Femtosekunden-Fluoreszenzspektroskopie an kurzlebigen UV-Chromophoren

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Ramona Mundt

aus Oberhausen

Düsseldorf, Juli 2016

aus dem Institut für Physikalische Chemie der Heinrich - Heine - Universität Düsseldorf

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

Referent: Prof. Dr. Peter Gilch Korreferent: PD Dr. Klaus Schaper Tag der mündlichen Prüfung: 29.07.2016

Inhaltsverzeichnis

Ζι	Zusammenfassung							
Abstract								
1	Einl	eitung		5				
2	Weo	chselwii	rkung von Licht und Materie	10				
	2.1	Die Po	plarisation	10				
		2.1.1	Polarisationszustand des Lichtes	10				
		2.1.2	Wechselwirkung mit Materie	14				
	2.2	Photo	physikalische Prozesse im angeregten Molekül	18				
		2.2.1	Absorption und Emission	19				
		2.2.2	Strahlunglose Übergänge	28				
3	Fem	ntoseku	nden Fluoreszenzspektroskopie mittels Kerr-Effekt	37				
	3.1	Kerr-S	Schalter	37				
		3.1.1	Optisches Tor	38				
		3.1.2	Kerr-Effekt	39				
	3.2	3.2 Untergrund-Problematik						
		3.2.1	Limitierungen des Kontrasts	48				
		3.2.2	Dritte Harmonische des Schalt-Strahls	53				
	3.3	Setup	und Upgrades	57				
	3.4 Charakterisierung							
		3.4.1	Sensitivität	59				
		3.4.2	Effizienz und Kontrast	64				
		3.4.3	Dritte Harmonische	67				
		3.4.4	Photodioden und Langzeitverhalten	68				
		3.4.5	Zeitauflösung	69				
		3.4.6	Weißlicht und Dispersion	71				
	3.5	Korrel	xturen	73				
	3.6	Test-S	ystem DPNA/MeCN	76				

	3.7	Die Mess-Software "momo"					
		3.7.1 Anforderungen	78				
		3.7.2 Grundbausteine	79				
		3.7.3 Struktur	81				
		3.7.4 Funktionen \ldots	82				
		3.7.5 Zukunft	90				
4	Mat	terial und weitere Methoden	92				
	4.1	Chemikalien	92				
	4.2	UV/Vis - Absorption	93				
	4.3	Auswerteverfahren	96				
	4.4	Quantenchemische Rechnungen	97				
5	тх	in aprotischen Lösungsmitteln	100				
	5.1	Allgemeines	100				
	5.2	Thioxanthon in Cyclohexan	104				
		5.2.1 Stationäre Messungen	104				
		5.2.2 Zeitaufgelöste Messungen	106				
		5.2.3 Vergleich mit Quantenchemie	113				
		5.2.4 Diskussion \ldots	117				
	5.3	Thioxanthon in Acetonitril	121				
		5.3.1 Stationäre Messungen	121				
		5.3.2 Zeitaufgelöste Messungen	122				
		5.3.3 Diskussion	126				
6	Dip	icolinsäure	130				
	6.1	Allgemeines	130				
	6.2	Stationäre Messungen	133				
	6.3	Zeitaufgelöste Messungen	135				
	6.4	Quantenchemie	140				
	6.5	Diskussion	146				
7	Res	ümee	148				
Al	obildu	ungsverzeichnis	150				
Ta	Tabellenverzeichnis						
 	Deskeessurg						
Da	Danksagung						

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, breitbandige, zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren kurzlebiger UV-Chromophore aufzunehmen. Zu diesem Zwecke wurde ein Fluoreszenzspektrograph basierend auf dem optischen Kerr-Effekt aufgebaut. Solche eignen sich besonders gut für die Charakterisierung von kurzlebigen Fluorophoren. Allgemein zeigten sich bisher experimentelle Schwierigkeiten für Substanzen mit Emissionen im UV-Bereich, so dass bisher nur wenige Fluoreszenzmessungen an derartigen Systemen veröffentlicht wurden. Ein Problem hierbei liegt in der Verwendung von traditionellen CCD-Detektoren. Sie weisen verringerte Empfindlichkeiten im UV-Bereich auf, da sie Bauteile beinhalten, welche UV-Strahlung stark absorbieren, bevor das Licht die CCD-Zeile erreichen kann. Im Hinblick auf diese Problematik erhielt das aufgebaute System, neben einigen anderen Erneuerungen, Modifikationen zur Verbesserung der UV-Sensitivität, so dass dieser Spektralbereich für uns kein Hindernis mehr darstellt. Zusätzliche Photodioden dienen zur Korrektur von Laserintensitätsschwankugen.

Als erster kurzlebiger UV-Chromophor wurde Thioxanthon (TX) in den aprotischen Lösungsmitteln Cyclohexan (CX) und Acetonitril (MeCN) untersucht. Die Emissionsmaxima liegen im Bereich von 400 nm. Komplette Spektren ließen sich als Funktion der Zeit verfolgen. TX weist, aufgrund seiner Zugehörigkeit zu den aromatischen Carbonylen, sehr hohe Triplettquantenausbeuten und damit auch ein hohes Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten auf. Gelöst in CX liegt ein bi-exponentieller Fluoreszenzzerfall mit den Zeitkonstanten ~0,4 und ~3,6 ps vor. Gestützt von quantenchemischen Rechnungen wurde die erste Zeitkonstante dem Zerfall des initial angeregten $1\pi\pi^*$ -Zustandes via Internal Conversion (IC) zugeordnet. Mit dem Zerfall wird der $1n\pi^*$ -Zustand bevölkert, welcher mit der längeren Zeitkonstante via Intersystem Crossing (ISC) zerfällt und dabei den tiefstliegenden Triplett-Zustand bevölkert. Gelöst in MeCN verschieben sich die energetischen Lagen der Zustände und eine genaue Zuordnung der Prozesse ist nicht mehr so leicht möglich. Es wird ebenfalls ein bi-exponentieller Fluoreszenzzerfall beobachtet, dessen Zeitkonstanten mit ~4 bzw. ~70 ps etwa eine Größenordnung größer sind als für CX. Bisher ist unklar, ob der Zerfall des initial angeregten Singulett-Zustandes über den $1n\pi^*$ - oder $3n\pi^*$ -Zustand abläuft. Dies gilt es noch zu klären.

Weiterhin wurde eine Studie zu den angeregten Zuständen des Calcium-Komplexes der Dipicolinsäure (CaDPA) durchgeführt, dessen Emissionsmaximum bei 292 nm liegt. Der CaDPA-Komplex ist ein Hauptbestandteil bakterieller Sporen. Es wird angenommen, dass er an der erhöhten UV-Resistenz der Sporen beteiligt ist, die genaue Rolle ist aber noch ungeklärt. Die vorliegende Studie soll zur Aufklärung beitragen. Im Rahmen der Studie werden erstmals Fluoreszenzspektren des CaDPA-Komplexes in wässriger Lösung präsentiert, welche sowohl stationär als auch zeitaufgelöst aufgenommen werden konnten. Es wurde festgestellt, dass der initial angeregte Zustand sehr schnell innerhalb 110 fs via IC zerfällt. Dabei wird ein energetisch geringfügig darunter liegender Singulett-Zustand bevölkert. Dieser Zustand lebt für etwa 90 ps. Sein Zerfall erfolgt hauptsächlich via ISC und resultiert in der Besetzung des tiefstliegenden Triplett-Zustandes. Dieser Zustand bleibt für etwa 7 µs bestehen. Die energetische Lage des Triplett-Zustandes und seine lange Lebensdauer, die in Sporen eine Diffusion zur DNA erlauben könnte, geben Hinweise darauf, dass ein Triplett-Energietransfer mit der DNA möglich sein kann.

Abstract

This work aimed at the recording of time-resolved broadband fluorescence spectra of short-lived UV chromophores. To this end, a fluorescence spectrograph based on the optical Kerr effect was set up. Such spectrographs are very well suited for the characterization of short-lived fluorophores. Up to now, there have been experimental difficulties for substances with emission in the UV region, so that only a few fluorescence measurements on such systems have been published. One problem here are the employed traditional CCD detectors. They exhibit a reduced sensitivity in the UV region, as they contain elements, which absorb UV radiation before it reaches the CCD array. With regard to this problem the system we set up received some modifications to increase the UV sensitivity, so that this spectral region is no longer an obstacle. In addition, we implemented some modifications concerning intensity fluctuations and background reduction.

As first short-lived chromophore thioxanthone (TX) dissolved in the aprotic solvents cyclohexane (CX) and acetonitrile (MeCN) was studied. In these solvents, the fluorescence maxima were centered around 400 nm. Complete spectra as a function of time could be recorded. As an aromatic carbonyl, TX exhibits very large triplet quantum yields und thus a broad range of applications. Dissolved in CX, a bi-phasic fluorescence decay with time constants of ~0.4 and ~3.6 ps is observed. Supported by quantum chemical calculations the first time constant was assigned to the decay of the initially excited $1\pi\pi^*$ -state via internal conversion (IC). With this decay the $1n\pi^*$ -state is populated, which decays with the longer time constant via intersystem crossing (ISC) und thereby populates the lowest-lying triplet state. Dissolved in MeCN, the energetic positions of the states are shifted and an exact assignment of the processes gets more complicated. A bi-phasic fluorescence decay is seen as well. Its time constants are around ~4 and ~70 ps and thus one order of magnitude higher than in CX. So far it is not clear, whether the decay proceeds via the $1n\pi^*$ -state. This remains to be clarified.

Furthermore, a study on the excited states of the calcium complex of dipicolinic acid (CaDPA) was conducted. Its emission is centered around 292 nm. The CaDPA complex is a major component of bacterial spores. It is assumed, that it is involved in the increased UV-resistance of the spore, but the exact role is still not clear. The presented study is a first step towards clarification. Within the framework of this study, first steady-state as well as time-resolved fluorescence spectra of CaDPA in aqueous solution are presented. It could be revealed, that the initially excited state decays very rapidly within 110 fs via IC. Thereby an energetically close lying singlet state is populated. This state lives for about 90 ps. Its decay proceeds mainly via ISC and results in the population of the lowest lying triplet state. This state persists for about 7 µs. The energetic position of this triplet state and its long life time could allow for diffusional encounter of CaDPA and DNA in the spore, indicating that a triplet energy transfer to DNA might be possible.

Publikationen und Konferenzen

Die in dieser Dissertation gezeigten Ergebnisse wurden zum Teil in dieser oder ähnlicher Form in den folgenden genannten Artikeln oder auf Konferenzen in Form von Vorträgen bzw. Postern präsentiert:

Publikationen

- Mundt, R., Torres Ziegenbein, C., Fröbel, S., Weingart, O. and Gilch, P.: Femtosecond Spectroscopy of Calcium Dipicolinate - A major Component of Bacterial Spores, *The Journal of Physical Chemistry B*, 120, (2016), *9376-9386*.
- Mundt, R., Villnow, T., Torres Ziegenbein, C., Gilch, P., Marian, C. and Rai-Constapel, V.: Thioxanthone in Apolar Solvents: Ultrafast Internal Conversion Precedes Fast Intersystem Crossing, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, (2016), 6637–6647.
- Mundt, R., Ryseck, G., and Gilch, P.: Femtosecond fluorescence spectroscopy based on the optical Kerr effect, *LOT-QuantumDesign Application Note*, (2014)

Vorträge und Poster

- Vortrag: Mundt, R., Ryseck, G. and Gilch, P., Improving Fluorescence Kerr Gating, DPG Frühjahrstagung Sektion AMOP, Heidelberg; 04/2015
- **Posterpräsentation:** Mundt, R., Ryseck, G., Villnow, T., and Gilch, P., Optimized Detection in Fluorescence Kerr Gating, GDCH 24. Lecture Conference on Photochemistry, Köln; 09/2014
- Vortrag: Mundt, R., Villnow, T., Ryseck, G. and Gilch, P., Noise Reduction in Fluorescence Kerr Gating, 32nd European Congress on Molecular Spectroscopy, Düsseldorf; 08/2014
- **Posterpräsentation:** Mundt, R., Villnow, T., and Gilch, P., On the Fluorescent Trails of a Chimera, Central European Conference on Photochemistry, Bad Hofgastein, Österreich; 02/2014

- Vortrag: Mundt, R., Ryseck, G. and Gilch, P., On the Background Problem of Fluorescence Kerr Gating, DPG Frühjahrstagung Sektion AMOP, Hannover; 03/2013
- **Posterpräsentation:** Mundt, R., Villnow, T., and Gilch, P., Background Reduction in Fluorescence Kerr Gating, Central European Conference on Photochemistry, Bad Hofgastein, Österreich; 02/2012

