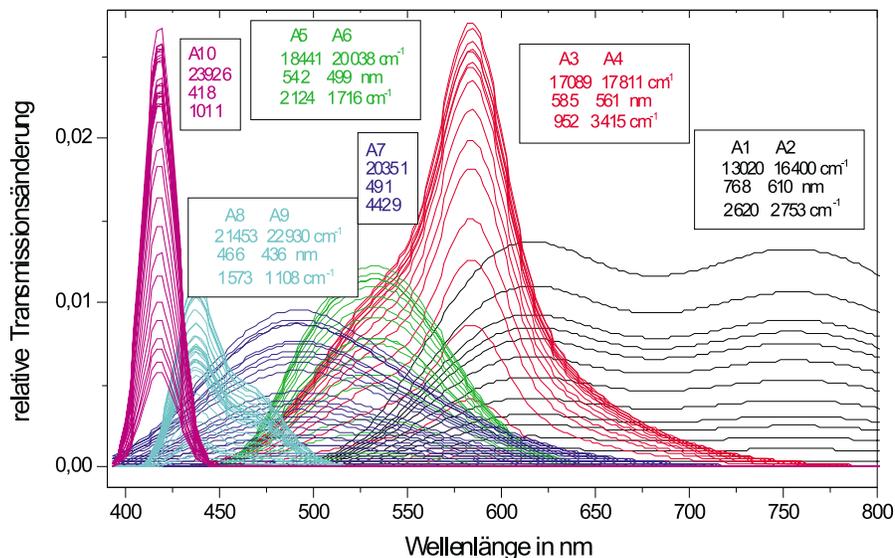


Abbildung 5.26: Die Entwicklung der Amplituden der 10 Gauß-förmigen spektralen Komponenten, aus denen sich das transiente Absorptionsspektrum zu jeder Zeit zusammensetzen lässt.

zeit der Komponente A3/A4 entspricht. Die Lebensdauern der Komponenten A5/A6 und A8/A9 sind größer als die Messzeit. Darunter ergeben die Komponenten A5/A6/A9 das stationäre Absorptionsspektrum der geschlossenen Form. Aus diesem Grund entspricht die Komponente A3/A4 dem kurzlebigen (etwa 10 ps) metastabilen Zustand des antiparallelen Konformer, für das die konrotatorische Ringschlussreaktion erfolgt, und das für die Entstehung des stationären Absorptionsspektrums der geschlossenen Form verantwortlich ist. Die Komponente A8 stimmt mit der transienten Absorption eines Triplett-Triplett-Übergangs überein, der für Anthryl-Derivate in diesem Spektralbereich erwartet wird [75]. Außerdem werden im transienten Absorptionsspektrum Komponenten gefunden, die eine Anklingszeit zwischen 0,6 ps (Komponente A10 magenta) und 1,3 ps (Komponenten A1/A2 schwarz) besitzen und für die eine längere Lebensdauer von 250 ps und 116 ps bestimmt wird. Diese Komponenten werden der TA des S_1 -Zustands des parallelen Konformer zugeschrieben (vgl. Kap 2.3). Das im S_1 -Zustand angeregte parallele Konformer hat im nicht strukturell relaxierten Zustand (Anthryl-Gruppen sind orthogonal zur Dithienylethen-Schalter-Gruppe) eine vergleichsweise hohe Fluoreszenzquantenausbeute, da die Ringschlussreaktion sterisch behindert ist. Das

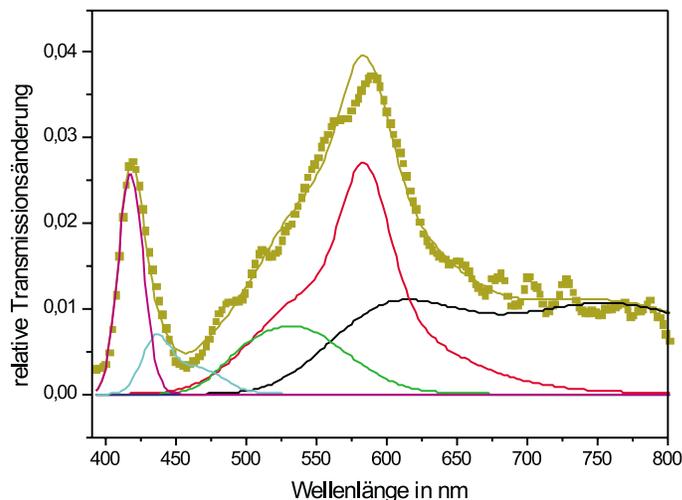


Abbildung 5.27: Überlagerung der 10 spektralen Komponenten, die das gemessene transiente Absorptionsspektrum bei einer Verzögerungszeit von 2 ps (Quadrate) ergibt.

strukturell relaxierte parallele Konformer deaktiviert durch IC und ISC, die die Lebensdauer bestimmen. Dieser Zustand zeigt Fluoreszenz mit einer geringen Quantenausbeute von etwa 1%. Die Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronensystemen senken den S_1 -Zustand energetisch ab. Daher ist die Fluoreszenz aus diesem Mischzustand im Vergleich zum reinen Anthryl-Zustand rotverschoben.

5.7.2 Die Ringschlussreaktion durch Anregung der Anthryl-Gruppe

Die Ringschlussreaktion wurde durch den frequenzverdoppelten 820 nm-Titan-Saphir-Laserpuls induziert. Die maximale Pulsenergie des 410 nm-Pumpulses beträgt $20 \mu\text{J}$. Der Abtast-Weißlichtkontinuumpuls ist im magischen Winkel zum Pumpuls polarisiert. Gemessen wurde die in THF gelöste Verbindung in einer $400 \mu\text{m}$ Durchflussküvette bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. In den transienten Absorptionsspektren zeigt sich zunächst der vom 410 nm-Pumpuls präparierte S_1 -Zustand der Anthryl-Gruppe mit einer transienten Absorption, die für Wellenlängen größer 500 nm das Spektrum dominiert (s. Abb. 5.28). Das Maximum der transienten Absorption liegt bei 570 nm. Im Wellenlängenbereich kleiner als 500 nm und für Verzöge-

	Komponente					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Lage cm^{-1}	13020	16400	17089	17811	18441	20038
FWHM cm^{-1}	2620	2753	952	3415	2124	1716
Lage nm	768	610	585	561	542	499
Anstiegszeit ps	1,3		0,3		10	
Zerfallszeit ps	116		13		\gg Messzeit	
	A7	A8	A9	A10		
Lage cm^{-1}	20351	21453	22930	23926		
FWHM cm^{-1}	4429	1573	1108	1011		
Lage nm	491	466	436	418		
Anstiegszeit ps		13,7		0,6		
Zerfallszeit ps	0,95	\gg Messzeit		250		

Tabelle 5.2: Die spektralen Parameter der 10 Komponenten für die Zerlegung der transienten Absorptionsspektren. Die Anstiegs- und Zerfallszeiten der verschiedenen Komponenten in der Abb. 5.26 wurden bestimmt.

rungszeiten kleiner als 50 ps zeigt sich eine photoinduzierte Transmissionszunahme, die einer stimulierten Fluoreszenz aus der Anthryl-Gruppe zugeordnet werden muss, da die offene Form in diesem Spektralbereich nicht absorbiert, so dass kein photoinduziertes Ausbleichen möglich ist. Damit übereinstimmend zeigt die Anthryl-Gruppe ein Fluoreszenzspektrum zwischen 380 nm und 480 nm. Die Kopplung der π -Elektronensysteme im elektronisch S_1 -angeregten Zustand der Anthryl-Gruppen und des Dithienylethen-Schalters ermöglicht den Anregungsenergie-dichtetransfer und führt weiterhin zu einem rotverschobenen Fluoreszenzspektrum des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates zwischen 400 nm und 650 nm mit einem Maximum bei 450 nm (s. Kap 2.4.1). Innerhalb der ersten Picosekunde während und nach der Anregung kann eine spektral schmale stimulierte Emission aus einem Schwingungsniveau der Anthryl-Gruppe bei 470 nm beobachtet werden. Zur Darstellung der zeitlichen Veränderung der TA zwischen 4 ps und 100 ps ist in Abb. 5.29 das transiente Absorptionsspektrum für eine Verzögerungszeit von 4 ps (offene Kreise), 100 ps (Kreuze) und ihre Differenz (ausgefüllte Quadrate) gezeigt. Es wird deutlich, dass die transiente Absorption bei 590 nm zerfällt und eine

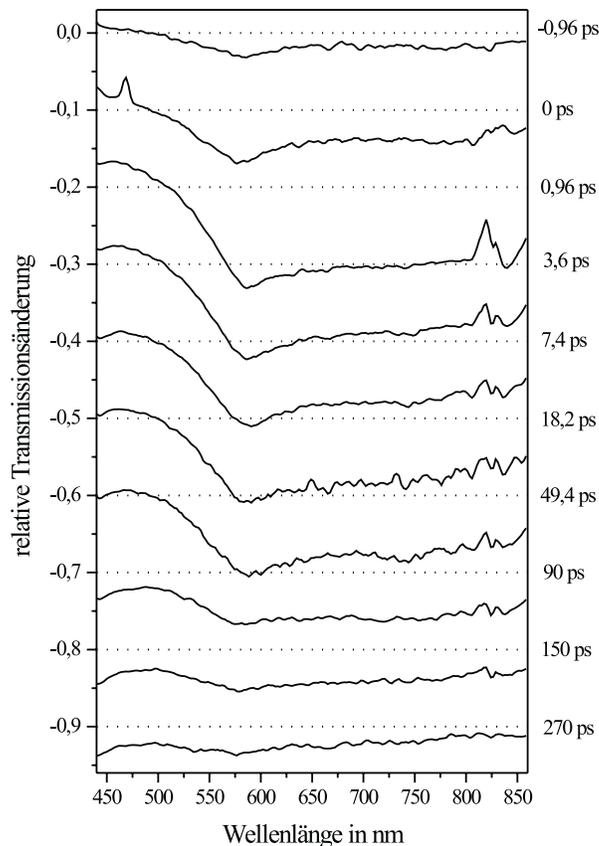


Abbildung 5.28: Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums zwischen $-0,96\text{ ps}$ und 270 ps während der Ringschlussreaktion des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 410 nm -Pumppuls.

zusätzliche transiente Absorption bei 440 nm entsteht. Das Verhalten zwischen 4 ps und 100 ps Verzögerungszeit ist im gesamten Spektralbereich zwischen 440 nm und 850 nm vergleichbar mit der Anregung bei 272 nm . Die Zeitkonstanten der Relaxationsprozesse ergeben sich durch Auswertung der Transienten bei $486,2\text{ nm}$, $579,0\text{ nm}$ und $741,5\text{ nm}$ (s. Abb. 5.30). Die breitbandige photoinduzierte Transmissionszunahme zwischen 420 nm und 500 nm zerfällt mit einer kurzen Zeitkonstanten von etwa 8 ps und einer langen Zeitkonstanten von etwa 40 ps . Die schnelle strukturelle Relaxation wird deutlich sichtbar bei einer Detektionswellenlänge von $741,5\text{ nm}$ und ihre Zeitkonstante beträgt $1,5\text{ ps}$. Der Zerfallsprozess im Spektralbereich zwischen 440 nm und 500 nm mit einer Zeitkonstanten zwischen 8 ps und 40 ps kann dem Übergang der elektronischen Anregungsmode von der Anthryl-Gruppe auf den

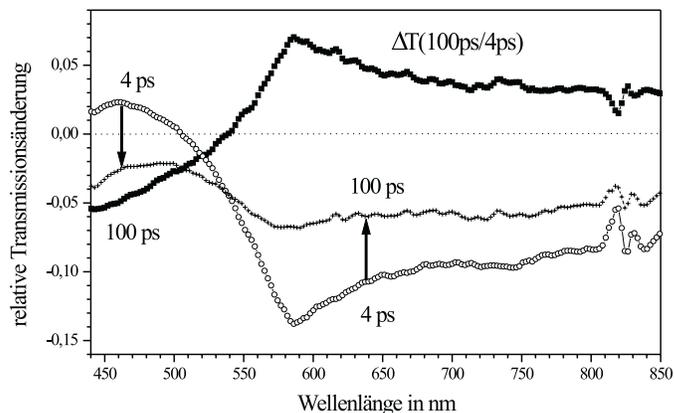


Abbildung 5.29: Relative Transmissionsänderung des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates nach 4 ps (offene Kreise), nach 100 ps (Kreuze) und die Differenz der Transmissionsänderung zwischen 100 ps und 4 ps (ausgefüllte Quadrate) für die Anregung bei 410 nm.