1 Einleitung

Für die Optimierung und Steuerung von Reaktionen, z.B. über den Druck, die Temperatur oder die Wahl des Lösungsmittels, ist es wichtig, Kenntnisse über den Ablauf einer Reaktion zu erlangen.^[1,2] Zu diesem Zweck werden auf unterschiedliche Arten die Änderungen spezifischer Eigenschaften verfolgt, die auf dem Weg vom Edukt zum Produkt auftreten. Ein wichtiges Verfahren hierzu stellt die zeitaufgelöste Spektroskopie dar. Mit ihr werden beispielsweise Änderungen in den spektralen Signaturen sowohl im ultravioletten (UV), sichtbaren (Vis), als auch infraroten (IR) Bereich studiert. Damit es aber zu einer Reaktion kommt, muss diese natürlich zunächst ausgelöst werden. Als Startimpuls dienten im vergangenen Jahrhundert zunächst beispielsweise Druck- oder Temperatursprünge, oder auch das Anlegen eines elektrischen Feldes.^[3] In den 1950er Jahren verwendeten Norrish und Porter^[4,5] erstmals kurze Lichtimpulse zur Initiation einer Reaktion und erreichen damit eine Zeitauflösung im Mikrosekundenbereich (μ s). Als wichtige Errungenschaft in der zeitaufgelösten Spektroskopie wurde diese sog. Blitzlichtphotolyse 1967 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Mit der Erfindung des Lasers wurde die untere Grenze für die Zeitauflösung immer weiter herabgesetzt, bis in den unteren Femtosekundenbereich (fs).^[6,7] Dies ist wichtig, da das Auslösen der zu untersuchenden Reaktion mit einem Impuls erfolgen muss, der kürzer als die charakteristische Zeit dieser Reaktion ist. Wie schnell chemische Reaktionsschritte maximal ablaufen können, lässt sich wie folgt abschätzen. Chemische Reaktionen sind mit Kernbewegungen verknüpft. Die höchsten Schwingungsfrequenzen der Kerne liegen im Bereich von ~ $3000 \,\mathrm{cm^{-1}}$.^[8] Dies entspricht umgerechnet einer Dauer von 10 fs für molekulare Schwingungen^[9] und stellt eine untere Zeitgrenze für chemische Reaktionen dar.^[10]

Das Teilgebiet der Chemie, das sich mit Vorgängen auf der fs-Zeitskala beschäftigt, wird als Femtochemie bezeichnet. Typische fs-Experimente basieren auf dem Anrege-Abfrage-Prinzip. Mit einem ersten Impuls wird ein Probenmolekül angeregt. Der Prozess der Anregung beginnt mit der Absorption eines Photons geeigneter Wellenlänge. Nach der Absorption des Photons gelangt das Molekül in einen angeregten Zustand. Von hier aus sind nun verschiedene Vorgänge möglich. Eine detailliertere Beschreibung der photophysikalischen Vorgänge wird in Kap.2 gegeben. Neben diesen photophysikalischen Prozessen kann es aber auch zu photochemischen Prozessen kommen wie z.B. Isomerisierung, Elektron-/ oder Protontransfer.^[9] All diese Vorgänge bewirken eine Änderung in den spektroskopischen Eigenschaften der Probe. Damit Aussagen über die Abläufe im Molekül gemacht werden können, wird mit einem zweiten Impuls die Änderung in seiner Absorption, Emission oder Streuung zeitabhängig abgefragt.

Eine weitverbreitete Methode ist die transiente Absorption (TA). Das Molekül wird mit einem kurzen Impuls angeregt und mit einem zweiten kurzen, breitbandigen Impuls erfolgt die zeitabhängige Abfrage der Absorptionsänderung.^[11] In der TA finden sich neben den Signaturen (Abb. 1.1) durch die Absorption angeregter Zustände (ESA) auch Beiträge vom Grundzustandsausbleichen (GSB) und der stimulierten Emission (SE). Das zeitaufgelöste Spektrum beinhaltet die Gesamtheit aller Vorgänge nach Photoanregung, es zeigt simultan das zeitliche Verhalten von Grundzustand und angeregter Zustände. Diese Beiträge können sich aber überlappen, so dass die Trennung und damit die Interpretation der Daten erschwert wird.



Abb. 1.1: Signalbeiträge in der transienten Absorption. Links: Schematische Darstellung anhand eines Energiediagramms. Absorptionen (sowohl ausgehend von Singulett-(S) als auch Triplettzuständen (T)) werden durch Pfeile nach oben, SE durch den nach unten zeigenden Pfeil symbolisiert. Grau gewellte Pfeile stehen für strahlungslose Vorgänge. Rechts: Vereinfachte Darstellung der Signalbeiträge im transienten Spektrum. GSB = Grundzustandsausbleichen, ESA = Absorption höherer angeregter Zustände, SE = stimulierte Emission.

Die perfekte Ergänzung zu dieser ansonsten sehr potenten Methode stellt die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie dar. Zunächst erfolgt die Photoanregung des Probenmoleküls in einen angeregten Singulettzustand. Nach, und zum Teil auch schon während, der Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes schließt sich der strahlende Zerfall in einen niedrigeren Singulettzustand bzw. zurück in den elektronischen Grundzustand an. Die dabei für das Molekül charakteristische Emission wird nun detektiert. Diese Methode erlaubt es, explizit das Verhalten des angeregten Singuletzustandes zu untersuchen, ohne den störenden Einfluss durch andere Zustände.

Die zeitliche Verfolgung der Fluoreszenz kann mittels verschiedener Techniken erfolgen, die nach Art ihrer Detektionsverfahren in unterschiedliche Kategorien eingeordnet werden können. Hierbei handelt es sich um elektronische und optische Verfahren. Zu den auf rein elektronischer Detektion basierenden Methoden zählt z.B. das zeitkorrelierte Einzelphotonenzählen (TCSPC^[6,12,13]), welches die Zeitverläufe einzelner Wellenlängen ('single wavelength method') darstellt. Dem gegenüber steht die Schmierbildkamera^[14,15] (Streak-Kamera), die breitbandigere Messungen ('multi wavelength method') erlaubt. Aufgrund der Antwortzeit typischer Detektoren liegt die Zeitauflösung dieser Detektionsmethoden in der Regel im Pikosekundenbereich.^[10] Zwar wurde von Streak-Kameras berichtet, deren Auflösung bei ~ 200 fs liegen,^[16–18] jedoch weisen jene, die in zeitaufgelösten Fluoreszenzanwendungen anwendbar sind, Auflösungen von 2-10 ps auf.^[19] Die Beobachtung ultraschneller Prozesse erfordert allerdings Mess-Instrumente mit höheren Auflösungen, sodass diese Methoden für die vorliegende Arbeit nicht von Relevanz sind.

In dieser Arbeit wird die geforderte Zeitauflösung erreicht, indem der elektronischen Detektion ein sogenanntes optisches Tor vorgeschaltet wird (siehe hierzu Kap.3.1.1). Dies kann auf verschiedene Weisen realisiert werden. Bei der am weitesten verbreitete Methode handelt es sich um die Up-Conversion, die mit ≈ 100 fs eine sehr gute Zeitauflösung^[20-23] aufweisen kann. Aufgrund der Tatsache, dass bei der Summenfrequenzerzeugung Phasenanpassung gewährleistet sein muss, wurde die Up-Conversion lange Zeit als 'single wavelength method' verwendet. Bei dieser Verwendung werden i.d.R. nur Zeitverläufe für 10 bis 20 Wellenlängen aufgenommen, was dann zu einer geringen spektrale Auflösung führen kann.^[19,24] Kurz vor der Jahrtausendwende führen Gustavsson et al.^[25] ein automatisiertes Scannen über mehrere Wellenlängen bei festen Verzögerungszeiten ein. Damit erhalten sie eine spektrale Auflösung von ~ 10 nm mit einer Zeitauflösung die im Bereich von ~ 200 fs liegt. Diese Methode scheint allerdings Probleme bei der Interpolation der relativen Fluoreszenzintensitäten zwischen den gescannten Wellenlängen zu verursachen, ebenso bei der Festlegung des Zeitnullpunktes.^[26,27] Die Gruppe um N. P. Ernsting^[28] arbeitet an breitbandiger Up-Conversion, mit der eine Zeitauflösung von 100 fs erreicht wird. Ihre Bandbreite ist jedoch auf 100 nm begrenzt. Durch eine Kombination von Upund Down-Conversion haben sie die Bandbreite im sichtbaren Spektralbereich auf bis zu 8000 cm^{-1} vergrößern können, ohne die Geometrie ihres Setups verändern zu müssen.^[22,23]

In Konkurrenz zur Up-Conversion steht der Kerr-Schalter (Kap.3.1), dessen Zeitauflösung in aktuellen Systemen^[26,29–32] vergleichbar mit der Up-Conversion ist. Er bietet allerdings den Vorteil, dass er von Natur aus spektral breitbandige Ergebnisse liefert, da für das Erreichen des Kerr-Effektes keine Phasenanpassung erforderlich ist. Dies führt gleichzeitig zu einer unkomplizierteren Justage. Die Sensitivität des Kerr-Schalters ist nach S. Arzhantsev und

M. Maroncelli^[19] mit der des TCSPC vergleichbar. Der Nachteil des Kerr-Schalters ist, dass keine untergrundsfreien Messungen möglich sind, was zu Problemen für langlebige Fluorophore führt. Eine detaillierte Behandlung dieser Untergrundproblematik wird in Kap. 3.2 durchgeführt. Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt aber nicht auf langlebigen Systemen, sondern auf kurzlebigen UV-Chromophoren. Die Anwendbarkeit von Kerr-Schaltern an kurzlebigen Fluoreszenzen wurde schon mehrfach bewiesen. Es zeigen sich experimentelle Schwierigkeiten für Substanzen mit Emissionen im UV-Bereich, so dass bisher nur wenige Fluoreszenzmessungen an derartigen Systemen (z.B. Nukleobasen in der DNA, oder auch Tryptophan in Proteinen^[33–36]) veröffentlicht wurden. Ein Problem hierbei liegt in der Verwendung von traditionellen CCD-Detektoren. Diese beinhalten Bauteile, welche UV-Strahlung stark absorbieren^[22,37] bevor das Licht die CCD-Zeile erreicht, sodass es zu verringerten Signalintensitäten kommt.

Ein großer Teil der praktischen Arbeiten bestand darin, ein System mit hoher Sensitivität im UV-Spektralbereich aufzubauen. Der Aufbau des Kerr-Schalters ist angelehnt an das System, welches von Schmidt et al.^[30] beschrieben wurde. Die Erhöhung der Sensitivität erfolgte durch die Wahl eines geeigneten Detektors und Spektrographen mit passendem Gitter, für den UV-Bereich optimierten Polarisatoren und UV-durchlässigen Optiken. Die Details werden in Kap. 3.3 aufgeführt. Neben der Verbesserung der UV-Sensitivität wurde auch an der Untergrundproblematik gearbeitet, sowie an einem weiteren Problem, welches durch Schwankungen in der Laserintensität verursacht wird. Zu diesem Zweck wurden weitere Upgrades am Setup durchgeführt, die jene Störquellen minimieren sollen, sodass eine verbesserte Performance erreicht wird. Dies soll es ermöglichen, zusätzlich zu den kurzen auch langlebigere Zerfälle zu verfolgen, idealerweise bis in den ns-Zeitbereich.

Abschliessend soll im Folgenden kurz die Gliederung dieser Arbeit vorgestellt werden. Der erste Teil wird sich mit den photophysikalischen Grundlagen befassen (Kap. 2), die zum weiteren Verständnis nötig sind. Daran schließt sich das Kapitel zur zeitaufgelösten Fluoreszenz an, dessen Schwerpunkt auf der Beschreibung des verwendeten Kerr-Schalters liegt. Es folgen die verwendeten Materialien und weiteren Methoden, die zu dieser Arbeit beigetragen haben. Abschliessend sollen die zwei Moleküle vorgestellt werden, die am intensivsten untersucht worden sind. Hierbei handelt es sich zum einen um das Thioxanthon (TX, Kap. 5), welches in unserem Arbeitskreis bereits intensiv in protischen Lösungsmitteln untersucht wurde. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit dem Verhalten von TX in aprotischen Lösungsmitteln, beispielhaft in Acetonitril (MeCN) und Cyclohexan (CX). Zum anderen wird sich diese Arbeit mit der Photophysik der Dipicolinsäure (DPA) beschäftigen. Die Herausforderung, welche kurzlebige UV-Chromophore darstellen, ist in diesem Fall besonders ausgeprägt, da eine extrem kurze Fluoreszenz und ein Peak um 300 nm erwartet wird. Aufgrund dieser Problematik konnten bisher keine Fluoreszenzspektren von DPA veröffentlicht werden. Mit dem hier verwendeten System war es erstmals möglich, stationäre sowie zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren des Calciumkomplexes (CaDPA) aufzunehmen. Diese sollen in Kap. 6 vorgestellt werden.