Dithienylethen-Schalter in Konkurrenz mit der strahlungslosen Desaktivierung zugewiesen werden. Diese Relaxation erfolgt zeitlich und spektral inhomogen, da von einer Konformationsverteilung der Anthryl-Substituenten auszugehen ist, die eine unterschiedliche Kopplung an den elektronischen Dithienylethen-Schalter bewirkt. Aus der elektronischen Anregung des Dithienylethen-Schalters heraus erfolgt der Ringschluss. Die elektronische Anregung der Dithienylethen-Schalter-Gruppe zeigt sich im Spektralbereich um 580 nm in einer TA. Dies wird auch durch die Anregung des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates bei 272 nm (s. Kap 5.8) und die Messungen der Ringschlussreaktion des Bis-Benzophenon- und Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates gezeigt. Die transiente Absorption für größere Wellenlängen außerhalb der Absorption der geschlossenen Form klingt mit einer Zeitkonstanten von 100 ps ab (s. Abb. 5.30). Diese Zeitkonstante entspricht der Lebensdauer des strukturell relaxierten Zustands des nicht-photoreaktiven parallelen Konformers. Die Zeitkonstante der Ringschlussreaktion ergibt sich aus der Lebensdauer des metastabilen Zustands des antiparallelen Konformers (ungefähr 11 ps, siehe Transiente bei 579,0 nm) und der Quantenausbeute. Die Rechnung ergibt $\tau_{RS} = \frac{11 \text{ ps}}{0,22} = 50 \text{ ps}$. Die Ergebnisse der transienten Absorptionsmessung werden in Abb. 5.31 anhand der PEHL entlang der Reaktionskoordinate dargestellt. Die Zeitkonstante für die Innere Konversion und Fluoreszenz ergibt sich unter Vernachlässigung des Intersystem-Crossing aus $\frac{1}{\tau_{ICF}} = \frac{1}{\tau_{P^*}} - \frac{1}{\tau_R}$.

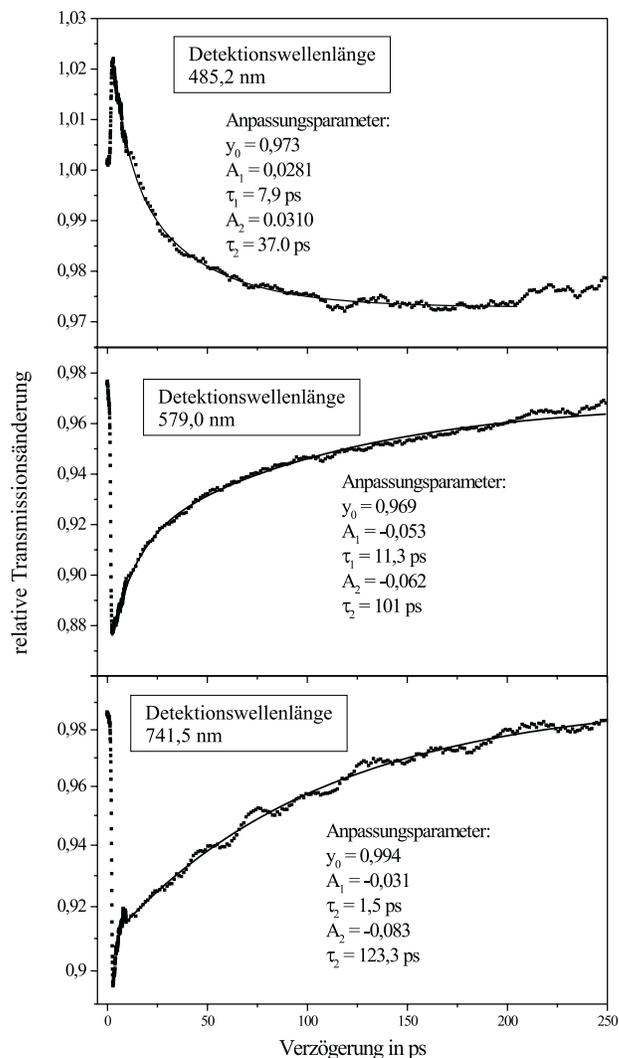


Abbildung 5.30: Drei Transienten bei den Detektionswellenlängen 741,5 nm, 579,0 nm und 486,2 nm der Ringschlussreaktion des Bis-Anthryl-BMTEP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 410 nm-Pumpimpuls.

Die Ringschlussreaktion erfolgt nach struktureller Relaxation in den S_1 -Anthryl-Zustand unabhängig von der Anregungswellenlänge. Der Zustand P^* , der nach Konformationsrelaxation bei etwa 370 pm erreicht wird, liegt in einem schwachen Potenzialminimum. Im Unterschied zum monoton fallenden Potenzialverlauf beim Bis-Aldehyd-BMTEP-Derivat erklärt dies die längere Ringschlussreaktionszeit. Die PEHL des S_1 -Anthryl-Zustands kreuzt den S_2 -Schalter-Zustand bei 330 pm und führt monoton fallend zur geschlossenen

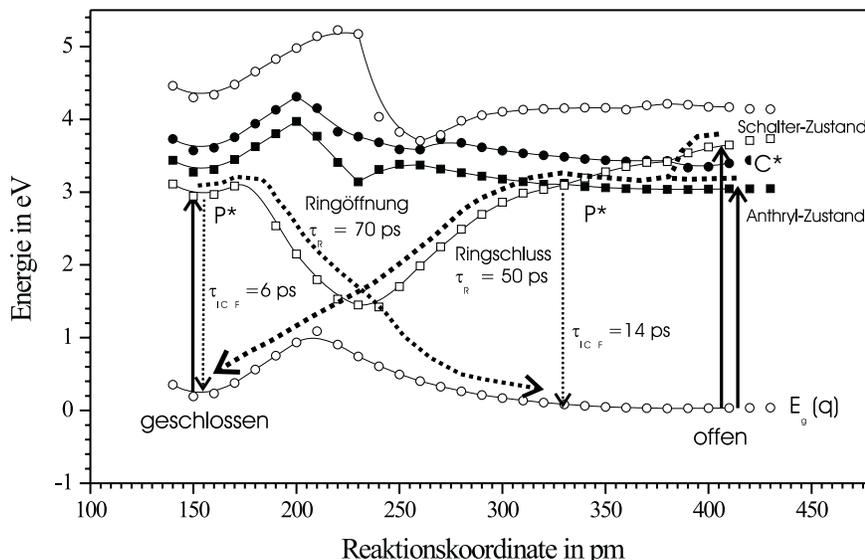


Abbildung 5.31: Die berechnete PEHL des Bis-Anthryl-BMTPF-Derivates und die Reaktions- und Relaxationspfade aus den Ergebnissen der transienten Absorptionsspektroskopie. Die Reaktions- und Relaxationszeitkonstanten der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion sind angegeben.

Form des Bis-Anthryl-BMTPF-Derivates.

5.8 Die Ringöffnungsreaktion des Bis-Anthryl-BMTPF-Derivates

Die Ringöffnungsreaktion des Bis-Anthryl-BMTPF-Derivates wird durch Anregung mit einem 540-nm-Pumpimpuls untersucht. Die Abb. 5.32 zeigt die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums zwischen $-0,38$ ps und $27,2$ ps. Im Spektralbereich zwischen 390 nm und 480 nm und zwischen 580 nm und 800 nm bestimmt die TA das Spektrum, während im Spektralbereich zwischen 510 nm und 570 nm das Ausbleichen des elektronischen Grundzustands der geschlossenen Form das Spektrum bestimmt. In diesem Spektralbereich ist die TA aus dem elektronisch angeregten Zustand überlagert. Der Zerfall des photochemisch aktivierten Zustands erfolgt monoexponentiell in der Zeit. Die Anpassung an die Messdaten ergibt im gesamten Spektralbereich einheitliche Zeitkonstanten zwischen 5 ps und 6 ps im Rahmen der Messgenauigkeit (s. Abb. 5.34). Der Untergrund der transienten Absorptionsspektren y_0 für

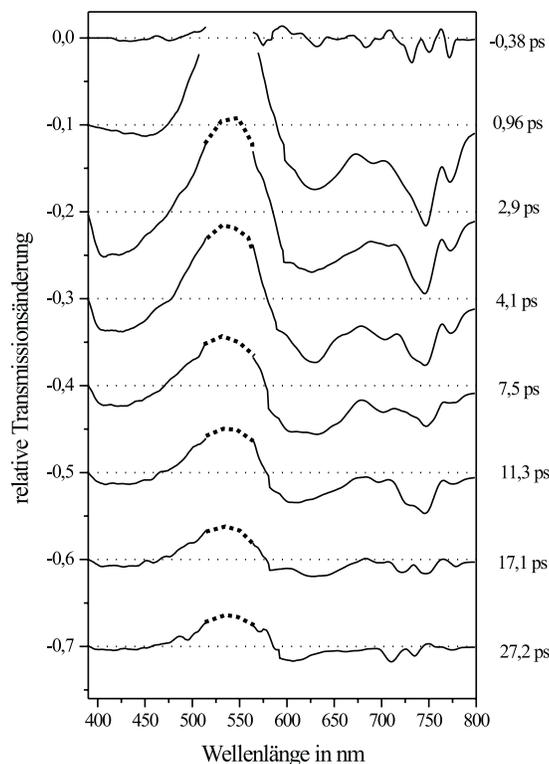


Abbildung 5.32: Die Zeitentwicklung der transienten Absorptionsspektren zwischen $-0,38$ ps und $27,2$ ps. Die Anregung erfolgt mit einem 540 nm-Pumppuls.

große Verzögerungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt die Form des S_0 - S_1 -Übergangs der geschlossenen Form (s. Abb. 5.33). Die Ringöffnungsreaktion findet auf der Zeitskala der transienten Absorptionsmessung statt. Die Bestimmung der Ringöffnungszeitkonstanten τ_{RO} kann indirekt über die Reaktionsquantenausbeute, die aktinometrisch gemessen wurde, erfolgen. Es gilt $\Phi = \frac{\tau}{\tau_{RO}}$. Daraus erhält man bei einer Quantenausbeute von $7,7\%$ für das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat $\tau_{RO} = \frac{5,4 \text{ ps}}{0,077} = 70 \text{ ps}$. Die Ergebnisse der transienten Absorptionsmessung werden in Abb. 5.31 anhand der PEHL entlang der Reaktionskoordinate dargestellt. Die Ringöffnungsreaktion erfolgt nach Anregung aus dem metastabilen Zustand P^* , der nach Konformationsrelaxation in einem Potenzialminimum liegt. Die nicht reaktive photophysikalische Desaktivierung konkurriert mit der Ringöffnungsreaktion, so dass sich eine Quantenausbeute von $7,7\%$ ergibt.