2 Wechselwirkung von Licht und Materie

2.1 Die Polarisation

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen mit bestimmten Auswirkungen der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. In diesem Zusammenhang tritt der mehrdeutige Begriff "Polarisation" auf. Er wird sowohl bei der Beschreibung der Eigenschaften einer elektromagnetischen Welle, als auch im Zusammenhang mit der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie verwendet. Damit der Unterschied zwischen den beiden Verwendungen deutlich wird, soll im Folgenden zunächst die Polarisation als Eigenschaft der Welle und im Anschluss daran als Resultat aus der Wechselwirkung mit Materie beschrieben werden.

2.1.1 Polarisationszustand des Lichtes

Als elektromagnetische Welle handelt es sich bei Licht um eine Transversalwelle. Sie wird durch die beiden Vektorfelder der elektrischen \vec{E} bzw. magnetischen Feldstärke \vec{B} beschrieben,^[38] deren Schwingungsebenen senkrecht aufeinander stehen. Weiterhin stehen beide Ebenen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung (Abb. 2.1). Die Richtung, in der die Schwingungen des \vec{E} -Feldes erfolgen, wird als *Polarisationsebene* des Lichtes bezeichnet. Die Ausbreitungsrichtung der Welle wird mit dem Wellenvektor \vec{k} beschrieben, für dessen Betrag eine antiproportionale Beziehung $|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$ zur Wellenlänge λ besteht.

Die grundlegenden Zusammenhänge für elektromagnetische Wellen werden durch die Maxwell-Gleichungen gegeben.^[39,40] Aus den Maxwell-Gleichungen folgt eine Wellengleichung, deren einfachste Lösung für die Ausbreitung in z-Richtung durch die Wellenfunktion

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E}_0 \cos(kz - \omega t) \tag{2.1}$$

für eine ebene Welle gegeben ist.^[39] Analoges gilt für \vec{B} .



Abb. 2.1: Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle. Die Schwingung des elektrischen Feldes ist in rot, die des magnetischen Feldes in blau dargestellt.

Der Polarisationszustand des Lichtes ist eine für diese Arbeit wichtige Eigenschaft und soll deshalb im Folgenden etwas ausführlicher behandelt werden. Die Betrachtung erfolgt in einem kartesischen Koordinatensystem. \vec{k} ist hier parallel zur z-Achse. Die in x- und y-Richtung zeigenden Vektoren der Feldstärke werden nach Gl. (2.1) als^[41]

$$\vec{E}_x(z,t) = \vec{E}_{0,x}\cos(kx - \omega t) \tag{2.2}$$

$$\vec{E}_y(z,t) = \vec{E}_{0,y}\cos(kx - \omega t + \Delta\phi)$$
(2.3)

dargestellt. $\Delta \varphi$ gibt die relative Phasenverschiebung zwischen \vec{E}_x und \vec{E}_y an. Im Folgenden soll der zeitliche Verlauf der elektrischen Feldstärke veranschaulicht werden, hier beispielhaft an der Position z = 0. Aus (2.2) und (2.3) ergibt sich

$$\frac{\vec{E}_x^2}{\vec{E}_{0,x}^2} + \frac{\vec{E}_y^2}{\vec{E}_{0,y}^2} - 2\frac{\vec{E}_x \vec{E}_y}{\vec{E}_{0,x} \vec{E}_{0,y}} \cos(\Delta\phi) = \sin^2(\Delta\phi) \,. \tag{2.4}$$

Mit Gl. (2.4) wird eine Ellipse beschrieben.

Ist $\Delta \phi = 0$, gilt der Spezialfall, dass beide Komponenten in Phase sind und die Lage von \vec{E} sowohl zeit-, als auch ortsunabhängig ist. Das Licht wird in diesem Fall als linear polarisiert bezeichnet. Die lineare Polarisation kann dabei senkrecht, parallel oder unter einem Winkel zu einer ausgewählten Achse orientiert sein (Abb. 2.2a oben. Hier wurde als Hauptachse die x-Achse gewählt). Wenn gilt, dass $E_{0,x} = E_{0,y} = E_0$ und $\Delta \phi = \frac{\pi}{2}$, werden die Gl. (2.2) und (2.3) zu

$$\vec{E}_x(z,t) = E_0 \cos(kx - \omega t) \tag{2.5}$$

$$\vec{E}_{y}(z,t) = -E_{0}\sin(kx - \omega t).$$
 (2.6)

11

Vom elektrischen Feld wird nun ein Kreis beschrieben (Abb. 2.2a unten, Mitte). Im Zuge der zeitlichen Entwicklung ergibt sich eine Rotation im Uhrzeigersinn. Das Licht wird als rechts-zirkular polarisiert bezeichnet. Für $\Delta \phi = -\frac{\pi}{2}$ ergibt sich der umgekehrte Drehsinn und damit links-zirkular polarisiertes Licht. Räumlich betrachtet ergibt sich für den Feldstärkeverlauf bei $\Delta \phi = \frac{\pi}{2}$ eine rechts-gängige (bzw. für $\Delta \phi = -\frac{\pi}{2}$ eine links-gängige, Abb. 2.2b) Spirale. Ist die maximale Auslenkung der Vektoren in x- bzw. y-Richtung unterschiedlich groß, wird während der Ausbreitung vom Amplitudenvektor keine Spirale, sondern eine Ellipse beschrieben (Abb. 2.2a unten, rechts). Der Polarisationszustand wird entsprechend als elliptisch bezeichnet.



Abb. 2.2: Polarisationszustände von Licht. a) Schwingungsrichtung an einem Punkt, z.B. z=0. Adaptiert von Ref.^[42] b) Darstellung einer links-gängigen Spirale und Aufspaltung des räumlichen Verlaufs der Feldstärke in zwei linear polarisierte Wellen. Adaptiert von Ref.^[41]

Liegt keine bevorzugte Schwingungsrichtung des elektrischen Feldes vor, wird das Licht als unpolarisiert bezeichnet (Abb. 2.2a unten, links). Dies gilt beispielsweise für Sonnenlicht.^[42] Auch spontane Fluoreszenz liegt hauptsächlich im unpolarisierten Zustand vor.

Damit unpolarisiertes Licht einen linearen Polarisationszustand annimmt, werden sog. Polarisatoren eingesetzt. Diese besitzen die Eigenschaft, nur Komponenten zu transmittieren, welche eine bestimmte Polarisationsrichtung aufweisen. Ein Beispiel für Polarisatoren sind die Drahtgitterpolarisatoren ("wire grids", Abb. 2.3), wie sie auch im Kerr-Schalter eingesetzt werden.^[30]



Transmitted Light

Abb. 2.3: Schematische Darstellung eines Drahtgitterpolarisators, bestehend aus Aluminiumdrähten auf einem Glas-Substrat. Graphik adaptiert von Ref.^[43]

Drahtgitterpolarisatoren bestehen aus einem Gitter parallel angeordneter Metalldrähte mit rechteckigem Querschnitt. Es reflektiert den Teil des elektromagnetischen Feldes, dessen Polarisation *p*arallel (p) zu den Drähten ausgerichtet ist. Die *s*enkrecht (s) dazu polarisierte Strahlung wird transmittiert.

Bei der Beschreibung nach P. Yeh^[44–46] wird ausgenutzt, dass ein Medium, das periodisch aus unterschiedlichen homogenen und isotropen Schichten aufgebaut ist, sich wie ein uniaxial anisotropes, doppelbrechendes Medium verhält. Voraussetzung dafür ist, dass die periodisch angeordneten Drähte eine Periodenlänge Ω aufweisen, die kürzer ist als die Wellenlänge des zu transmittierenden Lichtes.^[46] Im Falle eines Drahtgitterpolarisators wechseln sich die Metalldrähte periodisch mit einem Dielektrikum ab. Das gesamte System verhält sich also wie eine homogene, doppelbrechende, dünne Schicht.

Während der Brechungsindex (siehe hierzu Abschnitt 2.1.2) in einem isotropen Medium in alle drei Raumrichtungen gleichgroß ist, trifft dies im anisotropen Medium nicht zu. Die unterschiedlich orientierten Polarisationansteile des Lichtes erfahren in mindestens eine Raumrichtung einen anderen Brechungsindex. In diesem Fall wird das System als uniaxial (einachsig) bezeichnet.^[40] Der abweichende Brechungsindex wird als "aussergewöhnlicher" (extraordinary, e) Brechungsindex n_e bezeichnet. Er wirkt auf die Komponenten des elektrisches Feldes ein, die in p-Richtung polarisiert sind. Der Brechungsindex in die verbliebenen Richtungen ist der "gewöhnliche" (ordinary, o) Brechungsindex n_o . Er wirkt auf die s-polarisierten Komponenten ein. Der Unterschied dieser beiden Indizes wird als Doppelbrechung Δn

$$\Delta n = n_e - n_o \tag{2.7}$$

bezeichnet. Basierend auf den unterschiedlichen Brechungsindizes resultieren für die s- bzw. p-polarisierten Lichtanteile unterschiedliche Reflektivitäts- bzw. Transmissionskoeffizienten. Für einen Drahtgitterpolarisator bedeutet dies, wie zuvor erwähnt, dass die p-polarisierten Anteil im Gegensatz zu den s-polarisierten Anteilen weitestgehend reflektiert werden. Im Kerr-Schalter finden solche Polarisatoren in Form von gekreuzten Polarisatoren-Paaren Anwendung (Kapitel 3.1). Gekreuzte Polarisatoren bedeutet, dass beide Polarisatoren jeweils durchlässig sind für Lichtwellen, die eine zueinander um 90° gedrehte Polarisation aufweisen. Die Transmission des hier verwendeten Polarisatoren-Paares wird in den Abschnitten 3.2.1 und 3.4.2 thematisiert.

2.1.2 Wechselwirkung mit Materie

Im Folgenden soll die Auswirkung der elektromagnetischen Welle auf ein Medium betrachtet werden. Das \vec{E} -Feld bewirkt, dass die Elektronen im Medium entgegen der Schwingungsrichtung des \vec{E} -Feldes und die Kerne mit ihr verschoben werden. Die Ladungsverschiebung bewirkt, dass das Molekül ein induziertes Dipolmoment $\vec{\mu}$ aufweist. Das Dipolmoment, das erzeugt wird, wird elektrische Polarisation genannt. Damit Verwechselungen mit der in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Schwingungsrichtung des \vec{E} -Feldes vermieden werden, wird im hier vorliegenden Zusammenhang im weiteren Verlauf von *Polarisierung* oder *Polarisationsdichte* gesprochen. Die Polarisierung \vec{P} wird als Dipolmoment pro Volumeneinheit definiert, $\vec{P} = \frac{\vec{\mu}}{V}$.^[38]

Eine allgemeine Darstellung der Polarisierung erfolgt durch die Potenzreihe

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\overleftrightarrow{\chi}^{(1)} \vec{E} + \overleftrightarrow{\chi}^{(2)} \vec{E}^2 + \overleftrightarrow{\chi}^{(3)} \vec{E}^3 + \dots) .$$
(2.8)

Der Tensor $\overleftarrow{\chi}^{(n)}$ ist die elektrische Suszeptibilität *n*-ter Ordnung. Der tensorielle Charakter der Suszeptibilität berücksichtigt, dass die Polarisierung im allgemeinen nicht parallel zu \vec{E} ist.^[41] Die Suszeptibilität stellt die Verknüpfung des elektrischen Feldes mit der Antwort des Mediums dar. Da die Polarisierung nicht instantan auf das elektrische Feld reagiert, ergibt sich für $\overleftarrow{\chi}$ eine Frequenzabhängigkeit.

Für schwache eingestrahlte elektrische Felder wird die lineare Näherung vorgenommen,

d.h. die Beiträge mit $\chi^{(n>1)}$ in Gl. (2.8) nehmen einen vernachlässigbar kleinen Wert an. Daraus resultiert der lineare Zusammenhang

$$\vec{P} = \epsilon_0 \overleftarrow{\chi}^{(1)} \vec{E} \,. \tag{2.9}$$

 $\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}$ wird als lineare Suszeptibilität bezeichnet. Diese lineare Näherung ist nur gültig, wenn die von außen angelegten elektrischen Felder deutlich kleiner als die inneratomaren Felder sind. Dies trifft für Licht konventioneller Quellen - aber nicht den Laser - zu.

Die erwähnte Frequenzabhängigkeit von der Suszeptibilität hat unter anderem Einfluss auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle in einem Medium.^[41] Die Phasengeschwindigkeit in einem Medium wird als

$$c(\lambda) = \frac{c_0}{n(\lambda)} \tag{2.10}$$

definiert, wobei c_0 Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und n der Brechungsindex sind. Der Brechungsindex wurde bereits im vorangegangenen Abschnitt mit den Transmissions- und Reflektionseigenschaften von Polarisatoren in Bezug gesetzt. An dieser Stelle soll ausführlicher auf ihn eingegangen werden. Er ist durch die Beziehungen $n = \sqrt{\varepsilon_{\infty}}$ und $\varepsilon_{\infty} = 1 - \chi$ über die relative elektrische Permittivität ε_{∞} mit der Suszeptibilität verknüpft. Somit sind auch n und c von der Frequenz bzw. Wellenlänge abhängig. Die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex wird als Dispersion bezeichnet (Abb. 2.4).



Abb. 2.4: Schematische Darstellung der normalen Dispersion, bei der mit kürzer werdenden Wellenlängen der Brechungsindex steigt.

Typischerweise steigt der Brechungsindex mit kleiner werdenden Wellenlängen. Es wird von "normaler" Dispersion gesprochen (Abb. 2.4). Es gibt aber auch Ausnahmen, bei denen n mit der Wellenlänge zunimmt. Dies wird dann als "anormale" Dispersion bezeichnet. Die Dispersion ist dafür verantwortlich, dass Laserimpulse nach Durchgang durch Materie einen "Chirp" aufweisen. Entsprechend Gl. (2.10) weisen im Falle normaler Dispersion Spektralkomponenten, je weiter sie in Richtung höherer Wellenlängen liegen, im Medium eine höhere Geschwindigkeit auf. Die Komponenten benötigen daher unterschiedlich lang für den Durchgang durch das Medium. Dieses zeitliche "Auseinanderziehen"

des Impulses wird dann als Chirp bezeichnet. In dem für diese Arbeit verwendeten Kerr-

Schalter-System wurden, soweit es möglich war, rein reflektive Optiken verwendet. Dies sollte den Materialdurchgang, und damit den Chirp, so gering wie möglich halten. Abschnitt 3.3 wird sich, im Zusammenhang mit der Beschreibung des Systems, genauer mit der Berechnung und Korrektur des Chirps beschäftigen.

Von der Linearität zur Nicht-Linearität

Für intensive eingestrahlte Felder ist die lineare Näherung (2.9) nicht mehr anwendbar. Je intensiver das eingestrahlte Feld wird, desto mehr Terme höherer Ordnung ($\chi^{(n)}\vec{E}^n$, n > 1) aus der Potenzreihe (2.8) tragen zur Polarisierung \vec{P} bei. Die Suszeptibilitäten der höheren Ordnungen werden als nichtlineare Suszeptibilitäten bezeichnet. In Festkörpern finden sich für die Suszeptibilitätstensoren die Größenordnungen $\chi^{(1)} \approx 1$, $\chi^{(2)} \approx 10^{-10}$ cm/V und $\chi^{(2)} \approx 10^{-17}$ cm²/V².^[47] Damit höhere Terme spürbar beitragen, sind allerdings beträchtliche Feldstärken,die Laser zur Verfügung stellen können, erforderlich.

Durch die zusätzlichen Terme geht also die lineare Beziehung verloren. Im Gegensatz zur linearen Optik ist nun möglich, dass auch die Zentralfrequenz des Lichtes manipuliert wird. Dies soll anhand der Kennlinie eines Elektrons gezeigt werden. Da \vec{P} proportional zum Dipolmoment ist, ist es auch proportional zur Auslenkung d des Elektrons, die es aufgrund des \vec{E} -Feldes erfährt. Der Zusammenhang von Auslenkung und \vec{E} -Feld kann als eine solche Kennline dargestellt werden.^[39] Dies soll beispielhaft in Abbildung 2.5 gezeigt werden. In der Darstellung werden zur Vereinfachung nur der Einfluss des linearen und quadratischen Terms gezeigt. Höhere Terme sind generell auch möglich, werden in diesem Fall aber als zu schwach angenommen und zeigen daher keinen Einfluss.

Das Elektron steht unter dem Einfluss eines sinusförmigen \vec{E} -Feldes. Bedingt durch die nichtlineare Kennlinie vollzieht es nichtharmonische Schwingungen. Entsprechend anharmonisch schwingt auch die Polarisierung des Materials. Eine Fourierzerlegung dieser Schwingung resultiert in mehreren Anteilen. Zum einen ergibt sie einen zeitunabhängigen Gleichanteil der Schwingung, welcher die optische Gleichrichtung beschreibt, sowie als linearen Anteil eine Schwingung mit der eingestrahlten Frequenz ω . Zum anderen ergibt sie aber auch einen nichtlinearen Anteil, der Schwingungen mit Frequenzen höherer Ordnungen enthält. Die Polarisierungswellen strahlen elektrische Felder mit den gleichen Frequenzen ab. Im Beispiel von Abb. 2.5 wurde die Darstellung nach der Schwingung mit der doppelten Frequenz 2ω abgebrochen. In diesem Beispiel treten nun aus dem Material nicht nur die Fundamentale, sondern auch frequenzverdoppeltes Licht aus.^[39]



Abb. 2.5: Nichtlineare Kennlinie eines Elektrons (a) und der Einfluss eines sinusförmigen \vec{E} -Feldes (b). Fourierzerlegung der Schwingungen der Polarisierung des Materials (c) resultiert in den drei Anteilen (i) Gleichanteil, (ii) Fundamentale mit Frequenz ω (linearer Anteil) und (iii) Anteil mit doppelter Frequenz 2ω . Adaptiert von Ref.^[39]

Es gilt, dass bei linearen Kennlinien aus dem Einfluss eines \vec{E} -Feldes nur Schwingungen mit der Grundfrequenz resultieren. Terme geradzahliger Ordnungen treten nur in nichtzentrosymmetrischen Medien wie im Beispiel von Abb. 2.5 auf. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, als Kerr Medien zentrosymmetrische Materialen zu verwendet. Dies verhindert unerwünschte $\chi^{(2)}$ -Prozesse im Kerr Medium. Liegt eine nichtlineare, nicht-zentrosymmetrische Kennlinie wie in Abb. 2.5 vor, können sowohl gerad- als auch ungeradzahlige Vielfache der Fundamentalenfrequenz erzeugt werden.^[39] In Abhängigkeit davon bis zu welchem Grad die χ -Terme dabei eine Rolle spielen können $\chi^{(2)}$ -, $\chi^{(3)}$ -, usw. Prozesse auftreten. Diese Prozesse werden unter anderem bei der Frequenzkonversion ($\chi^{(2)}$) und Weißlichterzeugung ($\chi^{(3)}$ oder höhere Ordnung) in den NOPA- und OPA-System verwendet, welche in den experimentellen Aufbauten zur Erzeugung der Anrege- und Abfrageimpulse eingesetzt werden (Abschnitt 3.3). Der für diese Arbeit wohl relevanteste Prozess, der Kerr-Effekt, ist ein $\chi^{(3)}$ - Prozess. Dieser wird in Abschnitt 3.1.2 im Rahmen des Kerr-Schalter-Systems ausführlicher behandelt. Auf die anderen Prozesse soll im Verlauf dieser Arbeit nicht detailliert eingegangen werden.

2.2 Photophysikalische Prozesse im angeregten Molekül

Jablonski-Diagramm

Bei der Interpretation der Messergebnisse und quantenchemischen Rechnungen in den Kapiteln 5 und 6 wird es hauptsächlich darum gehen, die Prozesse, die nach der Photo-Anregung eines Moleküls ablaufen zu bestimmen und die elektronischen Zustände, die dabei besetzt werden zu identifizieren. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt zunächst behandelt werden, was für Prozesse generell möglich sind und welche Rolle die verschiedenen Zustände dabei spielen.



Abb. 2.6: Jablonski-Diagramm. Adaptiert von Ref.^[48]

Ein guter Überblick über mögliche Zerfallskanäle eines angeregten Moleküls und beteiligte Zustände kann anhand eines Jablonski-Diagramms^[49] (Abb. 2.6) erhalten werden, welches auch häufig in gängigen Lehr- und Sachbüchern^[48,50–53] verwendet wird. Der Grundzustand eines organischen Moleküls ist meist ein Singulett-Zustand S_0 und die Anregung (1), dargestellt als gerader Pfeil nach oben, erfolgt in einen höheren Singulett-Zustand $S_1 - S_n$. Eine Möglichkeit zur Rückkehr in den S_0 stellt die Emission eines Photons dar. Sie erfolgt in der Regel aus dem tiefstliegenden angeregten Singulett-Zustand S_1 und wird Fluoreszenz (2) genannt. Strahlende-Zerfälle werden in diesem Schema durch gerade Pfeile nach unten symbolisiert. Der Übergang von einem höher liegenden zum nächst tiefer liegenden Zustand gleicher Multiplizität (3) erfolgt mittels strahlungsloser Desaktivierung. Diese wird auch innere Konversion (Internal Conversion, IC) genannt. Nicht-strahlende Zerfälle werden durch gewellte Pfeile dargestellt. Unter Änderung der Multiplizität ist auch ein strahlungsloser Übergang von einem Singulett-Zustand in einen Zustand mit Triplett-Multiplizität möglich, welcher Intersystem Crossing (ISC) genannt wird (4). Ausgehend von höher gelegenen Triplettzuständen kann sich nun IC in den T_1 anschliessen. Von hier aus kann ein strahlender Übergang unter erneuter Änderung der Multiplizität (5), die Phosphoreszenz, oder weiteres ISC in den S_0 stattfinden. Hier nicht eingezeichnet aber auch möglich sind photochemische Reaktionen.

Der graue Kasten zeigt die vergrößerte Ansicht eines Zustandes, hier exemplarisch des S_n . Hieran soll verdeutlicht werden, dass die elektronischen Zustände sich noch weiter unterteilen lassen, und zwar in die Schwingungsniveaus v_n , welche wiederum aus den Rotationsniveaus j_n bestehen. Die Rotationsniveaus sind allerdings nur für Spektroskopie in der Gasphase relevant, sodass in dieser Arbeit nicht weiter auf sie eingegangen wird. Da strahlungslose Übergänge isoenergetisch erfolgen, befindet sich das Molekül nach einem solchen Übergang in einem höheren Schwingungszustand $v_{n>0}$ des tiefer liegenden elektronischen Zustands. Über Schwingungsrelaxation (6) kann es von dort in den Schwingungsgrundzustand v_0 gelangen. Typische Geschwindigkeitskonstanten für all solche Prozesse sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten der Prozesse in einem Molekül mehr oder weniger stark vom Lösungsmittel beeinflussen lassen können.

Prozess	Symbol	Geschwindigkeitskonstante s^{-1}
Schwingungsrelaxation	k_{rel}	$10^{12} - 10^{13}$
IC $(S_n \to S_1)$	k_{ic}	$10^{11} - 10^{13}$
IC $(S_1 \to S_0)$	$k_{ic,0}$	$10^6 - 10^{12}$
ISC $(S_1 \to T_1)$	k_{isc}	$10^6 - 10^{11}$
Fluoreszenz $(S_1 \to S_0)$	k_{fl}	$10^6 - 10^9$
Phosphoreszenz $(T_1 \to S_0)$	k_{ph}	$10^{-1} - 10^{6}$
ISC $(T_1 \to S_0)$	$k_{isc.0}$	$10^{-1} - 10^3$

Tab. 2.1: Typische Geschwindigkeitskonstanten für photophysikalische Prozesse.^[9]

Neben den hier aufgeführten Prozessen sind noch andere Prozesse wie Energie-Transfer, Produktbildung, etc. möglich. Sie werden an dieser Stelle aber nicht weiter ausgeführt.

2.2.1 Absorption und Emission

Damit die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Zerfälle überhaupt möglich sind, muss das Molekül zuerst in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt werden. Im Hinblick auf das Molekülorbital-Bild bedeutet dies die Anhebung eines Elektrons von einem besetzten Orbital in ein höher gelegenes, unbesetztes Orbital. Dies erfolgt durch die Absorption eines Photons mit geeigneter Frequenz ν .

Absorptionswahrscheinlichkeiten

Die erste Voraussetzung für die Absorption ist, dass die Frequenz des Photons der Frequenz eines Übergangs entspricht. Ohne Erfüllung dieser Resonanzbedingung ist eine Absorption nicht möglich.^[51]

Wie groß ist nun die Wahrscheinlichkeit für einen elektronischen Übergang von einem tiefer liegenden Zustand A in einen energetisch höher gelegenen Zustand E? In einer halb-klassischen Betrachtung wird diese Wahrscheinlichkeit durch die dimensionslose Oszillatorstärke f_{EA} beschrieben. Sie verknüpft die klassische und quantenmechanische Betrachtung und gibt an, wie groß der effektive Anteil an Elektronen ist, der am Übergang beteiligt ist.^[41,54] Für intensive Übergänge, welche auch "erlaubt" genannt werden, ist $f_{EA} \approx 1$. "Verbotene" Übergänge weisen eine f_{EA} nahe 0 auf.