Eine kurze Betrachtung soll zeigen, dass die Bestimmung der Reaktionskinetik für die verschiedenen BMTFP-Derivate nur konsistent mit der

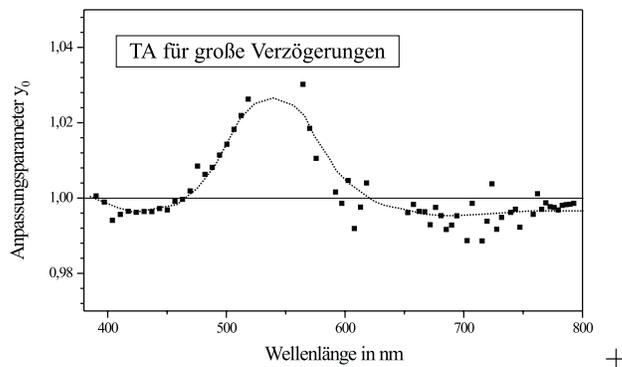


Abbildung 5.33: Der Untergrund für große Zeiten der monoexponentiellen Anpassung an die Messdaten in Abhängigkeit der Detektionswellenlänge. Es ergibt sich die spektrale Form der S_0 - S_1 -Absorption der geschlossenen Form.

Reaktionsquantenausbeute erfolgen kann. Die Überlagerung der starken TA der BMTFP-Derivate mit dem photoinduzierten Ausbleichen und die geringe Quantenausbeute machen eine direkte Auswertung der Daten selbst für eine einfache Kinetik unmöglich. Das Verhalten der transienten Absorptionssmessung erfolgt für die Ringöffnung des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates nach einer einfachen monoexponentiellen Kinetik. Zur Beschreibung dieser monoexponentiellen Kinetik ist die Unterscheidung zwischen dem präparierten Zustand C^* und dem metastabilen Zustand P^* nicht erforderlich. Die Reaktion erfolgt direkt aus dem präparierten Zustand C^* . Die direkte Bestimmung der Reaktionszeitkonstante aus den transienten Absorptionssmessungen ist auch für diesen relativ einfachen Fall nicht möglich, da die Kinetik durch die unterbestimmte Gl. 5.12 beschrieben wird. Für die Transmissionsänderung ergibt sich nach Gl. 5.12

$$\log r_T(\lambda, t) = [\epsilon_{C^*}(\lambda) - \epsilon_{PE}(\lambda)] \cdot c_{C^*}(t) \cdot l + [\epsilon_{PP}(\lambda) - \epsilon_{PE}(\lambda)] \cdot c_{PP}(t) \cdot l. \quad (5.22)$$

Dabei bezeichnet ϵ den Extinktionskoeffizienten der offenen Form (ϵ_{PE}), der geschlossenen Form (ϵ_{PP}) und des präparierten Zustands (ϵ_{C^*}). Der Extinktionskoeffizient verschwindet für die offene Form im Spektralbereich $\lambda \geq 420 \text{ nm}$: $\epsilon_{PP} \approx 0$. Man kann Gl. 5.22 für den Verzögerungszeitpunkt Null und große Zeiten innerhalb der Absorptionsbande der geschlossenen Form auswerten und erhält:

$$\begin{aligned} t = 0 : \quad \Delta T_0 &= (\epsilon_{C^*} - \epsilon_{PE}) \cdot c_{C^*} \cdot l \\ t = \infty : \quad \Delta T_\infty &= -\epsilon_{PP} \cdot c_{PP} \cdot l \end{aligned} \quad (5.23)$$

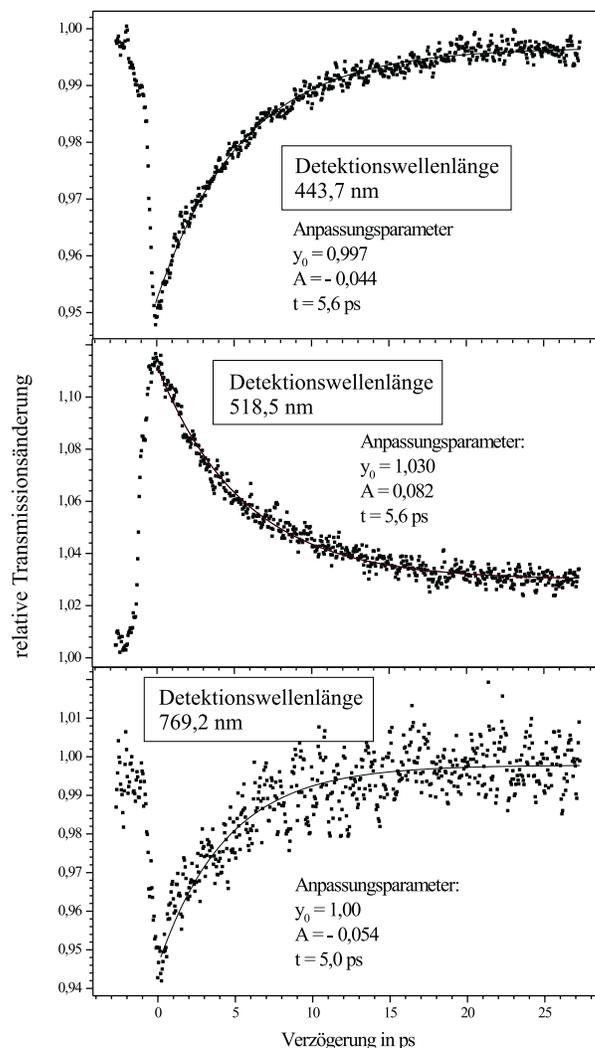


Abbildung 5.34: Die Transienten der photoinduzierten Absorption bei 443,7 nm und 769,2 nm und des photoinduzierten Ausbleichens bei 518,5 nm der transienten Absorptionsmessung der Ringöffnung des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 540 nm-Pumpimpuls.

Die Reaktionsquantenausbeute ist über das Verhältnis der Konzentration der Moleküle im präparierten Zustand und der Konzentration des Photoproduktes (offene Form) gegeben. Man erhält aus den letzten Gleichungen:

$$\Phi = \frac{c_{PP}}{c_{C^*}} = \frac{\Delta T_{\infty}}{\Delta T_0} \cdot \frac{\epsilon_{PE} - \epsilon_{C^*}}{\epsilon_{PE}} = \frac{\tau}{\tau_{RO}} \quad (5.24)$$

Die Bestimmung der Reaktionszeitkonstanten τ_{RO} ist allein aus den kinetischen Messungen nicht möglich, da sich das Ausbleichen mit der TA überla-

gert. Das hat zur Folge, dass der Wert für ϵ_{C^*} in Gl. 5.24 nicht unabhängig bestimmt werden kann. Das Verhältnis $\frac{\Delta T_\infty}{\Delta T_0}$ lässt sich aus den Amplituden A und dem Parameter y_0 für 518,5 nm bestimmen. Der Extinktionskoeffizient ϵ_{C^*} des präparierten Zustands kann wiederum nur indirekt mit der Kenntnis der Reaktionsquantenausbeute bestimmt werden. Es ergibt sich $\frac{\Delta T_\infty}{\Delta T_0} = \frac{0,03}{0,03+0,082} = 0,27$. Um die Gl. 5.24 konsistent ($\Phi = 0,077$) zu erfüllen, ergibt sich für $\epsilon_{C^*} = 0,73 \cdot \epsilon_{PP}$.

5.9 Diskussion

5.9.1 Ringöffnungsreaktion

Der Mechanismus der Ringöffnungsreaktion unterscheidet sich prinzipiell vom Mechanismus der Ringschlussreaktion. In Abhängigkeit vom Substituenten führt die Wechselwirkung des π -Elektronensystems mit den Diethienylethen-Schalter-Elektronensystem zu einer Energieabsenkung des S_0 - S_1 -Übergangs der geschlossenen Form. Die Absorption der geschlossenen Form verschiebt sich zu längeren Wellenlängen. Die Lage des Absorptionsmaximums nach Tab. 2.2 hängt vom Substituenten ab. Die Form der Potenzialenergiehyperlinie der Reaktionskoordinaten zeigt eine Aktivierungsbarriere der Ringöffnungsreaktion. Die Reaktion durchläuft die Geometrie einer konischen Durchdringung, deren energetische Lage auf der Potenzialenergiehyperfläche durch das zentrale Cyclohexadien-Elektronensystem bestimmt wird. Eine Mischung mit dem Substituenten- π -Elektronenzustand entfernt den strukturell relaxierten Zustand P^* energetisch und geometrisch von der konischen Durchdringung. Die abnehmende Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion mit zunehmender Wellenlänge des S_0 - S_1 -Übergangs der geschlossenen Form bestätigt dies [17]. Eine besonders effektive Delokalisierung der π -Elektronen wird durch Carotinoid-Substituenten erreicht, die eine starke bathochrome Verschiebung der S_0 - S_1 -Absorption zeigen ($\lambda_{max} = 660 \text{ nm} - 680 \text{ nm}$) [89]. Die Quantenausbeute der Ringöffnung beträgt für diese Verbindungen maximal $2,8 \cdot 10^{-4}$. Die höchste Quantenausbeute wird mit 7,7% für das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat gemessen, das den kurzwelligsten S_0 - S_1 -Übergang der untersuchten BMTFP-Derivate besitzt. Eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Energie des S_0 - S_1 -Übergangs der geschlossenen BMTFP-Derivate ergab eine Schwellenwellenlänge

Substituenten	Reaktionszeitkonstanten		
	Ringschlussreaktion	Ringöffnungsreaktion	
	τ_R	τ_{R/C^*}	τ_{R/P^*}
Bis-Aldehyd	2,8 ps		
RO: 410 nm		30 ps	376 ps
RO: 610 nm			337 ps
Bis-Anthryl			70 ps
RS: 272 nm	62 ps		
RS: 410 nm	50 ps		
Bis-Benzophenon	2,0 ps		
RO: cis-cis-Isomer			10 ns
RO: cis-trans-Isomer			84 ns

Tabelle 5.3: Übersicht über die bestimmten Reaktionszeitkonstanten für die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion der BMTFP-Derivate in Abhängigkeit von den Substituenten (RS: Ringschluss; RO: Ringöffnung).

der Photoreaktivität von 740 nm [29]. Darüberhinaus zeigt die Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion eine logarithmische Zunahme mit der Energie des S_0 - S_1 -Übergangs. Die Existenz einer durch Ausweitung der π -Konjugation bedingten Reaktionsbarriere wird durch die zeitaufgelösten Messungen bestätigt. Die transienten Absorptionmessungen zeigen für das Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat einen Unterschied in der Reaktionsquantenausbeute der Ringöffnungsreaktion zwischen der Anregung in den S_1 - und S_2 -Zustand. Die elektronische Überschussenergie des S_2 -Zustands kann während der strukturellen Relaxation zur Überwindung der Aktivierungsbarriere der Ringöffnungsreaktion genutzt werden. Tab. 5.3 stellt die gemessenen Zeitkonstanten der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion zusammen. Die Bestimmung der Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates ergibt zwei in ihrer Photoreaktivität unterschiedliche Isomere. Dies ist bedingt durch die cis-trans-Isomerie der Benzophenon-Substituenten, die durch π -Orbitalwechselwirkung unterschiedlich stabilisierte geschlossene Formen ergeben. Das elektronisch stabilere cis-cis-Isomer besitzt ein leicht bathochrom verschobenes Absorptionsspektrum [17]. Es werden zwei unterschiedliche Reaktionszeiten für die beiden Isomere bestimmt.