Die Oszillatorstärke ist über^[55]

$$f_{EA} = \frac{4m_e c\varepsilon_0 \ln 10}{N_A q_e^2} \int \varepsilon(\nu) d\nu$$
(2.11)

mit den Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\nu)$ des Moleküls verknüpft. m_e und q_e sind die Masse bzw. die Ladung eines Elektrons, N_A die Avogadro-Konstante. Das Integral $\int \varepsilon(\nu) d\nu$ bezieht dabei die Tatsache mit ein, dass elektronische Übergänge in Molekülen durch durch eine Vielzahl erlaubter Schwingungs- und Rotationsniveaus (Abb. 2.6) einen breiten Frequenzbereich abdecken können. Es wird auch integraler Absorptionskoeffizient \mathcal{A} genannt.

Die quantenmechanische Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeiten erfolgt über das *Übergangsdipolmoment* $\vec{\mu}_{EA}$. Das elektrische Feld des linear polarisierten Lichts wird bei der Beschreibung als klassisches oszillierendes Feld betrachtet. Es schwingt mit der Frequenz ν . Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung stellt eine Wechselwirkung zwischen dem oszillierenden Feld und den Elektronen eines Moleküls dar. Damit ein Molekül mit einem Photon wechselwirken kann, muss das Molekül, wie noch gezeigt wird, zumindest temporär einen schwingenden Dipol aufweisen, dessen Schwingungsfrequenz der des eingestrahlten Photons entspricht.

Dieser temporäre, schwingende Dipol wird durch das Übergangsdipolmoment beschrieben. Es berechnet sich nach (2.12)

$$\vec{\mu}_{EA} = \langle \psi_E | \vec{\mu} | \psi_A \rangle \tag{2.12}$$

aus den elektronischen Wellenfunktionen des initialen (ψ_A) und finalen (ψ_E) Zustandes. Bei $\hat{\vec{\mu}}$ handelt es sich um den Dipoloperator des Moleküls. Er wiederum ist die Summe aus den Produkten von Elektronenladung q_e und dem Ort \overrightarrow{r} der Elektronen

$$\hat{\vec{\mu}} = -\sum_{i} q_e \overrightarrow{r_i} . \qquad (2.13)$$

Das Quadrat des Übergangsdipolmoments wird auch als Dipolstärke D_{EA} bezeichnet.^[48] Die Dipol- und Oszillatorstärke lassen sich über die Beziehung

$$f_{EA} = \frac{8\pi^2 m_e \overline{\nu}_{EA}}{3hq_e^2} |\vec{\mu}_{EA}|^2$$
(2.14)

miteinander verknüpfen. Die mittlere Übergangsfrequenz $\overline{\nu}_{EA}$ gilt für definierte Übergänge wie sie in einzelnen Atomen vorliegen. Für Moleküle wird sie, analog zu (2.11), durch das Integral über die gesamte Bande ersetzt. Gleichung (2.14) zeigt, dass eine direkte Proportionalität zwischen D_{EA} und f_{EA} besteht. Wenn also gilt, dass $\vec{\mu}_{EA} = 0$, dann wird auch $D_{EA} = 0 = f_{EA}$ und der Übergang ist verboten. Daraus resultiert die zweite Voraussetzung für einen Übergang, dass ein Übergangsdipolmoment >0 vorhanden sein muss.

Franck-Condon-Prinzip

Kommt es zur Absorption eines Photons und damit zur elektronischen Anregung, erfolgt dies innerhalb einiger weniger fs.^[52] Die Atomkerne, die eine im Verhältnis zu den Elektronen große Masse aufweisen, können der schnellen Umverteilung der Elektronen jedoch nicht instantan folgen.



Abb. 2.7: Vertikale Anregungsenergie und adiabatische Energiedifferenz.

Ein solcher Übergang, bei dem die Kernkoordinaten unverändert bleiben, wird als vertikaler Übergang bezeichnet (siehe Abb. 2.7, links). Unter Vernachlässigung der Nullpunktsenergie wird der Energieabstand zwischen dem Minimum der Potentialkurve des Grundzustands und der Energie des angeregten Zustandes bei der gleichen Geometrie vertikale Anregungsenergie genannt. Der Abstand zwischen den Minima beider Kurven wird als adiabatische Energiedifferenz bezeichnet. Aus der Tatsache, dass die Kerne den Elektronen nach der Anregung nicht instantan folgen können, ergibt sich das *Franck-Condon-Prinzip (FC-Prinzip)*.^[52,55] Es besagt, dass sich während des Übergangs neben dem Ort auch der Impuls der Kerne nicht verändert. Dies soll im Folgenden kurz erläutert werden. Vor der Anregung befinden sich die Atomkerne in klassischer Betrachtung am Minimum der Potentialkurve des Grundzustandes in der Gleichgewichtslage, wo sie keinen Impuls aufweisen. Abbildung 2.7 verdeutlicht, dass bei der vertikalen Anregung die Potentialkurve des angeregten Zustandes getroffen wird (blauer Pfeil). Potentialkurven stellen Umkehrpunkte von Schwingungen dar. Dies bedeutet, dass der Impuls hier ebenfalls null ist, so dass beim Übergang der Impuls erhalten wird. Da die alte Gleichgewichtsposition jetzt den Umkehrpunkt für eine Schwingung darstellt, werden die anfänglich ruhenden Kerne anfangen zu schwingen.

Über das eben beschriebene "klassische FC-Prinzip" lässt sich die ungefähre Lage des Absorptionsmaximums abschätzen. Das "quantenmechanische FC-Prinzip" erlaubt es, eine genauere Form, wie z.B. Schwingungsprogressionen (Abb. 2.8), vorherzusagen. Quantenmechanisch betrachtet verteilt sich die Übergangswahrscheinlichkeit auf mehrere Schwingungsniveaus. Diese Wahrscheinlichkeit kann mittels *Franck-Condon Faktoren* vorhergesagt werden und so die Form und Lage einer Absorptionsbande erklären. Analog zur Stärke eines Übergangs zwischen zwei elektronischen Zuständen ist auch der Übergang zwischen zwei Schwingungsniveaus abhängig von den beiden beteiligten Wellenfunktionen. Unter Einbezug der Wellenfunktionen der Schwingungszustände in (2.12) berechnet sich das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{vv'}$ zu

$$\vec{\mu}_{vv'} = \langle \psi_E^* \chi_{v'} | \vec{\mu} | \psi_A \chi_0 \rangle \tag{2.15}$$

 $\chi_{v'}$ ist die Schwingungswellenfunktion des Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes und χ_0 die Schwingungswellenfunktion des Schwingungsgrundzustands des elektronischen Grundzustands. Dass dieser als Ausgangszustand angenommen wird, lässt sich über die Boltzmann-Verteilung begründen. Über diese lässt sich abschätzen, dass unter Normalbedingungen die meiste Population im tiefsten Schwingungszustand v_0 des Grundzustandes zu erwarten ist.

Unter der Franck-Condon-Näherung – welche besagt, dass der Dipoloperator keine Auswirkung auf die Schwingungswellenfunktionen hat – lassen sich die Beiträge in zwei separaten Integralen schreiben

$$\vec{\mu}_{vv'} = \langle \psi_E^* | \hat{\vec{\mu}} | \psi_A \rangle \langle \chi_{v'} | \chi_0 \rangle .$$
(2.16)

Der Term $\langle \chi_{v'} | \chi_0 \rangle$ wird Überlappintegral *S* genannt. Er bestimmt die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zwischen zwei Schwingungsniveaus. Das Quadrat des Überlappintegrals

entspricht dem bereits genannten Franck-Condon Faktor.

Befindet sich ein Molekül in einem Schwingungsniveau welches nicht der Schwingungsgrundzustand ist, wird es sich schrittweise durch *Schwingungsrelaxation* in den Schwingungsgrundzustand bewegen.^[56] Dies kann auf zwei Wegen erfolgen. Der erste Weg verläuft über die Umverteilung von Energie innerhalb des Moleküls auf andere Schwingungsfreiheitsgrade (IVR). Dies findet auf einer sehr schnellen Zeitskala ≤ 10 ps statt. Als zweite Möglichkeit kann das Molekül über Stoßprozesse Energie an die umgebenden Lösungsmittelmoleküle abgeben. Da die Dichte in Flüssigkeiten relativ hoch ist, finden Stöße auf einer sehr schnellen Zeitskala hintereinander statt. Dies bedeutet, dass auch die Umverteilung der Energie durch Schwingungsrelaxation sehr schnell abläuft, im Allgemeinen auf einer Zeitskala von < 10 - 100 ps.^[57-59] Wie Tabelle 2.1 zu entnehmen ist, ist die Schwingungsrelaxation um einige Größenordnungen schneller als die strahlenden Desaktivierungsprozesse, was erklärt, weshalb diese typischerweise aus dem tiefsten Schwingungsniveau erfolgen.

Die strahlenden Zerfälle lassen sich, wie im Jablonski-Diagramm bereits zugeordnet, in Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterscheiden. Die Fluoreszenz stellt die strahlende Rückkehr eines Moleküls aus dem tiefsten Schwingungszustands des S_1 (und selten auch höherer Singulettzustände) in den elektronischen Grundzustand dar. Dies geschieht unter spontaner Emission eines Photons. Ein ähnlicher Prozess kann auch durch Einwirken von Licht stimuliert werden. In diesem Fall ist von stimulierter Emission (SE) die Rede. Die theoretischen Überlegungen für die Übergangswahrscheinlichkeiten durch Absorption gelten analog auch für die Emission, lediglich mit vertauschten Indizes A und E.^[51] Für Atome, die nur bei einer einzelnen Frequenz absorbieren und emittieren, wird der Zusammenhang über die Einstein-Koeffizienten beschrieben.^[60,61]

Strickler-Berg-Beziehung

Die Beziehung zwischen Absorption und Emission nach A. Einstein^[60] gilt nicht exakt für Moleküle in Lösung, da diese breite Absorptions- und Emissionsbanden aufweisen. In diesem Fall kann die Fluoreszenzratenkonstante mit der integrierten Absorptionsstärke in Bezug gesetzt werden. Dafür wurden Ausdrücke von Lewis und Kasha,^[62] Förster,^[63] Strickler und Berg,^[64] Birks und Dyson,^[65] sowie Ross^[66] entwickelt.

Für diese Arbeit ist die Beziehung nach Strickler und Berg^[64] relevant. Zur Bestimmung der strahlenden Ratenkonstante k_r entwickelten sie den Ausdruck

$$k_r = \frac{8\pi \ln(10)c}{N_A} n^2 \left(\overline{\tilde{\nu}_f^{-3}}\right)^{-1} \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \mathrm{d}\tilde{\nu} \,, \qquad (2.17)$$

 mit

$$\left(\tilde{\nu}_f^{-3}\right)^{-1} = \frac{\int F(\tilde{\nu}) \mathrm{d}\tilde{\nu}}{\int \tilde{\nu}^{-3} F(\tilde{\nu}) \mathrm{d}\tilde{\nu}} \,. \tag{2.18}$$

Es ist zu beachten, dass die Strickler-Berg Gleichung in dieser Form für die Auftragung auf einer Wellenzahlachse gilt. Der Term $\int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}$ stellt das Bereichsintegral über die Absorptionsbande dar. Die Fluoreszenz wird über den Faktor $(\tilde{\nu}_f^{-3})^{-1}$ einbezogen, welcher das Bereichsintegral über die Fluoreszenzbande beinhaltet. N_A ist die Avogadro-Konstante und n der Brechungsindex des Lösungsmittels. Gleichung (2.17) wird noch im späteren Verlauf dieser Arbeit eine große Rolle bei der Auswertung der stationären Absorptionsund Emissionsspektren spielen. Sie wird dann unter dem Namen *Strickler-Berg-Analyse* verwendet werden.

Aus k_r lässt sich dann, bei bekannter Fluoreszenquantenausbeute ϕ_{fl} , anhand der Beziehung^[67]

$$\phi_{fl} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{1}{k} k_r = \langle \tau_{fl} \rangle^{sb} k_r \tag{2.19}$$

die mittlere Fluoreszenzlebensdauer $\langle \tau_{fl} \rangle^{sb}$ bestimmen, mit k als Gesamtratenkonstante bzw. k_{nr} als nicht-strahlende Ratenkonstante.

Die Form der Fluoreszenzbande

Stationäre Fluoreszenzspektren weisen häufig in Bezug auf Absorptionsspektren ein spiegelbildliches Verhalten in der Bandenform auf. Desweiteren ist eine deutliche Verschiebung der Banden in Richtung kleinerer Frequenzen zu beobachten. Wie es dazu kommt, soll im Folgenden erklärt werden.