5.9.2 Ringschlussreaktion

Die Ringschlussreaktion erfolgt aus der Geometrie der konischen Durchdringung nach struktureller Relaxation. Die UV-Anregung der unterschiedlichen BMTFP-Derivate bevölkert den angeregten Dithienylethen-Schalter- S_1 -Zustand, den angeregten Substituenten- S_1 -Zustand oder einen elektronisch angeregten Hybridzustand. Die Anregung des Dithienylethen-Schalter- S_1 -Zustands oder eines S_1 -Hybridzustands mit dem Substituenten führt mit hoher Quantenausbeute zum Ringschluss. Die Kinetik wird durch die schnelle strukturelle Relaxation bestimmt, und die Ringschlussreaktion läuft mit Zeitkonstanten zwischen 2 ps und 2,8 ps ab. Nach Anregung eines elektronisch angeregten Substituenten- S_1 -Zustands (Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat) wird die Reaktion durch die Kinetik des Anregungsenergiedichtetransfer auf die Dithienylethen-Schalter-Gruppe bestimmt. In diesem Fall läuft die Reaktion mit einer kleineren Quantenausbeute, die durch den Anregungsenergiedichtetransfer bestimmt ist, wesentlich langsamer aus einem strukturell relaxierten Zustand ab. Auch für die ursprüngliche Anregung des Dithienylethen-Schalters bei 272 nm wird zunächst die Anregungsenergiedichte durch Innere Konversion oder an den energetischen Kreuzungspunkten der PEHL auf den S_1 -Anthryl-Zustand übertragen. Der Reaktionsmechanismus ist vergleichbar mit der Anregung bei 410 nm. Für das Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat führen die besonderen Eigenschaften des Substituenten zu einer wesentlich erhöhten Reaktionszeitkonstanten zwischen 50 ps und 62 ps. Mechanistisch läuft die Ringschlussreaktion nur bei Anregung des Dithienylethen-Schalter-Zustands ohne Konkurrenz mit dem Elektronensystem des Substituenten ultraschnell im ps-Zeitbereich ab. Sie ist dann kaum durch eine Aktivierungsbarriere gehindert, sondern verläuft durch einen entropischen strukturellen Trichter der konischen Durchdringung. Die transienten Absorptionmessungen zeigen wesentlich längere Relaxationskonstanten für den strukturell relaxierten Zustand des nicht photoreaktiven parallelen Konformers (größer als 100 ps), für das die konrotatorische Ringschlussreaktion photochemisch verboten ist. Ein Übergang in einen Triplett-Zustand durch Inter-System-Crossing wird in einem langlebigen Untergrund der TA beobachtet.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die elektrozyklische Ringöffnung- und Ringschlussreaktion erfolgt über den Mechanismus der konischen Durchdringung vom Cyclohexadien-Hexatrien-Typ. Die Untersuchung der Ringöffnungsreaktion an Cyclohexadien zeigt, dass diese Reaktion ultraschnell erfolgt. Die Einbettung des molekularen Cyclohexadien-Hexatrien-Systems in die funktionelle Umgebung der Dithienylethen-Derivate verändert die Reaktionskinetik und den Reaktionsmechanismus. Dabei unterscheidet sich die Ringschlussreaktion wesentlich von der Ringöffnungsreaktion. Die gemessenen Quantenausbeuten für die Ringöffnungsreaktion und die theoretische Berechnung der Potenzialenergiehyperlinie zeigen, dass die Ringschlussreaktion über eine Potenzialbarriere eine konische Durchdringung der Potenzialenergiehyperflächen erreicht. Das π -Elektronensystem der Substituenten wechselwirkt mit dem π -Elektronensystem des Dithienylethen-Schalter-Zustands und stabilisiert die geschlossene Form. Die Molekülgeometrie der konischen Durchdringung ist im wesentlichen durch den Dithienylethen-Schalter-Zustand bestimmt. Die Anregungsenergie-dichte am Dithienylethen-Schalter induziert die strukturellen Änderungen, die eine Ringöffnung auf die Potenzialenergiehyperfläche im Grundzustand der offenen Form einleiten. Wenn der Substituent um die Anregungsenergie-dichte des Dithienylethen-Schalters konkurriert, führt dies zu einer Absenkung der Energie des metastabilen Zustands und damit zu einer Abnahme der Quantenausbeute. Daher spielt der Prozess der strukturellen Relaxation eine wichtige Rolle im Verlauf der Reaktion. Wird der metastabile Zustand auf der S_1 -Potenzialenergiehyperfläche durch das π -Elektronensystem des Substituenten relativ zur konischen Durchdringung weit abgesenkt,

so nimmt die Reaktionsquantenausbeute des strukturell relaxierten Zustands ab (vgl. insbesondere das Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivat). Die zunehmende Rotverschiebung des S_0 - S_1 -Absorptionsübergangs korreliert mit einer Abnahme der Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion. Die transienten Absorptionsmessungen zeigen die strukturelle Relaxation auf einer Zeitskala zwischen 0 ps und 2 ps. Die Reaktionskinetik kann für die Reaktionen ultraschnell erfolgen, die strukturell in die Geometrie der konischen Durchdringung relaxieren. Die strukturelle Relaxation erfolgt vorwiegend und für die Ringöffnungsreaktion in einen metastabilen Übergangszustand auf der S_1 -Potentialenergiehyperfläche, dessen Lebensdauer durch strahlungslose Prozesse bestimmt ist. Die gemessene Zeiten der strahlungslosen Relaxation liegen zwischen 8 ps und 14 ps (τ_{P^*}). Die Ringöffnungsreaktion aus dem metastabilen Zustand ist durch eine Substituenten-abhängige Barriere gehindert. Die Zeitkonstante der Ringöffnungsreaktion beträgt $\frac{\tau_{P^*}}{\phi}$. Der Verlauf der Potentialenergiehyperlinie und die hohe Quantenausbeute zeigen, dass die Ringschlussreaktion durch Konformationsrelaxation zur konischen Durchdringung führt. Die Aktivierungsbarriere des metastabilen Übergangszustands ist für die Ringschlussreaktion weniger ausgeprägt. Die Ringschlussreaktion wird im UV-Spektralbereich photochemisch induziert. Es muß dort zwischen einer Anregung des Substituenten und des Dithienylethen-Schalter-Zustands unterschieden werden, deren Absorptionsspektren sich überlagern und/oder elektronisch koppeln können. Entscheidend nach Anregung des Substituenten ist der Anregungsenergiedichtetransfer auf die Dithienylethen-Schalteinheit. Die Entkopplung beider π -Elektronensysteme (Substituent und Dithienylethen) hat eine Abnahme der Quantenausbeute der Reaktion zur Folge (Bis-Anthryl-BMTFP-Derivat). Die Analyse der Kollektiven Elektronischen Moden des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates zeigt, dass ein Anregungsenergietransfer entlang der Reaktionskoordinaten durch Torsion aus der orthogonalen in eine koplanarere Geometrie ermöglicht wird. Die offene Form existiert in einem parallelen und einem antiparallelen Konformation. Das parallele Konformer führt keinen konrotatorischen Ringschluss durch, sondern relaxiert strukturell in einen langlebigen Zustand (≥ 100 ps), dessen Lebensdauer von den photophysikalischen Abklingprozessen in den Grundzustand des Photoeduktes bestimmt wird. Für die Anregung der geschlossenen Form existiert ebenfalls ein metastabiler Zustand mit einer Lebensdauer um 7 ps, der vorwiegend durch strahlungslose Prozesse zerfällt und mit einer Quantenaus-

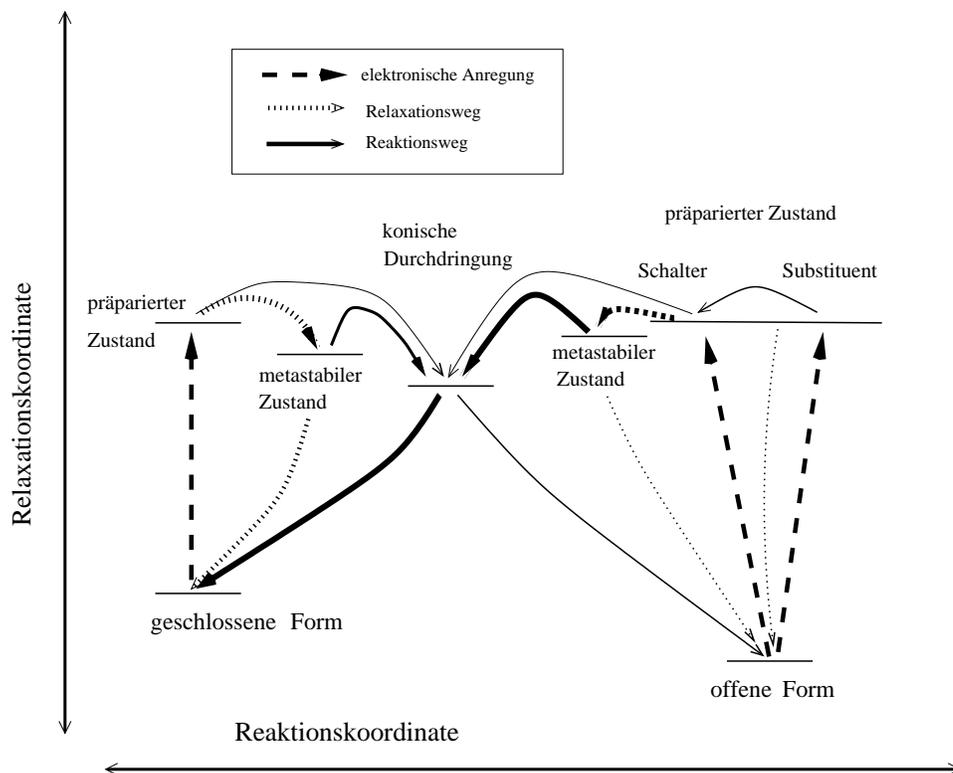


Abbildung 6.1: Schematische Zusammenfassung der Reaktionspfade und Relaxationswege der Ringöffnungsreaktion und Ringschlussreaktion der BMTFP-Derivate. Die Wahrscheinlichkeit für die Relaxation und Reaktion ist qualitativ durch unterschiedlich dicke Pfeile eingezeichnet.

beute von 7,7% zur Ringöffnung führt.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Molekulare Struktur der Verbindungsklasse der Diarylethene. . . .	7
2.2	Molekulare Struktur der offenen und geschlossenen Form der BMTFP-Derivate.	8
2.3	Photochromie der BMTFP-Derivate am Beispiel des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates.	9
2.4	Die AM1-optimierte Geometrie des parallelen und des anti-parallelen Konformers des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates.	12
2.5	Die AM1-optimierte Geometrie des parallelen und des antiparallelen Konformers des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates.	13
2.6	Die Abhängigkeit der Grundzustandsenergie der AM1-optimierten Geometrie des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates vom Torsionswinkel zwischen Cyclopenten-Gruppe und Thiophen-Gruppe.	13
2.7	Die Abhängigkeit der Energie der AM1-optimierten Geometrie des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates vom Torsionswinkel zwischen Cyclopenten-Gruppe und Thiophen-Gruppe.	14
2.8	Die unterschiedlichen cis-trans Isomeren des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates.	16
2.9	Statische Absorptionsspektren der offenen und geschlossenen Form der unterschiedlich substituierten BMTFP-Derivate.	18
2.10	Statisches Absorptionsspektrum der offenen und geschlossenen Form des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates und das Fluoreszenzspektrum der offenen Form nach Anregung bei 355 nm.	20
3.1	Schematische zweidimensionale Darstellung der Eigenzustände des Kollektiven Elektronischen Oszillators.	26
3.2	Strukturformel der offenen Form des Bis-Aldehyd-BMTFP dargestellt mit der Nummerierung der Atome C, S, F und O.	29
3.3	Darstellung der S_0 -, S_1 - und S_2 -Potenzialenergiehyperlinie in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate	30

3.4	Aus den Oszillatorstärken und Frequenzen der KEO-Eigenzustände berechnetes stationäres Absorptionsspektrum der offenen und der geschlossenen Form des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates.	31
3.5	Abhängigkeit des Torsionswinkels zwischen Aldehyd-Substituenten und Thiophen-Ring vom C-C-Abstand der Bindung-bildenden Kohlenstoffatome.	32
3.6	Zweidimensionale Kontur-Darstellung der Grundzustandsdichtematrix für die offene und geschlossene Form des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates.	32
3.7	Entwicklung des Matrixelementes $\xi_{9,19}$ zwischen den Kohlenstoffatomen C9 und C19 in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate. . . .	33
3.8	Zweidimensionale Kontur-Darstellung der KEO-Eigenzustände des ersten und zweiten elektronischen Übergangs für die offene und die geschlossene Form des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates.	34
3.9	Änderung der Kohärenz innerhalb der Blöcke L (O1 bis C9) und R (C19 bis O27) und zwischen den Blöcken L und R.	35
3.10	Die Strukturformel der offenen Form des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates ist mit der Nummerierung der Atome C, S und F dargestellt.	36
3.11	Darstellung der E_g und E_1 bis E_4 Potenzialenergiehyperlinie in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate (C16-C36-Abstand).	37
3.12	Zweidimensionale Kontur-Darstellung der vier energetisch niedrigsten KEO-Eigenzustände für die geschlossene Form des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates.	37
3.13	Zweidimensionale Kontur-Darstellung der vier energetisch niedrigsten KEO-Eigenzustände für die offene Form des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates.	38
3.14	Abhängigkeit des Torsionswinkels zwischen den Kohlenstoffatomen C12-C14-C18-C19 in Abhängigkeit des C16-C36-Abstands.	40
3.15	Aus den Oszillatorstärken f_ν und Frequenzen Ω_ν der KEO-Eigenzustände berechnetes stationäres Absorptionsspektrum der offenen und geschlossenen Form des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates.	40
4.1	Aufbau des Ti-Saphir-Oszillators.	43
4.2	Selbstfokussierende Kerrlinsen-Wirkung des Ti-Saphir-Kristalls im Oszillator für hohe Intensitäten.	43
4.3	Das Prismenpaar als ein Element mit negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion.	44
4.4	Schematischer Aufbau der Chirped-Puls-Verstärkung.	46
4.5	Aufbau des Autokorrektors.	48

4.6	Autokorrelationsmessung der Oszillator-Pulse und Verstärker-Pulse.	49
4.7	Aufbau des Optisch Parametrischen Verstärkers.	50
4.8	Schematische Darstellung der Kenngrößen und funktionellen Einheiten im Optisch Parametrischen Verstärker.	51
4.9	Abhängigkeit der Zentralwellenlänge des OPA-Signalpuls von der Verzögerung zwischen Weißlichtpuls und OPA-Pumpimpuls.	52
4.10	Abhängigkeit der spektralen Signal-Pulsbreite von der Zentralwellenlänge des OPA-Signalpuls.	53
4.11	Autokorrelation der OPA-Pulse für eine OPA-Wellenlänge von 613 nm bei einer CPA-Pulsdauer von 108,8 fs und einer OPA-Wellenlänge von 635 nm bei 138,0 fs.	54
4.12	Pulsdauer der Prismenpaar-komprimierten 620 nm-OPA-Pulse in Abhängigkeit vom Prismenabstand.	56
4.13	Darstellung des Chirps $\Delta\omega(t)$ eines durch SPM spektral verbreiterten Pulses.	58
4.14	Anpassung der bestimmten Zeitnullpunkte in Abhängigkeit der Wellenlänge durch eine Sellmeier-Funktion.	60
4.15	Aufbau für die transiente Absorptionsmessung mit Frequenzverdopplung und Prismenpaar-Kompression der sichtbaren OPA-Pulse.	64
4.16	Schematische Darstellung der Überlappgeometrie zur Erklärung des Einflusses auf die Zeitauflösung.	66
4.17	Instrumentenfunktion der transienten Absorptionsmessung für einen 600 nm Pumpimpuls und eine 426 nm/ 591 nm Weißlichtpulskomponente.	68
4.18	Instrumentenfunktion der transienten Absorptionsmessung für einen 275 nm Pumpimpuls und eine 485 nm / 661 nm WLKP-Komponente .	69
5.1	Niveau-Darstellung der im kinetischen Modell relevanten Zustände.	73
5.2	Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums während des Ringschlusses des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates.	79
5.3	Relative Transmissionsänderung des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates nach 6 ps, nach 280 ps und die Differenz der Transmissionsänderung zwischen 280 ps und 6 ps.	80
5.4	Vier Transienten bei den Detektionswellenlängen 438,0 nm, 471,0 nm, 546,3 nm und 635,0 nm der transienten Absorptionsmessung des Ringschlusses des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 285 nm-Pumpimpuls.	81
5.5	Die im kinetischen Modell relevanten Zustände auf der berechneten Potenzialenergiehyperlinie für das Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat. .	82

5.6	Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums während der Ringöffnung des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 610 nm-Pumpuls.	83
5.7	Der Anpassungsparameter y_0 und die Amplituden A_1 und A_2 der biexponentiellen Anpassung für die Ringöffnungsreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates angeregt bei 610 nm.	84
5.8	Drei Transienten bei den Detektionswellenlängen 439,0 nm, 543,5 nm und 692,9 nm der transienten Absorptionssmessung der Ringöffnungsreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 610 nm-Pumpuls.	85
5.9	Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums während der Ringöffnung des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 410 nm-Pumpuls.	86
5.10	Darstellung der Amplituden der schnellen Komponente und der langsamen Komponente und des langlebigen Anteils y_0 der Anpassungsfunktion für die Messung der Ringöffnungsreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates nach 410 nm-Anregung.	87
5.11	Drei Transienten bei den Detektionswellenlängen 461,1 nm, 579,1 nm und 764,6 nm der transienten Absorptionssmessung der Ringöffnungsreaktion des Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 410 nm-Pumpuls.	88
5.12	Vergleich der beiden Transienten nach 410 nm und 610 nm Anregung detektiert bei 580 nm innerhalb der S_0 - S_1 -Absorptionsbande der geschlossenen Form.	89
5.13	Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums während des Ringschluss des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 285 nm-Pumpuls.	90
5.14	Relative Transmissionsänderung des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates nach 5 ps, nach 50 ps und die Differenz der Transmissionsänderung zwischen 50 ps und 5 ps.	91
5.15	Darstellung von drei Transienten bei 461,6 nm, 579,1 nm und 695,0 nm der transienten Absorptionssmessung des Ringschlusses des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 288 nm-Pumpuls.	92
5.16	Die zeitliche Entwicklung des transienten Absorptionsspektrums für die Anregung des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates bei 410 nm.	94

5.17	Die Transienten des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates bei den Detektionswellenlängen 520,1 nm, 614,6 nm und 797,1 nm nach Anregung bei 410 nm.	95
5.18	Die zeitliche Entwicklung des transienten Absorptionsspektrums für die Anregung des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates mit einem 657 nm-Pumpimpuls.	97
5.19	Drei Transienten des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates bei den Detektionswellenlängen 520,1 nm, 602,7 nm und 747,8 nm. Die Anregung durch den Pumpimpuls erfolgt bei 657 nm.	98
5.20	Vergleich der Amplituden aus der biexponentiellen Anpassungsfunktion des Bis-Benzophenon-BMTFP-Derivates nach Anregung bei 410 nm und 657 nm.	99
5.21	Zerfall der Fluoreszenz nach Anregung des Anthryl-Übergangs bei 380 nm detektiert bei 400 nm, 430 nm und 500 nm.	100
5.22	Matrixeffekt auf das Fluoreszenzspektrum des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates	102
5.23	Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums zwischen -0,58 ps und 148 ps während des Ringschlusses des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 272 nm-Pumpimpuls.	104
5.24	Relative Transmissionsänderung des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates nach 4 ps, nach 100 ps und die Differenz der Transmissionsänderung zwischen 100 ps und 4 ps für die Anregung bei 272 nm.	105
5.25	Drei Transienten bei den Detektionswellenlängen 438,0 nm, 579,1 nm und 753,1 nm der Ringschlussreaktion des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates nach Anregung mit einem 272 nm-Pumpimpuls.	106
5.26	Die Entwicklung der Amplituden der 10 Gauß-förmigen spektralen Komponenten, aus denen sich das transiente Absorptionsspektrum zu jeder Zeit zusammensetzen lässt.	108
5.27	Überlagerung der 10 spektralen Komponenten, die das gemessene transiente Absorptionsspektrum bei einer Verzögerungszeit von 2 ps (Quadrate) ergibt.	109
5.28	Die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums zwischen -0,96 ps und 270 ps während der Ringschlussreaktion des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 410 nm-Pumpimpuls.	111
5.29	Relative Transmissionsänderung des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates nach 4 ps, nach 100 ps und die Differenz der Transmissionsänderung zwischen 100 ps und 4 ps für die Anregung bei 410 nm.	112

5.30 Drei Transienten bei den Detektionswellenlängen 741,5 nm, 579,0 nm und 486,2 nm der Ringschlussreaktion des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 410 nm-Pumppuls. 113

5.31 Die berechnete PEHL des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates und die Reaktions- und Relaxationspfade aus den Ergebnissen der transienten Absorptionsmessungen 114

5.32 Die Zeitentwicklung der transienten Absorptionsspektren zwischen 0,38 ps und 27,2 ps. Die Anregung erfolgt mit einem 540 nm-Pumppuls. 115

5.33 Der Untergrund für große Zeiten der monoexponentiellen Anpassung an die Messdaten in Abhängigkeit der Detektionswellenlänge. 116

5.34 Die Transienten der photoinduzierten Absorption bei 443,7 nm und 769,2 nm und des photoinduzierten Ausbleichens bei 518,5 nm der transienten Absorptionsmessung der Ringöffnung des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates. Die Anregung erfolgt mit einem 540 nm-Pumppuls. 117

6.1 Schematische Zusammenfassung der Reaktionspfade und Relaxationswege der Ringöffnungsreaktion und Ringschlussreaktion der BMTFP-Derivate. Die Wahrscheinlichkeit für die Relaxation und Reaktion ist qualitativ durch unterschiedlich dicke Pfeile eingezeichnet. 123

Tabellenverzeichnis

2.1	Das Verhältnis der Konzentration des parallelen Konformers zum antiparallelen Konformer im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur von 293 K nach Gl. ??	14
2.2	Die Wellenlängen der maximalen Extinktion λ_{max} des langwelligen optischen Übergangs der geschlossenen BMTFP-Derivate (gemessen in Toluol) [17]	19
2.3	Übersicht über die Quantenausbeute für die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion der BMTFP-Derivate in Abhängigkeit der Substituenten. Die Bestimmung erfolgt für das Bis-Anthryl- und Anthryl-Aldehyd-BMTFP-Derivat in [†] Methylcyclohexan und für das Bis-Benzophenon- und Bis-Aldehyd-BMTFP-Derivat in ^{††} Toluol [17].	21
4.1	Ergebnisse der Autokorrelationsbreiten und die daraus nach Gl. ?? errechnete Oszillator-Pulsdauer und CPA-Pulsdauer (alles FWHM)	48
4.2	Ergebnisse für die Autokorrelationsbreite und Pulsdauer der OPA-Pulse für zwei unterschiedliche Pumpulsdauern und jeweils drei verschiedene OPA-Wellenlängen. Die spektralen Breiten der Pulse und die errechneten Zeit-Bandbreiten-Produkte sind aufgeführt. . .	54
4.3	Dispersionsparameter (Brechungsindex und Dispersion erster und zweiter Ordnung) für das optische Glas BK7 und Quarz-Glas SQ1.	59
4.4	Phasenanpassungswinkel θ und reziproke Gruppengeschwindigkeitsdifferenz nach Gl. ?? für einen BBO-Kristall in Abhängigkeit von der Fundamental-Wellenlänge.	63
5.1	Übersicht über die Fluoreszenzlebensdauer des Bis-Anthryl-BMTFP-Derivates nach Anregung bei 380 nm für unterschiedliche Detektionswellenlängen [17].	101
5.2	Die spektralen Parameter der 10 Komponenten für die Zerlegung der transienten Absorptionsspektren. Die Anstiegs- und Zerfallszeiten der verschiedenen Komponenten in der Abb. ?? wurden bestimmt.	110