Wie bereits festgestellt wurde, können bei der Anregung in den S_1 -Zustand mehrere Schwingungsniveaus besetzt werden. Ausgehend von Tabelle 2.1 wird erwartet, dass die Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand schneller abläuft als typische strahlende Übergänge. Dies führt dazu, dass die Emission hauptsächlich aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes stattfinden wird. Das Verhalten, dass die Fluoreszenz überwiegend aus dem S_1 -Grundzustand erwartet wird, wird auch die *Regel von Kasha* genannt.^[67,68] Allerdings kann es Ausnahmen von dieser Regel geben, z.B. wenn die Oszillatorstärke für den Übergang $S_0 \rightarrow S_2$ und die Energielücke $S_1 - S_2$ groß sind. Dann steht die Fluoreszenz aus dem S_2 in Konkurrenz zu der aus dem S_1 . Zudem finden sich Beispiele für den fluoreszierenden Übergangs $S_2 \rightarrow S_1$ in den Referenzen^[69-71].

Wenn nun die Regel von Kasha gilt, wird das angeregte Molekül Schwingungsenergie an die Umgebungsmoleküle abgeben und schnell in den Grundzustand des S_1 übergehen. Kann die

Umgebung die größere Energie nicht aufnehmen, die beim Übergang in den S_0 abgegeben werden muss, kommt es zur Emission eines Photons. Bei der Emission gilt wieder das FC-Prinzip und die Position der Atomkerne wird sich während des Elektronenübergangs nicht ändern, so dass ein vertikaler Übergang stattfindet. Aufgrund der zuvor erfolgten strahlungslosen Energieabgabe an die Umgebung weisen die emittierten Photonen eine geringere Energie als die absorbierten Photonen auf, sodass im Spektrum die Fluoreszenzbanden wie erwähnt gegenüber der Absorption zu kleineren Frequenzen verschoben werden. Diese Verschiebung der Fluoreszenz- und Absorptionsmaxima zueinander wird als *Stokes-Shift* bezeichnet. Zudem erfolgt der Übergang ebenfalls in verschiedene höhere Schwingungsniveaus des S_0 -Zustandes. Die Stärke der Übergange ist abhängig von den Überlappintegralen. Es gilt in Bezug auf die Absorption eine umgekehrte energetische Reihenfolge der Übergänge. Daraus resultieren Fluoreszenzbanden, deren relative Intensitäten denen der Absorption ähneln und häufig ein spiegelbildliches Verhalten (Abb. 2.8) in der Bandenform aufweisen.^[51] In den Messungen an Thioxanthon in Abschnitt 5.2 (Abb. 5.2.1) ist dieses Verhalten besonders deutlich ausgeprägt.



Abb. 2.8: Bild-Spiegelbild-Verhalten von Absorption (links) und Emission (rechts), hier am Beispiel eines Anthracen-Derivates aus Ref.^[72]

Form und Lage der Spektren können zusätzlich durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Die Spektren werden durch Gleichgewichtssolvatation sowie auch durch die *dynamische Solvatation* (Abb. 2.9) beeinflusst.^[73,74] Das Beispiel in Abb. 2.9 zeigt ein Molekül, welches vor der Photoanregung ein nur geringes Dipolmoment aufweist. Die Lösungsmittelmoleküle sind daran nur schwach ausgerichtet, es liegt der Zustand (1) vor. Nun erfolgt die Anregung durch Absorption eines Photons. Durch die Anregung wird instantan die Elektronendichte im Molekül verändert. Im Beispiel der Abb. 2.9 wird im Molekül der ladungsgetrennte Zustand (2) erzeugt. Die Lösungsmittelmoleküle konnten, bedingt durch die Viskosität des Lösungsmittels und ihres Trägheitsmoments (vgl. Franck-Condon-Prinzip), der neuen Ladungsverteilung nicht instantan folgen und liegen noch in der Anordnung des Zustands (1) vor. Sie beginnen sich nun im angeregten Zustand (2) auszurichten, bis der Gleichgewichtszustand (3) erreicht und das Molekül stabilisiert wird. Diese Entwicklung der Reorientierung lässt sich anhand des zeitabhängigen Stokes-Shift der Fluoreszenz beobachten.



Solvent Polarization Coordinate

Abb. 2.9: Schematische Darstellung der dynamischen Solvatation. Als Ausgangszustand liegt ein unpolarer Zustand (1) vor. Durch Photoanregung wird instantan ein ladungsgetrennter Zustand (2) erzeugt, die Lösungsmittelmoleküle liegen weiterhin in der dem Grundzustand zugehörigen Orientierung (1) vor. Die Lösungsmittelmoleküle richten sich schrittweise am Zustand (2) aus, bis der Gleichgewichtszustand (3) erreicht wird. Die Entwicklung lässt sich anhand des zeitabhängigen Stokes-Shift beobachten. Entnommen aus Ref.^[74]

Kurz gesagt, findet die Absorption also noch in einer Umgebung statt, die auf den elektronischen Grundzustand eingestellt ist, während die Fluoreszenz bereits in der neuorientierten Umgebung des angeregten Zustandes stattfindet. Dies kann, in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, zu Änderungen in der Bandenform führen. Der Einfluss des Lösungsmittels hängt dabei von seiner Polarität ab.

Wie schnell die dynamische Solvatation abläuft, ist ebenfalls vom Lösungsmittel abhängig. Bei den von uns typischerweise verwendeten Lösungsmitteln ist der Prozess in weniger als 10 ps abgeschlossen.^[74,75] Für Lösungsmittel, die eine höhere Viskosität aufweisen, sind auch längere Zeitkonstanten im Bereich mehrerer 100 ps gemessen worden.^[75]

Emission auf längeren Zeitskalen

Eine andere Form des strahlenden Übergangs in den S_0 -Zustand stellt die Phosphoreszenz dar. Sie ist die Rückkehr ausgehend vom meist tiefsten Triplettzustand unter gleichzeitiger Spin-Umkehr. Da es sich um einen spin-verbotenen Prozess handelt, findet er mit einer kleinen Geschwindigkeitskonstante statt. Die Phosphoreszenz ist für die im Zuge dieser Arbeit auftretenden Vorgänge nicht relevant, so dass auf sie hier nicht näher eingegangen wird. Jedoch handelt es sich nicht automatisch bei jedem langsamen, strahlenden Zerfall um Phosphoreszenz. Auch Fluoreszenz kann eine lange Abklingdauer aufweisen, wenn der fluoreszierende Zustand über eine Zwischenreaktion (z.B. Gleichgewichtseinstellung mit einem anderen Zustand) immer wieder neu populiert wird.^[52,76] In diesem Fall handelt es sich um *verzögerte Fluoreszenz*. Nach C. A. Parker^[77] lassen sich zwei verschiedene Formen der verzögerten Fluoreszenz unterscheiden. Er bezeichnet sie als E-Typ und P-Typ, basierend auf den Molekülen *E*osin bzw. *P*yren, in denen er die jeweilige Form das erste Mal beobachten konnte.



Abb. 2.10: Mechanismus der verzögerten Fluoreszenz vom E-Typ (TADF, thermally activated delayed fluorescence). F = normale Fluoreszenz.

Bei der verzögerten Fluoreszenz vom E-Typ weist das Molekül, so wie der Prototyp Eosin, eine kleine Singulett-Triplett Energielücke ΔE auf und vollzieht ein effizientes ISC. Grund für die verzögerte Fluoreszenz ist eine Repopulation des S_1 durch umgekehrtes ISC (Abb. 2.10). Dies ist ein thermisch aktivierter Prozess und die verzögerte Fluoreszenz hängt stark von der Temperatur ab (thermally activated delayed fluorescence, TADF). Ihre Lebensdauer hängt von der des beteiligten Tripletts ab. Im Normalfall wird die verzögerte Fluoreszenz vom E-Typ nicht bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit großer Singulett-Triplett Energielücke beobachtet.^[52] Beispiele für den E-Typ stellen z.B. Xanthon^[78] oder das verwandte Thioxanthon^[79] in polaren Lösungsmitteln dar.

Im Gegensatz dazu findet verzögerte Fluoreszenz vom P-Typ in vielen aromatischen Verbindungen statt.^[80,81] Sie basiert auf der Triplett-Triplett-Annihilation, bei der aufgrund von Spin-Statistik eine Chance von 1:9 besteht, dass zwei Moleküle im angeregten Triplettzustand ${}^{3}M^{*}$ einen angeregten Singulett formen können. Seine Bildung wird energetisch möglich, wenn die Energie der beiden Moleküle im Triplettzustand größer ist als die im Singulettzustand, es also gilt: $2E_{T^{*}} > E_{S^{*}}$. Der Zerfall der Fluoreszenz folgt nicht zwangsläufig einer einfachen Kinetik, sondern ist mit der des Tripletts verknüpft und setzt sich unter Umständen aus einem Mix von Kinetiken erster und zweiter Ordnung zusammen.^[52]

2.2.2 Strahlunglose Übergänge

Das photophysikalische Verhalten der für diese Arbeit relevanten Moleküle in den Kapiteln (5) und (6) wird hauptsächlich durch die strahlungslosen Prozesse innere Konversion IC und Intersystem Crossing ISC bestimmt. In beiden Fällen erfolgt eine Konversion von elektronischer Energie in Schwingungsenergie, bei der elektronische Energie über viele Schwingungsmoden verteilt wird. Es sind i. A. irreversible Prozesse, da sie mit einem Entropie-Gewinn verknüpft sind, der aus der hohen Zustandsdichte der höheren Schwingungsniveaus in den niedrigeren elektronischen Zuständen resultiert. Zudem schließt sich an den Übergang die Schwingungsrelaxation an, durch die die Energie auf verschiedene Moden verteilt bzw. auch an die Lösungsmittelmoleküle abgegeben wird. Die hohe Geschwindigkeit dieser Anschlussprozesse an den Übergang unterstützt dessen (nahezuhe) Irreversibilität.

Innerhalb der Born-Oppenheimer-Theorie sind strahlungslose Übergänge verboten, da die Potentialenergieflächen als "undurchdringbar" betrachtet werden.^[52] Damit dieses Hindernis überwunden werden kann, wird die Korrelation von Elektronen- und Kernbewegungen in den Hamiltonoperator integriert. Bei einem Übergang unter Änderung der Multiplizität (ISC) muss die magnetische Wechselwirkung von Elektronen und Kernen miteinbezogen werden. Im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie kann ein Ausdruck für die Ratenkonstante k_{nr} der nicht-strahlenden Prozesse abgeleitet werden:^[52,82]

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{AE}^2 \rho_E \,. \tag{2.20}$$

Gleichung (2.20) wird auch Fermis goldene Regel genannt. Die Ratenkonstante k_{nr} eines strahlungslosen Übergangs von einem Anfangszustand A in einen Endzustand E ist demnach abhängig von dem Produkt aus Dichte der angeregten Schwingungsniveaus des Endzustandes ρ_E , bei der Energie des Anfangszustandes und dem Kopplungsterm V_{AE}

$$V_{AE} = \left\langle \psi_A \left| \hat{h} \right| \psi_E \right\rangle. \tag{2.21}$$

zum Quadrat. Der Störoperator \hat{h} verknüpft, im Zusammenhang mit IC, die Kern- und Elektronenbewegungen. Im Falle der ISC koppelt er den Elektronen-Spin mit dem Bahndrehimpuls, dies wird auch Spin-Bahn-Kopplung (SOC) genannt.

Weiterhin wird im Rahmen der Born-Oppenheimer-Theorie der Kopplungsterm in einen elektronischen Term (V_{el}) und einen FC-Faktor umgeschrieben. Aus dem Produkt der Zustandsdichten und den FC-Faktoren ergeben sich FC-gewichtete Zustandsdichten, $FC \cdot \rho_E$. Da bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes nicht ausschließlich *ein* initialer Zustand besetzt ist, erfolgt noch eine thermische Mittelung.^[83] Damit wird k_{nr} zu

$$k_{nr} = <\frac{2\pi}{\hbar} V_{el}^2 FC \cdot \rho_E >_T . \qquad (2.22)$$

Die Abschätzung der Ratenkonstanten kann mit der Näherung des *Energielückengesetzes* vereinfacht werden. Es besagt, dass die Ratenkonstanten für die strahlungslosen Übergänge mit steigendem Energieabstand zwischen den beteiligten angeregten Zuständen exponentiell abfallen.^[52] Dies liegt darin begründet, dass zwar die Dichte der Schwingungsniveaus zu höheren Energieabständen steigt, das FC-Überlappintegral allerdings exponentiell mit dem Abstand abfällt. Der Effekt durch das Überlappintegral dominiert bei hohen Abständen gegenüber der Zustandsdichte, so dass nach Gl. (2.22) die Ratenkonstante mit größeren Energieabständen kleiner wird.

Über die "Faustformel"

$$\log(k_{ic/isc}/s^{-1}) \approx x - 2\Delta\tilde{\nu}/\mu m^{-1}$$
(2.23)

lassen sich anhand der Energielücken $\Delta \tilde{\nu}$ die Ratenkonstanten für die strahlungslosen Übergänge aus den stationären Spektren (Signal in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$) abschätzen. Für IC ist x=12, für ISC, das in etwa um 5 Größenordnungen langsamer ist, ist x=7.^[52] Es sei darauf hingewiesen, dass es sich dabei um eine Faustformel handelt, die sich in Lehrbüchern findet und sich die Prozesse, wie z.B. bei den in dieser Arbeit gezeigten Molekülen, auch auf kürzen Zeitskalen abspielen können.

Bei der Berechnung der Ratenkonstante auf quantenchemischem Weg kann für $FC \cdot \rho_E$ eine weitere Näherung vorgenommen werden^[84] die zur Gl (2.24)

$$k_{nr} = \frac{V_{el}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{k_B T \lambda}} e^{\frac{-(\Delta E + \lambda)^2}{4k_B T \lambda}}$$
(2.24)

29

führt. Die Näherung ist gültig, wenn zwei Potentialkurven eine gleiche Öffnung aufweisen, somit gleiche Abstände zwischen den Schwingungsenergieniveaus haben und dieser Energieabstand im Vergleich zur thermischen Energie klein ist. In Gl. (2.24) ist T die Temperatur, ΔE die Energiedifferenz der beiden Zustände, k_B die Boltzmann-Konstante und λ die Reorganisationsenergie. Bei der Reorganisationsenergie handelt es sich um die jenige Energie, die aufgewendet werden muss, damit die Molekülgeometrie im initialen Zustand in die des finalen Zustands (in seinem adiabatischen Minimum) überführt werden kann.^[84,85] Für ΔE muss eine Vorzeichenkonvention festgelegt werden, welche definiert, welches Vorzeichen ΔE bekommt, in Abhängigkeit davon, ob der initiale Zustand energetisch ober- oder unterhalb des finalen Zustandes liegt. Hier erhält ΔE ein negatives Vorzeichen, wenn die Energie des finalen Zustandes niedriger ist als die des Ausgangszustandes.

Quantenchemie und ISC-Ratenkonstante

Im Folgenden soll eine Möglichkeit zur quantenchemischen Bestimmung der ISC-Ratenkonstante k_{isc} angesprochen werden, wie sie im Institut für Theoretische Chemie unserer Universität praktiziert wird. Die Bestimmung erfolgt dabei über eine Zeit-Korrelations-Funktion.^[86] Betrachtet wird im Folgenden das ISC von einem Singulett- in einen Triplettzustand. Der initiale Singulett-Zustand ψ_S weist N harmonische Schwingungsfrequenzen Ω_S und massegewichtete Normalkoordinaten Q_S auf. Der finale Triplett-Zustand ψ_T besitzt die Schwingungsmoden Ω_T und massegewichtete Normalkoordinaten Q_T . Der Zusammenhang von Q_T und Q_S wird durch die Duschinsky-Transformation^[87]

$$Q_T = JQ_S + D \tag{2.25}$$

beschrieben. Hier ist J die Duschinsky Transformationsmatrix, D der Verschiebungsvektor. D ist besonders wichtig für Paare von Zuständen, deren Minimumsgeometrien stark gegeneinander verschoben sind. Mit ΔE_{ST}^0 als adiabatische Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen, kann innerhalb der FC-Näherung k_{isc} durch die numerische Integration von

$$k_{isc}^{corr} = |\langle \psi_S | \hat{h} | \psi_T \rangle |^2 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \, G(t) \, \exp\left[it(\Delta E_{ST}^0 + \frac{1}{2}Tr\Omega_S)\right]$$
(2.26)

bestimmt werden. G(t) ist die Generierungs-Funktion und wird über Formel von Mehler erhalten [siehe dazu Ref.^[88,89]]. Während Gl. (2.22) in der Frequenzdomäne gültig ist, wird mit Gl. (2.26) in der Zeitdomäne gerechnet. Im Anschluss daran erfolgt eine Fourier-Transformation.
Spin-Bahn-Kopplung SOC

Das ISC ist aufgrund des Spin-Verbots ein verbotener Übergang und sollte somit nicht oder nur kaum stattfinden können. Es ist aber eine wichtige Form des nicht-strahlenden Übergangs, weil viele chemische Reaktionen vom Triplettzustand aus starten. Da der Grundzustand eines Moleküls meist der S_0 ist und die Anregung in einen höheren Singulett stattfindet, ist der Übergang via ISC für die Besetzung von Triplettzuständen unerlässlich. Ein möglicher Mechanismus dazu ist die SOC.^[53] Sie ermöglicht die Spinänderung durch magnetische Interaktion, die im Folgenden dargestellt werden soll. Die Beschreibung gilt zunächst für einzelne Atome. Elektronen haben aufgrund ihres Spindrehimpulses ein intrinsisches magnetisches Moment $\overrightarrow{m_s}$. Durch die Bewegung um die Atomkerne erscheinen diese den Elektronen als bewegte Ladungen. Diese bewegte Ladung erzeugt ein Magnetfeld \overrightarrow{B} . Das Magnetfeld kann nun in Interaktion mit dem intrinsischen magnetischen Moment der Elektronen treten. Die Energie E_B dieser Wechselwirkung wird durch das Skalarprodukt von $\overrightarrow{m_s}$ und \overrightarrow{B}

$$E_B = \overrightarrow{m_s} \cdot \overrightarrow{B} \tag{2.27}$$

beschrieben.^[90,91] Da $\overrightarrow{m_s}$ proportional zum Elektronenspin \overrightarrow{s} und \overrightarrow{B} proportional zum Bahndrehimpuls \overrightarrow{l} ist, folgt aus (2.27), dass die Spin-Bahn-Kopplung im Einelektronatom proportional zum Skalarprodukt $\overrightarrow{s} \cdot \overrightarrow{l}$ ist.

Für die quantenmechanische Beschreibung werden die Größen \vec{s} und \vec{l} aus der klassischen Betrachtung durch die Operatoren $\hat{\vec{s}}$ und $\hat{\vec{l}}$ ersetzt.^[92] Zudem soll die Betrachtung auf Mehrelektronensysteme erweitert werden. Im Falle von Mehrelektronensystemen werden die Operatoren aller Elektronen zum Gesamtspin- $\hat{\vec{S}}$ bzw. Gesamtbahndrehimpulsoperatoren $\hat{\vec{L}}$ aufsummiert. Der Hamiltonoperator für diese Systeme \hat{H}_{SOC} wird durch

$$\hat{H}_{SOC} = \sum_{i} \xi_{i}(r_{i})\hat{\vec{l}}_{i} \cdot \hat{\vec{s}}_{i} = \xi \,\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \,.$$
(2.28)

beschrieben. Der Faktor $\xi_i(r_i)$ vor dem Skalarprodukt wird als SOC-Konstante bezeichnet. Für das einzelne Elektron nimmt sie die Form $\xi_i(r_i) = \frac{1}{2m_ec^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$ an. Sie beinhaltet als konstante Faktoren die Masse m_e des Elektrons und die Lichtgeschwindigkeit c. Zudem ist sie abhängig vom Abstand r zwischen Elektron und Kern sowie der potentiellen Energie V, die auf das Elektron einwirkt. Bedingt durch einen proportionalen Zusammenhang zwischen Kopplungsstärke und Kernladung tritt eine starke Kopplung vor allem bei der Anwesenheit von "schweren" Atomen, wie beispielsweise Schwefel, auf.^[53,92]

Die Gesamtdrehimpulsoperatoren sind Vektoren mit jeweils drei Elementen, ein Element

für jede Raumrichtung. Für den Hamiltonoperator ergibt sich nach Auflösen des Skalarproduktes

$$\hat{H}_{SOC} = \xi \left(\hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y + \hat{L}_z \hat{S}_z \right).$$
(2.29)

Die Beschreibung der Spin-Bahn-Kopplung in einem Atom soll nun im Folgenden auf die SOC in einem organischen Molekül erweitert werden. Zu diesem Zweck müssen Molekülorbitale MO betrachtet werden. Diese werden durch Linearkombinationen LC aus Atomorbitalen AO erhalten. Die für diese Arbeit relevanten MOs (n, π, π^*) enthalten Beiträge der p-AOs. Diese AOs weisen eine Knotenebene auf, welche Bereiche mit unterschiedlichen Vorzeichen trennt (Abb. 2.11). Sie haben eine Drehimpulsquantenzahl von l = 1, so dass die magnetische Quantenzahl m_l die Werte -1, 0 und 1 annehmen kann.^[55] Das aus $m_l = 0$ resultierende Orbital ist das p_z -Orbital. Die aus den Quantenzahlen $m_l = \pm 1$ resultierenden Wellenfunktionen werden den p_{x^-} bzw. p_y -Orbitalen zugeordnet.^[93] Die Indizes x, y und z beziehen sich auf die Orientierungen der Orbitale in Bezug auf ein kartesisches Koordinatensystem. Für ein planares Molekül gilt, dass sich zwei p-Orbitale innerhalb der Molekülebene befinden, während das dritte senkrecht dazu steht. Im weiteren Verlauf wird das p_z -Orbital als dasjenige angenommen, welches nicht in der Ebene liegt. Als nächstes sollen zwei p_z -Orbitale betrachtet werden, die miteinander in Wechselwirkung treten. Sind sie mit Bereichen zueinander orientiert, die das gleiche Vorzeichen (also (+)(+) oder (-)(-)) aufweisen, bildet sich ein bindendes π -Orbital aus. Sind die Vorzeichen unterschiedlich ((+)(-)), ist das resultierende MO ein antibindendes π^* -Orbital. Die Kombination von zwei AOs in der Molekülebene (z.B. p_x und p_y) resultiert in einem n-Orbital. Es ist weder bindend noch antibindend, sondern wird als nicht-bindend bezeichnet.^[94]



Abb. 2.11: Einfluss des Bahndrehimpulsoperators (rot) bei Übergang von einem $\pi\pi^*$ - in ein $n\pi^*$ - Orbital. Graphik entnommen aus Ref.^[95]

Im Grundzustand besitzen organische Moleküle meist nur gepaarte Elektronen ($\uparrow\downarrow$). Durch Photoanregung wird ein Elektron aus einem doppelt-besetzten Orbital in ein energetisch höher liegendes, unbesetztes Orbital versetzt. Das angeregte Molekül besitzt nun zwei Orbitale, in denen sich jeweils ein ungepaartes Elektron aufhält. In Abhängigkeit davon, um welche zwei MOs es sich dabei handelt, erfolgt die Bezeichnung des vorliegenden Zustandes. Sind ein π - und ein π *-Orbital jeweils einfach besetzt, wird von einem $\pi\pi$ *-Zustand gesprochen, bei der Kombination von n- und π *-Orbitalen liegt ein $n\pi$ *-Zustand vor.

Im Folgenden soll die Bedeutung der Orbitalcharaktere der Zustände in Bezug auf das ISC herausgearbeitet werden. Dies erfolgt am Beispiel eines planaren Moleküls. Eine Voraussetzung für erlaubtes ISC besteht darin, dass durch \hat{H}_{SOC} Totalsymmetrie zwischen den beteiligten Zuständen erzeugt wird. Der Operator bezieht sich auf die beiden ungepaarten Elektronen, so dass Gleichung (2.28) die Form

$$\hat{H}_{SOC} = \sum_{i=1}^{2} \xi_i(r_i) \hat{\vec{l}}_i \cdot \hat{\vec{s}}_i = \xi(r) \left(\hat{\vec{l}}(1) \cdot \hat{\vec{s}}(1) + \hat{\vec{l}}(2) \cdot \hat{\vec{s}}(2) \right)$$
(2.30)

annimmt. Wie auch die Gesamtdrehimpulsoperatoren beinhalten die Vektoroperatoren von Bahn- $(\hat{\vec{l}})$ und Spindrehimpuls $(\hat{\vec{s}})$ Elemente für jede Raumrichtung. Die Skalarprodukte aus (2.30) lassen sich schreiben als

$$\vec{l}(1) \cdot \hat{\vec{s}}(1) = \hat{l}_x(1) \cdot \hat{s}_x(1) + \hat{l}_y(1) \cdot \hat{s}_y(1) + \hat{l}_z(1) \cdot \hat{s}_z(1) .$$
(2.31)

Gleichung (2.31) gilt analog auch für das Elektron 2.