- 5.3 Übersicht über die bestimmten Reaktionszeitkonstanten für die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion der BMTFP-Derivate in Abhängigkeit von den Substituenten (RS: Ringschluss; RO: Ringöffnung). . 119

Literaturverzeichnis

- [1] YEHUDA HIRSHBERG: Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1955) 2304-2312
- [2] JAN A. RAJCHAN: Promise of Optical Memories, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 1376-1383
- [3] J. ROBILLARD UND M. SRINIVASAN: The Role of Photochromism in Molecular Engineering, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 246 (1994) 401-404
- [4] B.L. FERINGA, W.F. JAGER UND B. DE LANGE: Organic Materials for Reversible Optical Data Storage, *Tetrahedron* 49 (1993) 8267-8310
- [5] M. EMMELIUS, G. PAWLOWSKI, H. VOLLMANN: Materialien für die optische Datenspeicherung, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1475-1502
- [6] D. DEUTSCH: Quantum theory, the Church-Turing principle and the universal quantum computer, *Proc. R. Soc. London A* 400 (1985) 97
- [7] P.W. SHOR: Algorithms for Quantum Computation: Discrete Logarithms and Factoring, in *Proceedings of the 35th Annual Symposium on the Foundations of Computer Science*, edited by S. Goldwasser (IEEE Computer Society Press, Los Alamitos, CA) (1994) 124
- [8] DIETRICH HAARER: How to Tailor Molecular Electronics or Why is Nature Taking the 'Soft' Approach ?, *Angew. Chem. Adv. Mat.* 101 (1989) 1576-1579
- [9] J. HOPFIELD, J. ONUCHIC UND D. BERATAN: Electronic Shift Register Memory Based on Molecular Electron-Transfer Reactions, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6350-6357
- [10] JEAN-MARIE LEHN: Supramolekulare Chemie - Moleküle, Übermoleküle und molekulare Funktionseinheiten (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* 100 (1988) 91-116

- [11] JEAN-MARIE LEHN: Perspektiven der Supramolekulare Chemie - von der molekularen Informationsverarbeitung und Selbstorganisation, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1347-1362
- [12] F. TATEZONO, T. HARADA UND Y. SHIMIZU: Photochromic Rewritable Memory Media: A New Nondestructive Readout Method, *Jap. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 3987-3990
- [13] H. COUFAL: Holographische Datenspeicherung: Der ideale Datenspeicher, bisher leider noch ohne geeignetes Speichermedium ..., 16. Vortragstagung mit Sonderforum Informationstechnologie der GDCh, Fachgruppe Photochemie, München 11.-13. Oktober 1999
- [14] T. NÄGELE, R. HOCHÉ, W. ZINTH UND J. WACHTVEITL: Femtosecond photoisomerisation of cis-azobenzene, *Chem. Phys. Lett.* 272 (1997) 489-495
- [15] H. PORT, M. HANDSCHUH, M. SEIBOLD UND H.C. WOLF: Photochromic Switching of Fulgides: Ultrafast Dynamics and Non-Destructive IR Detection, *Third European Conference on Molecular Electronics: Abstracts*, 94-97, Leuven, September 1996
- [16] N. TAMAI UND H. MIYASAKA: Ultrafast Dynamics of photochromic Systems, *Chem. Rev.* (2000) ASAP Article
- [17] KIRA TSYGANENKO: Photochromisme par électrocyclisation: étude de Spirooazines et de Diaryléthènes, *Dissertation Universität Joseph Fourier Grenoble (Dezember 1998) Grenoble*
- [18] KATHRIN KODATIS: Spektroskopische Untersuchung der Ringschlu- und Ringöffnungsreaktion von photochromen Verbindungen, *Diplomarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1997) Düsseldorf*
- [19] DANIEL FREWERT: Untersuchung der Reaktionskinetik von photochromen Verbindungen in polymeren Schichten mit optischer Spektroskopie, *Diplomarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1997) Düsseldorf*
- [20] TORSTEN NEUSS: Spektroskopische Charakterisierung photochromer Materialien, *Diplomarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1997) Düsseldorf*
- [21] ALEXANDER BOCK: Untersuchungen der Relaxations- und Transportdynamik von exzitonischen Zuständen in Polythiophen-Schichten mit Femtosekunden-auflösender transientser Absorptionsspektroskopie, *Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1998) Düsseldorf*

- [22] JAN TORSTEN ERN: Untersuchung von photochromen Materialien mit Femtosekunden-auflösender transientser Spektroskopie, *Diplomarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (März 1997) Düsseldorf*
- [23] J. ERN, A. T. BENS, A. BOCK, H.-D. MARTIN UND C. KRYSCHI: Femtosecond transient absorption studies on photochromism of dithienylethene derivatives, *J. Lumin.* 76 & 77 (1998) 90-94
- [24] J. ERN, A.T. BENS, H.-D. MARTIN, S. MUKAMEL, D. SCHMID, S. TRETIAK, E. TSIPER UND C. KRYSCHI: Reaction dynamics of photochromic dithienylethene derivatives, *Chem. Phys.* 246 (1999) 115-125
- [25] J. ERN, A. BOCK, L. ODDOS-MARCEL, H. RENGEL, G. WEGENER, H.P. TROMMSDORFF UND C. KRYSCHI: Femtosecond Study of Exciton Transport Dynamics in (Phthalocyaninato)polysiloxane, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 2446-2450
- [26] J. ERN, M.PETERMANN, T. MROZEK, J. DAUB, K. KULDOVÁ UND C. KRYSCHI: Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photochromism: Dynamics of the Photochemical Ring-Opening Reaction, *submitted to Chem. Phys.*
- [27] J. ERN, A.T. BENS, H.-D. MARTIN, S. MUKAMEL, S. TRETIAK, K. TSYGANENKO, K. KULDOVA, H.P. TROMMSDORFF UND C. KRYSCHI: Reaction dynamics of a photochromic fluorescing dithienylethene, *submitted to Chem. Phys.*
- [28] J. ERN, A.T. BENS, H.-D. MARTIN, K. KULDOVA, H.P. TROMMSDORFF UND C. KRYSCHI: Ring-opening and ring-closure reaction dynamics of a photochromic dithienylethene derivative, *submitted to Chem. Phys.*
- [29] K. KULDOVÁ, K. TSYGANENKO, A. CORVAL, H.P. TROMMSDORFF, A.T. BENS UND C. KRYSCHI: Photo-Switchable Dithienylethenes: Threshold of the Photoreactivity, *im Druck bei Synth. Metals*
- [30] ARTHUR T. BENS: Synthesen photoaktiver Farbstoffe mit Di-thienyl-ethen-Teilchromophor, *Diplomarbeit Heinrich-Heine-Universität (1996) Düsseldorf*
- [31] PATRIC SCHNITZLER: Theoretische Untersuchungen der elektrozyklischen, photochemischen Reaktion von 1,2-Bis[2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten-Derivaten mit semiempirischen Methoden, *Staatsexamensarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (März 1997) Düsseldorf*

- [32] MARION MAINZ: Untersuchungen der Redoxreaktionen von Dithienylethen-Derivaten mit Cyclovoltametrie, *Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1998*
- [33] M. HANAZAWA, R. SUMIYA, Y. HORIKAWA UND M. IRIE: Thermally Irreversible Photocromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Bis(2-methylbenzyl)thiophen-3-ylperfluorocycloalkene Derivatives, *J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1992) 206-207*
- [34] MASAHIRO IRIE: Photochromic diarylethenes for photochromic devices, *Pure Appl. Chem. 68 (1995) 1367-1371*
- [35] M. IRIE, K. UCHIDA, T. ERIGUCHI UND H. TSUZUKI: Photochromism of Single Crystalline Diarylethenes, *Chem. Lett. (1995) 899-900*
- [36] S. KOBATAKE, M. YAMADA, T. YAMADA UND M. IRIE: Photochromism of 1,2-Bis(2-methyl-6-nitro-1-benzothiophen-3-yl)-perfluorocyclopentene in a Single-Crystalline Phase: Dichroism of the Closed-Ring Form Isomer, *J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 8450-8456*
- [37] M. HAMANO UND M. IRIE: Rewritable Near-Field Optical Recording on Photochromic Thin Films, *Jap. J. Appl. Phys. 35 (1996) 1764-1767*
- [38] T. TSUJIOKA UND M. IRIE: Fluorescence readout of near-field photochromic memory, *Appl. Opt. 37 (1998) 4419-4424*
- [39] A. FERNÁNDEZ-ACEBES UND J.-M. LEHN: Optical Switching and Fluorescence Modulation in Photochromic Metal Complexes, *Adv. Mater. 10 (1998) 1519-1522*
- [40] Y. YOKOYAMA, N. HOSODA, Y.T. OSANO UND C. SASAKI: Absolute Stereochemistry and CD Spectra of Resolved Enantiomers of the Colored Form of a Photochromic Dithienylethene, *Chem. Lett. (1998) 1093-1094*
- [41] M. IRIE UND K. SAYO: Solvent Effects on the Photochromic Reactions of Diarylethene Derivatives, *J. Phys. Chem. 96 (1992) 7671-7674*
- [42] G.M. TSIVGOULIS UND J.-M. LEHN: Multiplexing Optical Systems: Multicolor-Bifluorescent-Biredox Photochromic Mixtures, *Adv. Mater. 8 (1997) 627-630*
- [43] M. TAKESHITA, K. UCHIDA UND M. IRIE: Novel saccharide tweezers with a diarylethene photoswitch, *Chem. Commun. (1996) 1807-1808*

- [44] G.M. TSIVGOULIS UND J.-M. LEHN: Photoswitched Sexthiophenes: Towards Switchable Molecular Wires, *Adv. Mater.* 9 (1997) 39-42
- [45] C. DENEKAMP UND D.L. FERINGA: Optically Active Diarylethenes for Multimode Photoswitching Between Liquid-Crystalline Phases, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1080-1082
- [46] F. STELLACCI, C. BERTARELLI, F. TOSCANO, M.C.GALLAZZI, G. ZOTTI UND G. ZERBI: A High Quantum Yield Diarylethene-Backbone Photochromic Polymer, *Adv. Mater.* 11 (1999) 292-295
- [47] H. NAKASHIMA UND M. IRIE: Synthesis of silesquioxanes having photochromic dithienylethene pendant groups, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 683-692
- [48] T. KAWAI, T. KUNITAKE UND M. IRIE: Novel Photochromic Conducting Polymer Having Diarylethene Derivativer in the Main Chain, *Chem. Lett.* 9 (1999) 905-906
- [49] T. KODANI, K. MATSUDA, T. YAMADA UND M. IRIE: Diastereoselection in Crystalline State Photochromism of a Diarylethene Having a Chiral Substituent, *Chem. Lett.* 9 (1999) 1003-1004
- [50] T. KAWAI, N. FUKUDA, D. GRÖSCHL, S. KOBATAKE UND M. IRIE: Refractive Index Change of Dithienylethene in Bulk Amorphous Solid Phase, *Jap. J. Appl. Phys. Letters* 38 (1999) 1194-1196
- [51] S.H. KAWAI, S.L. GILAT UND J.-M. LEHN: Photochemical pK_a -Modulation and Gated Photochromic Properties of a Novel Diarylethene Switch, *Eur. J. Org. Chem.* 9 (1999) 2359-2366
- [52] T. MROZEK, H. GÖRNER UND J. DAUB: Towards multifolld cycloswitching of biphotochromes: investigation on a bond-fused dihydroazulene/vinylheptafulvene and dithienylethene/dihydrothienobenzothiophene, *Chem. Commun.* 16 (1999) 1487-1488
- [53] A.T. BENS, D. FREWERT, K. KODATIS UND C. KRYSCHI H.-D. MARTIN, H.-P. TROMMSDORFF: Coupling of Chromophores: Carotenoids and Photoactive Diarylethenes - Photoreactivity versus Radiationless Deactivation, *Eur. J. Org. Chem.* 10 (1998) 2333-2338
- [54] S.L. GILAT, S.H. KAWAI UND J.-M. LEHN: Light-Triggered Molecular Devices: Photochemical Switching of Optical and Electrochemical Properties in Molecular Wire Type Diarylethene Species, *Chem. Eur. J.* 5 (1995) 275-284

- [55] S.L. GILAT, S.H. KAWAI, R.PONSINET UND J.-M. LEHN: A Dual-Mode Molecular Switching Device: Bisphenolic Diarylethenes with Integrated Photochromic and Electrochromic Properties, *Chem. Eur. J.* 5 (1995) 285-293
- [56] S.H. KAWAI, S.L. GILAT UND J.-M. LEHN: A Dual-Mode Optical-Electrical Molecular Switching Device, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1011-1013
- [57] T. SAIKA, M. IRIE UND T. SHIMIDZU: Thiophene Oligomers with a Photoswitch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2123-2124
- [58] M. IRIE: Advances in Photochromic Materials for Optical Data Storage Media, *Jap. J. Appl. Phys.* 28 (1989) 215
- [59] K. UCHIDA, Y. NAKAYAMA UND M. IRIE: Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Bis(benzo[b]thiophen-3-yl)ethene Derivates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 1311-1315
- [60] M. IRIE UND K. UCHIDA: Synthesis and Properties of Photochromic Diarylethenes with Heterocyclic Aryl Groups, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71 (1998) 985
- [61] Y. NAKAYAMA, K.HAYASHI UND M. IRIE: Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Diselenenylethene and 1,2-Diindolyethene Derivatives, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 2592-2596
- [62] M. IRIE UND M. MOHRI: Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of Diarylethene Derivatives, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 803-808
- [63] M. IRIE, O. MIYATAKE UND K. UCHIDA: Blocked Photochromism of Diarylethenes, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 8715-8716
- [64] S. ABE, A. SUGAI, I. YAMAZAKI UND M. IRIE: Photochromic Reaction of a Diarylethene in Langmuir-Blodgett Films, *Chem. Lett.*, 1995
- [65] M. IRIE, O. MIYATAKE, K. UCHIDA UND T. ERIGUCHI: Photochromic Diarylethenes with Intralocking Arms, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9894-9900
- [66] S. GILAT, S. KAWAI UND J. LEHN: Light-Triggered Electrical and Optical Switching Devices, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1439-1442

- [67] Y. NAKAYAMA, K. HAYASHI UND M. IRIE: Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of Non-Symmetric Diarylethene Derivatives, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 789-795
- [68] M. IRIE, O. MIYATAKE, R. SUMIYA, M. HANAZAWA, Y. HORIKAWA UND K. UCHIDA: Photochromism of Diarylethenes with Intralocking Arms, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 246 (1994) 155-158
- [69] M. IRIE, T. ERIGUCHI, T. TAKADA UND K. UCHIDA: Photochromism of Diarylethenes Having Thiophene Oligomers as the Aryl Groups, *Tetrahedron* 53 (1997) 12263-12271
- [70] M. IRIE, K. SAKEMURA, M. OKINAKA UND K. UCHIDA: Photochromism of Dithienylethenes with Electron-Donating Substituents, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 8305-8309
- [71] D.U. MEYER, H. PORT UND H.C. WOLF: Time-resolved dual fluorescence and transient absorption of 9-anthryl oligothiophenes, *Chem. Phys.* 208 (1996) 149-163
- [72] H. LANGUITTON-PASQUIER, R. PANSU, J.-P. CHAUVET, A. COLLET, J. FAURE UND R. LAPOUYADE: The charge transfer state of excited bianthryl and a derivative: solvatochromism, emission CT spectra broadening in homogeneous solvents, *Chem. Phys.* 212 (1996) 437-455
- [73] C.R. GOLDSCHMIDT UND M. OTTOLENGHI: Excited singlet-singlet spectra of anthracene, N,N-Diethylaniline and their CT complex, *Chem. Phys. Lett.* 4 (1970) 570-572
- [74] J. SEPIOL: Transient singlet spectra of substituted anthracenes in solution and in stretched polyethylene in the 530-650 nm range, *J. Lumin.* 36 (1986) 115-120
- [75] J.I. DEL BARRIO, J.R. REBATO UND F.M.G. TABLAS: Dipole moments and polarizabilities of triplet-triplet transitions of anthracene in different solvents studied by flash photolysis, *Chem. Phys. Lett.* 114 (1985) 397-400
- [76] H. LUECK, M.W. WINDSOR UND W. RETTIG: Picosecond kinetic studies of charge separation in 9,9'-bianthryl as a function of solvent viscosity and comparisons with electron transfer in bacterial photosynthesis, *J. Lumin.* 48 & 49 (1991) 425-429

- [77] T. HIRSCH, H. PORT, H.C. WOLF, B. MIEHLICH UND F. EFFENBERGER: Intramolecular charge separation and transition state dynamics in anthracene/ pyridinium supermolecules, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4525-4535
- [78] W. FUSS, T. HÖFER, P. HERING, K. KOMPA, S. LOCHBRUNNER, T. SCHIRKARSKI UND W. SCHMID: Ring Opening in the Dehydrocholesterol-Previtamin D System Studied by Ultrafast Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 921-927
- [79] H. MIYASAKA, S. ARAKI, A. TABATA, T. NOBUTO, N. MATAGA UND M. IRIE: Picosecond laser photolysis studies on photochromic reactions of 1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)maleic anhydride in solution, *Chem. Phys. Lett.* 230 (1994) 249-254
- [80] N. TAMAI, T. SAIKA, T. SHIMIDZU UND M. IRIE: Femtosecond Dynamics of a Thiophene Oligomer with a Photoswitch by Transient Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4689-4692
- [81] H. MIYASAKA, T. NOBUTO, A. ITAYA, N. TAMAI UND M. IRIE: Picosecond laser photolysis studies on a photochromic dithienylethene in solution and in crystalline phase, *Chem. Phys. Lett.* 269 (1997) 281-285
- [82] M.J.S. DEWAR, E.G. ZOEBISCH, E.F. HEARLY UND J.J.P. STEWART: AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902
- [83] SHAUL MUKAMEL: Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy, *Oxford University Press* (1995) New York
- [84] E.V. TSIPER, V. CHERNYAK, S. TRETIAK UND S. MUKAMEL: Ground-state density-matrix algorithm for excited-state adiabatic surfaces: application to polyenes, *Chem. Phys. Lett.* 302 (1999) 77-84
- [85] E.V. TSIPER, V. CHERNYAK, S. TRETIAK UND S. MUKAMEL: Density-matrix-spectroscopic algorithm for excited-state adiabatic surfaces and molecular dynamics of a protonated Schiff base, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8328-8337
- [86] S. MUKAMEL, S. TRETIAK, T. WAGERSREITER UND V. CHERNYAK: Electronic Coherence and Collective Optical Excitations of Conjugated Molecules, *Science* 277 (1997) 781-787

- [87] V. CHERNYAK UND S. MUKAMEL: Size-consistent quasiparticle representation of nonlinear optical susceptibilities in many-electron systems, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 444-459
- [88] S. TRETIK, V. CHERNYAK UND S. MUKAMEL: Chemical Bonding and Size Scaling of Nonlinear Polarizabilities of Conjugated Polymers, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 4656-4659
- [89] S. TRETIK, V. CHERNYAK UND S. MUKAMEL: Two-Dimensional Real-Space Analysis of Optical Excitations in Acceptor-Substituted Carotinoids, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 11408-11419
- [90] S. TRETIK, V. CHERNYAK UND S. MUKAMEL: Localized Electronic Excitations in Phenylacetylene Dendrimers, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3310-3315
- [91] S. TRETIK, V. CHERNYAK UND S. MUKAMEL: Origin, scaling, and saturation of second order polarizabilities in donor/acceptor polyenes, *Chem. Phys. Lett.* 287 (1998) 75-82
- [92] T. MEIER, S. TRETIK, V. CHERNYAK UND S. MUKAMEL: Electronic-oscillator analysis of femtosecond four-wave mixing in conjugated polyenes, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 4960-4977
- [93] SERGEI TRETIK: Collective Electronic Excitations in Spectroscopy of Conjugated and Aggregated Molecules, *Dissertation Universität Rochester* (1998) Rochester New York
- [94] D.E. SPENCE, P.N. KEAN UND W. SIBBETT: 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser, *Opt. Lett.* 16 (1991) 42-45
- [95] F. KRAUS, M. FERMAN, T. BRABEC, P. CURLEY, M. HOFER, M. OBER, C. SPIELMANN, E. WINTER UND A. SCHMIDT: Femtosecond Solid-State Lasers, *IEEE J. Quantum Electron.* 28 (1992) 2097-2122
- [96] C.SPIELMANN, P. CURLEY, T. BRABEC UND F. KRAUSZ: Ultrabroadband Femtosecond Lasers, *IEEE J. Quantum Electron.* 30 (1994) 1100-1113
- [97] J. GORDON UND R. FORK: Optical Resonator with Negative Dispersion, *Opt. Lett.* 9 (1984) 153-155
- [98] R. FORK, O. MARTINEZ UND J. GORDON: Negative Dispersion Using Pairs of Prisms, *Opt. Lett.* 9 (1984) 150-152

- [99] L. MOLLENHAUER UND R. STOLEN: The Soliton Laser, *Opt. Lett.* 9 (1984) 13-15
- [100] T. BRABEC, C. SPIELMANN UND F. KRAUSZ: Limits of Pulse Shortening in Solitary Lasers, *Opt. Lett.* 17 (1992) 748-750
- [101] C. SPIELMANN, M. LENZER, A. STINGL, R. SZIPÖCS UND F. KRAUSZ: Femtosekundenlaser: Sind die Grenzen schon erreicht?, *Phys. Bl.* 51 (1995) 289-291
- [102] R. FLUCK, I.D. JUNG, G. ZHANG, F.X. KÄRTNER UND U. KELLER: Broadband saturable absorber for 10-fs pulse generation, *Opt. Lett.* 21 (1996) 743-745
- [103] A. STINGL, M. LENZNER, C. SSPIELMANN, F. KRAUSZ UND F. KRAUSZ: Sub-10-fs mirror-dispersion-controlled Ti:sapphire laser, *Opt. Lett.* 20 (1995) 602-604
- [104] U. MORGENER, F.X. KÄRTNER, S.H. CHO, Y. CHEN, H.A. HAUS, J.G. FUJIMOTO, E.P. IPPEN, V. SCHEUER, G. ANGELOW UND T. TSCHUDI: Sub-two-cycle pulses from a Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser, *Opt. Lett.* 24 (1999) 411-413
- [105] J.SQUIER, F. SALIN UND G. MOUROU: 100-fs Pulse Generation and Amplification in Ti: Al_2O_3 , *Opt. Lett.* 16 (1991) 324-326
- [106] T. NORRIS, J. COE, P. BADO UND G. MOUROU: Operation of a 1-kHz Pulse-Pumped Ti:Sapphire Regenerative Amplifier, *Opt. Lett.* 15 (1990) 317-319
- [107] P. BADO UND M. BOUVIER: Multikilohertz Pockels Cell Driver, *Rev. Sci. Instrum.* 56 (1985) 1744-1745
- [108] J. RUDD, G. KORN, S. KANE, J. SQUIER, G. MOUROU UND P. BADO: Chirped-Pulse Amplification of 55-fs Pulses at a 1-kHz Repetition Rate in a Ti:Al₂O₃ Regenerativ Amplifier, *OPT. LETT.* 18 (1993) 2044-2046
- [109] P. MAINE, D. STRICKLAND, P. BADO, M. PESSOT UND G. MOUROU: Generation of Ultrahigh Peak Power Pulses by Chirped Pulse Amplification, *IEEE J. Quantum Electron.* 24 (1988) 398-403
- [110] P. BADO, M. BOUVIER UND M. SCOTT COE: Nd-YAG Mode-Locked Oscillator and Regenerative Amplifier, *Opt. Lett.* 12 (1987) 319-321

- [111] *Produktinformationen zum Femtosekunden-Lasersystem der Firma Clark-MXR*
- [112] T. WIELHELM, J. PIEL UND E. RIEDLE: Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter, *Opt. Lett.* 22 (1997) 1494-1496
- [113] M.K. REED, M.K. STEINER-SHEPARD, M.S. ARMAS UND D.K. NEGUS: Microjoule-energy ultrafast optical parametric amplifiers, *J. Opt. Soc. Am. B* 12 (1995) 2229-2236
- [114] F. SEIFERT, V. PETROV UND F. NOACK: Sub-100-fs Optical Parametric Generator Pumped by a High-Repetition-Rate Ti:Sapphire Regenerative Amplifier System, *Opt. Lett.* 19 (1994) 837-839
- [115] M.K. REED, M.K. STEINER-SHEPARD, M.S. ARMAS UND D.K. NEGUS: 30-fs pulses tunable across the visible with a 100-kHz Ti:Sapphire regenerative amplifier, *Opt. Lett.* 20 (1995) 605-608
- [116] M. REED, M. ARMAS, M. STEINER-SHEPARD UND D. NEGUS: 30-fs Pulses Tunable across the Visible with a 100-kHz Ti:Sapphir Regenerativ Amplifier, *Opt. Lett.* 20 (1995) 605-607
- [117] H. ZENZIE UND P. MOULTON: Tunable Optical Parametric Oscillators Pumped by Ti:Sapphire Laser, *Opt. Lett.* 19 (1994) 963-965
- [118] P. DI TRAPANI, A. ANDREONI, G.P. BANFI, C. SOLCIA, R. DANIELIUS, A. PISKARSKAS, P. FOGGI, M. MONGUZZI UND S. SOZZI: Group-velocity self matching of femtosecond pulses in noncollinear parametric generation, *Phys. Rev. A* 51 (1995) 3164-3168
- [119] A. SHIRAKAWA UND T. KOBAYASHI: Noncollinear phase-matched femtosecond optical parametric amplification with a 2000 cm^{-1} bandwidth, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 147-149
- [120] A. SHIRAKAWA, I. SAKANE, M. TAKASAKA UND T. KOBAYASHI: Sub-5-fs visible pulse generation by pulse-front-matched noncollinear optical parametric amplification, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2268-2270
- [121] L.D. ZIEGLER, J. MORAIS, Y. ZHOU, S. CONSTANTINE, M.K. REED, M.K. STEINER-SHEPAARD UND D. LOMMEL: Tunable 50-fs Pulse Generation in the 250-310-nm Ultraviolet Range, *IEEE J. Quantum Electron.* 34 (1998) 1758-1764

- [122] S.A. KOVALENKO, A.L. DOBRYAKOV, J. RUTHMANN UND N.P. ERNSTING: Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing, *Phys. Rev. A* 59 (1999) 2369-2384
- [123] R.R. ALFANO UND S.L. SHAPIRO: Emission in the region 4000 to 7000 Å via four-photon coupling in glass, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 584-587
- [124] J. MANASSAH, M. MUSTAFA, R. ALFANO UND P. HO: Spectral Extent and Pulse Shape of the Supercontinuum for Ultrashort Laser Pulse, *IEEE J. Quantum Electron.* 22 (1986) 197-204
- [125] R. FORK, C. SHANK, R. YEN UND W. TOMLINSON: Femtosecond White-Light Continuum Pulses, *Opt. Lett.* 8 (1983) 1-3
- [126] ROBERT R. ALFANO (HRSG.): The Supercontinuum Laser Source, *Springer-Verlag, New York, 1989*
- [127] W. SMITH, P. LIU UND N. BLOEMBERGEN: Superbroadening in H₂O and D₂O by Self-Focused Picosecond Pulses from a YAlG:Nd Laser, *Phys. Rev. A* 15 (1977) 2396-2403
- [128] EDMUND B. TREACY: Optical Pulse Compression With Diffraction Gratings, *IEEE J. Quantum Electron.* 5 (1969) 454-458
- [129] C. SHANK, R. FORK, R. YEN, R. STOLEN UND W. TOMLINSON: Compression of Femtosecond Optical Pulses, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 761-763
- [130] R. FORK, C. BRITO CRUZ, P. BECKER UND C. SHANK: Compression of Optical Pulses to Six Femtoseconds by Using Cubic Phase Compensation, *Opt. Lett.* 12 (1987) 483-485
- [131] H. LESSING UND A. VON JENA: Separation of Rotational Diffusion and Level Kinetics in Transient Absorption Spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 42 (1976) 213-217
- [132] A. J. CROSS, D. H. WALDECK UND R. FLEMING: Time Resolved Polarisation Spectroscopy: Level Kinetics and Rotational Diffusion, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 6455-6467
- [133] JOHN T. EDWARD: Molecular Volumes and the Stokes-Einstein Equation, *J. of Chem. Ed.* 47 (1970) 261-270
- [134] R. B. WOODWARD UND R. HOFFMANN: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, *Verlag Chemie, Weinheim, 1972*

- [135] W. VAN DER LUGT UND L. OOSTERHOFF: Symmetry Control and Photo-induced Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* (1969) 6042-6049
- [136] MARTIN KLESSINGER: Die Elektronenstruktur organischer Moleküle, *Verlag Chemie, Weinheim, 1982*
- [137] M. KLESSINGER, J. MICHEL: Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle, *Verlag Chemie, Weinheim, 1990*
- [138] M. KLESSINGER, J. MICHEL: Excited States and Photochemistry of Organic Molecules, *Verlag Chemie, Weinheim, 1995*
- [139] F. BERNADI, S. DE, M. OLIVUCCI UND M. ROBB: Mechanism of Ground-State-Forbidden Photochemical Pericyclic Reactions: Evidence for Real Conical Intersections, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1737-1744
- [140] MARTIN KLESSINGER: Konische Durchdringungen und der Mechanismus von Singulett-Photoreaktionen, *Angew. Chem.* 107 (1995) 597-599
- [141] F. BERNARDI, M. OLIVUCCI, I. RAGAZOS UND M. ROBB: Potential Energy Surface Crossings in Organic Photochemistry, *Chem. Soc. Rev.* (1996) 321-328
- [142] P. CELANI, S. OTTANI, M. OLIVUCCI, F. BERNARDI UND M. ROBB: What Happens during the Picosecond Lifetime of 2A1 Cyclohexa-1,3-diene? A CAS-SCF Study of the Cyclohexadiene/ Hexatriene Photochemical Interconversion, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10141-10151
- [143] P. CELANI, F. BERNARDI, M.A. ROBB UND M. OLIVUCCI: Do Photochemical Ring-Openings Occur in the Spectroscopic State ? 1B_2 Pathways for the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19364-19366
- [144] M. GARAVELLI, P. CELANI, M. FATO, M.J. BEARPARK, B.R. SMITH, M. OLIVUCCI UND M.A. ROBB: Relaxation Paths from a Conical Intersection: Mechanism of Produkt Formation in the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 2023-2032
- [145] W.DOMCKE UND G. STOCK: Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic detection in real time, *Adv. Chem. Phys.* 100 (1997) 1-169

- [146] P. REID, S. DOIG, S. WICKHAM UND R. MATHIES: Photochemical Ring-Opening Reactions Are Complete in Picoseconds: A Time-Resolved UV Resonance Raman Study of 1,3-Cyclohexadiene, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 4754-4763
- [147] D. CYR UND C. HAYDEN: Femtosecond Time-Resolved Photoionisation and Photoelectron Spectroscopy Studies of Ultrafast Internal Conversion in 1,3,5-hexatriene, *J. Chem. Phys.* 104 (199) 771-774
- [148] W. FUSS, T. SCHIKARSKI, W. SCHMID, S. TRUSHIN UND K. KOMPA: Ultrafast Dynamics of the Photochemical Ring Opening of 1,3-cyclohexadiene Studied by Multiphoton Ionisation, *Chem. Phys. Lett.* 262 (1996) 675-682
- [149] W. FUSS, P. HERING, K.L. KOMPA, S. LOCHBRUNNER, T. SCHIKARSKI, W.E. SCHMID UND S.A. TRUSHIN: Ultrafast Photochemical Pericyclic Reactions and Isomerisations of Small Polyenes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997) 500-509
- [150] S. LOCHBRUNNER, W. FUSS, W.E. SCHMID UND K.-L. KOMPA: Electronic Relaxation and Ground-State Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene and cis-Hexatriene in Ethanol, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 9334-9344
- [151] S.H. STUART, L.A. WALKER II, B. DONOVAN UND R.J. SENSION: Femtosecond Transient Absorption Study of the Ring-Opening Reaction of 1,3-cyclohexadiene, *Chem. Phys. Lett.* 242 (1995) 415-420
- [152] S.H. STUART, N.A. ANDERSON, N.L. WALKER II UND R.J. SENSION: The ultrafast ground and excited state dynamics of cis-hexatriene in cyclohexane, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 4985-4993
- [153] S.H. STUART, L.A. WALKER II, B. DONOVAN UND R.J. SENSION: The ultrafast photochemical ring-opening reaction of 1,3-cyclohexadiene in cyclohexane, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 556-563
- [154] K. OHTA, Y. NAITOH, K. SAITOW, K. TOMINAGA, N. HIROTA UND K. YOSHIHARA: Ultrafast Dynamics of Photoexcited Trans-1,3,5-hexatriene in Solution by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 256, (1996) 629-634
- [155] AHMED H. ZEWAİL: Femtochemistry, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12427-12446
- [156] M. GRUEBELE UND A. ZEWAİL: Ultrafast Reaction Dynamics, *Phys. Today* (Mai 1990) 24-35

- [157] H. FRAGNITO, J. BIGOT, P. BECKER UND C. SHANK: Evolution of the Vibronic Absorption Spectrum in a Molecule Following Impulsive Excitation with a 6 fs Optical Pulse, *Chem. Phys. Lett.* 160 (1989) 1011-1014
- [158] E.P. IPPEN UND C.V. SHANK: Picosecond Response of a High-Repetition-Rate CS_2 Optical Kerr Gate, *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 92-93
- [159] B. GREENE UND R. FARROW: Direct measurement of a Subpicosecond Birefringent Response in CS_2 , *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 4779-4780
- [160] S. AKHMANOV, V. VYSLOUKH UND A. CHIRKIN: Optics of Femtosecond Laser Pulses, *American Institute of Physics, New York, 1992*
- [161] J.-C. DIELS UND W. RUDOLPH: Ultrashort Laser Pulse Phenomena, *Academic Press, San Diego, 1996*
- [162] JOSEPH T. VERDEYEN: Laser Electronics, *Prentice-Hall, New Jersey, Third Edition, 1995*
- [163] WOLFGANG DEMTRÖDER: Laserspektroskopie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage, 1993
- [164] P. BUTCHER UND D. COTTER: The Elements of Nonlinear Optics, *Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1990*
- [165] Y.R. SHEN: The Principle of Nonlinear Optics, *John Wiley & Sons, New York, Chichester, 1984*
- [166] M. LEVENSON UND S. KENO: Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy, *Academic Press, 1988*
- [167] H.-H. PERKAMPUS: UV atlas of organic compounds, *Plenum Press, 1966-1971*
- [168] EDWARD PALIK (HRSG.): Handbook of Optical Constants and Physical Properties of Solids, *Academic Press, 1991*
- [169] D. LIDE (HRSG.): CRC Handbook of Physics and Chemistry, *CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, 75. Auflage, 1994-1995*
- [170] D'ANS UND LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Physikalisch-chemische Daten, *Springer-Verlag, Heidelberg, 4. Auflage, 1992*