Für eine nicht verschwindende ISC-Ratenkonstante müssen Ort- und Spinanteil des SOC-Matrixelements ungleich null sein. Wie sich die Operatoren dieser Anteile jeweils auswirken, kann getrennt voneinander betrachtet werden. Als Beispiel wird der Übergang von einem $\pi\pi^*$ - in einen $3n\pi^*$ -Zustand betrachtet. Die hochgestellten Zahlen geben die Multiplizität des Zustandes an, also Singulett bzw. Triplett. Für diesen Übergang muss ein Elektron von einem π - in ein *n*-Orbital wechseln.

Zunächst sollen die Auswirkungen der Spindrehimpulsoperatoren auf den Übergang betrachtet werden. Für den Singulettzustand wird die Spinwellenfunktion durch eine LC der beiden Spinanordnungen " α " $(+\frac{1}{2})$ und " β " $(-\frac{1}{2})$ erhalten. Für gepaarte Elektronen gilt, dass die beiden Elektronen einen entgegengerichteten Spin aufweisen. Als LC ergibt sich $\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$. Für den Triplettzustand ergeben sich, gemäß der drei möglichen magnetischen Spinquantenzahlen, drei mögliche Triplettsubzustände. Die Spinwellenfunktion für $M_s = -1$ ist $(\beta(1)\beta(2))$, für $M_s = +1$ wird sie zu $(\alpha(1)\alpha(2))$. Für $M_s = 0$ ist sie eine LC aus den beiden anderen Funktionen und wird zu $\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$.

Für das Integral S der Ausdrücke von Singulett- und Triplettzustand gilt, dass es durch den Spindrehimpulsvektor $\hat{s}_y(1)$ in y-Richtung einen endlichen Wert annehmen muss.^[91,96,97] Die z-Achse stellt hier die Quantisierungsachse dar. Für das Beispiel des Singulett-Triplett-Übergangs in den Subzustand mit $M_s = 0$ ergibt sich für S

$$S = \langle \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) | \hat{s}_y(1) | \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \rangle .$$
 (2.32)

Für das transferierte Elektron wird das Integral durch die Einwirkung von $\hat{s}_y(1)$ endlich. Der Operator wirkt nur auf ein Elektron. Das Integral kann zu

$$S = \langle \beta(2)|\beta(2)\rangle \langle \alpha(1)|\hat{s}_{y}(1)|\alpha(1)\rangle - \langle \alpha(2)|\beta(2)\rangle \langle \beta(1)|\hat{s}_{y}(1)|\alpha(1)\rangle + \langle \beta(2)|\alpha(2)\rangle \langle \alpha(1)|\hat{s}_{y}(1)|\beta(1)\rangle - \langle \alpha(2)|\alpha(2)\rangle \langle \beta(1)|\hat{s}_{y}(1)|\beta(1)\rangle.$$
(2.33)

umgeschrieben werden. Da α und β orthonormal zueinander sind, werden die Integrale $\langle \alpha | \beta \rangle$, bzw. $\langle \beta | \alpha \rangle$ null, so dass die beiden mittleren Terme wegfallen. Gleichung (2.33) wird zu

$$S = \langle \beta(2) | \beta(2) \rangle \langle \alpha(1) | \hat{s}_y(1) | \alpha(1) \rangle - \langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle \langle \beta(1) | \hat{s}_y(1) | \beta(1) \rangle .$$

$$(2.34)$$

Für die Anwendung von $\hat{s}_y(1)$ auf die unterschiedlichen Spinkonfigurationen α und β ergibt

sich, dass das erste Integral in (2.34) mit dem Faktor $+\frac{1}{2}$, das zweite Integral mit $-\frac{1}{2}$ multipliziert wird.

Damit ergibt sich

$$S = \langle \beta(2) | \beta(2) \rangle \frac{1}{2} \langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle - \langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle \left(-\frac{1}{2} \right) \langle \beta(1) | \beta(1) \rangle .$$
 (2.35)

Die Integrale $\langle \alpha | \alpha \rangle$ bzw. $\langle \beta | \beta \rangle$ sind 1, da α / α bzw. β / β jeweils normal zueinander sind. Das Integral S nimmt also den Wert 1 an. Bei Übergängen in die Subzustände $M_s = \pm 1$ wird S = 0, so dass nur der Übergang nach $M_s = 0$ erlaubt ist.

Als nächstes soll der Einfluss der Bahndrehimpulsoperatoren beim Übergang betrachtet werden. Der Übergang fordert eine Drehung des beteiligten p_z -Orbitals (Abb. 2.11), welches sich ausserhalb der Molekülebene befindet. Durch den Bahndrehoperator \hat{l}_y wird das p_x -Orbital mit ihm in Deckung gebracht. Dies ist möglich, da \hat{l}_y eine Drehung um 90° entlang der y-Achse hervorruft.^[53,98] Für das Matrixelement gilt

$$\left\langle \pi(1)\pi^*(2)|\hat{l}_y(1)|n(1)\pi^*(2)\right\rangle \neq 0.$$
 (2.36)

Gleiches gilt für die Überführung des p_y -Orbitals in das *n*-Orbital mithilfe des \hat{l}_x . Für einen Übergang zwischen zwei Orbitalen mit gleichem Charakter ist es allerdings nicht möglich Totalsymmetrie durch den Bahndrehimpulsoperator zu erlangen. Diese Übergänge werden als verboten bezeichnet.

El-Sayed Regel

Bei der Betrachtung des Bahndrehimpulsoperators im vorangegangenen Abschnitt wurde festgestellt, dass im Zuge des Übergangs eine Änderung des Orbitalcharakters stattfinden muss, damit ein Übergang "erlaubt" ist. Dieses qualitative Verhalten wird als El-Sayed Regel^[99–101] (Abb. 2.12) bezeichnet. Liegt keine Änderung des Orbitalcharakters vor, ist der Übergang nach El-Sayed "verboten". Die SOC für verbotene Übergänge kann durch vibronische Kopplung erhöht werden. Dies passiert z.B. in planaren Molekülen bei der Besetzung von Schwingungsmoden, die dazu führt, dass die Molekülebene keine Spiegelebene mehr darstellt.^[92,102]



Abb. 2.12: El-Sayed Regel. Für einen erlaubten ISC-Übergang muss eine Änderung des Orbitalcharakters vorliegen. Adaptiert von Ref.^[52]

Ein Beispiel für Moleküle, auf die die El-Sayed Regel zutrifft, ist die Gruppe der planaren, aromatischen Carbonylverbindungen. Da sie eine Symmetrieebene aufweisen, die in der Molekülebene liegt, können die Orbitale klar nach n-, σ -, und π -Orbitalen unterschieden werden. In diesen Molekülen können also $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ - Zustände existieren, so dass sich die El-Sayed Regel anwenden lässt. Die Existenz von $n\pi^*$ - Zuständen führt zu hohen SOC, und in Kombination mit einer kleinen Singulett-Triplett Energielücke kann von diesen Moleküle ein sehr schnelles ISC vollzogen werden.^[103-105]

Thioxanthon, dass im Rahmen dieser Arbeit (Kapitel 5) behandelt wird, stellt einen klassischen Vertreter dieser Molekülklasse dar.

3 Femtosekunden Fluoreszenzspektroskopie mittels Kerr-Effekt

3.1 Kerr-Schalter

Der erste optische Kerr-Schalter wurde 1969 von Duguay und Hansen^[106,107] beschrieben. Anders als in traditionellen Kerr-Zellen, bei denen der Kerr-Effekt (Abschnitt 3.1.2) durch Anlegen eines statischen elektrischen Feldes induziert wird, sollte dies nun auf optischem Wege, also durch starke Laserimpulse erfolgen. Duguay und Hansen konnten mit ihren Experimenten Fluoreszenzzerfälle ab einer Dauer von 10 ps messen, ohne auf durch Elektronik begrenzte Zeitauflösungen angewiesen zu sein. Begrenzt wurden sie nur durch die Öffnungszeit des Tores, die sich aus der Impulsdauer des Schaltimpulses (8 ps) und der Relaxationszeit des CS₂ (2 ps) zusammensetzt.

Der Gebrauch von Kerr-Schaltern in der Emissionsspektroskopie stand zunächst noch im Hintergrund, Haupteinsatz fanden sie bei der Vermessung von Impulsstrukturen durch die FROG-Technik (*frequency resolved optical gating*)^[108]. Auch zur Unterdrückung von Fluoreszenz in der zeitaufgelösten Resonanz-Raman-Spektroskopie^[109] oder beim Photoimaging kamen Kerr-Schalter zum Einsatz.^[110] Zum Zeitpunkt der Jahrtausendwende wurde wieder vermehrt von Kerr-Schaltern im Zusammenhang mit Emissionsspektroskopie berichtet, insbesondere in Japan von Kanematsu et al.^[29,111,112] und Takeda et al.^[26] und in Deutschland von Schmidt et al.^[30] Die Innovation dieser Aufbauten bestand darin, das flüssige Kerr-Medium durch optisches Glas zu ersetzen. Aufgrund fehlender Rotationsrelaxation kommt es zur quasi instantanen Antwort des Mediums^[113–115], wodurch nun fs-Zeitauflösung möglich wurden. Diese ist, wie bereits in der Einleitung erörtert, unerlässlich wenn es darum geht die kürzesten Zerfälle zu vermessen. Die Forschung an Kerr Medien zur Optimierung von Zeitauflösung, Transparenz und Effizienz ist noch immer ein aktuelles Thema.

Da der Kerr-Schalter eine Ausführung eines optischen Tores ist, soll im Folgenden zunächst

das grundlegende Prinzip des optischen Tores erläutert werden. Im sich daran anschließenden Unterkapitel soll dann genauer auf den Kerr-Effekt als Öffnungsmechanismus eingegangen werden. Es erfolgt eine Analyse der Untergrundproblematik, welche bereits in der Einleitung angedeutet wurde. Abschnitte über die praktische Realisierung des neuen Systems inklusive der neuen Mess-Software und die Präsentation von Test-Messungen schliessen das Kapitel über das Instrument ab.

3.1.1 Optisches Tor

Bei einem optischen Tor handelt es sich, ganz allgemein, um ein optisches Element, welches den Lichtweg zunächst blockiert. Durch einen kurzen Impuls (Schalt-Impuls) wird ein optischer Effekt induziert, der das Tor öffnet und den Weg für das Licht wieder freigibt. Das Tor ist idealerweise nur bei Anwesenheit und für die Dauer des Schalt-Impulses geöffnet, so dass nur ein zeitlich kurzer Teil des Lichtes (Abb. 3.1, links oben, braune Fläche) detektiert werden kann. Für eine hohe Zeitauflösung muss der Schalt-Impuls dabei möglichst kurz sein. Entweder das Proben- oder das Schalt-Licht (hier das Schalt-Licht, roter Weg) enthält eine variable Verzögerungsstrecke. Durch Variation der Länge dieser Strecke wird bestimmt, zu welchem Zeitpunkt des Intensitätsverlaufs (grüne Fläche) des Probenlichtes (grüner Weg) das Tor geöffnet wird. Auf diese Weise wird zu vielen verschiedenen Zeitpunkten des Verlaufs ein Signal gemessen und aus den erhaltenen Messwerten der Zeitverlauf rekonstruiert (rechter Kasten).



Abb. 3.1: Prinzip des optischen Tors.

Im Falle der vorliegenden Arbeit wurde das optische Tor in Form eines Kerr-Schalters zur Vermessung von Fluoreszenzzerfällen realisiert. Bei dem optischen Element handelt es sich um ein isotropes Kerr-Medium, welches zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren (Kap. 2.1.1) positioniert ist, dem Polarisator-Analysator-Paar (PA-Paar).

Im Experiment erfolgt zunächst die Anregung des Probenmoleküls (schematische Darstelllung in Abb. 3.2) mit einem linear polarisierten, gepulsten Laser, woraufhin das Molekül fluoresziert. Der Fluoreszenzprozess hat dabei einen partiell depolarisierenden Effekt.^[67] Der erste Polarisator (P1) gibt dem nahezu unpolarisierten Fluoreszenzlicht (grüner Strahl, Polarisationszustand in blau dargestellt) eine (lineare) Polarisationsrichtung vor. Es erfolgt ein Durchgang durch das Kerr-Medium, woraufhin das Fluoreszenzlicht auf den zweiten Polarisator (P2, wird auch Analysator genannt) trifft. Aufgrund seiner oben beschriebenen Orientierung blockiert er die Fluoreszenz. Dies ist der Zustand des geschlossenen Tores.

Trifft der intensive Schalt-Impuls (rot) auf das Kerr-Medium, induziert dieser eine Doppelbrechung im Medium. Dies ist der Kerr-Effekt, welcher im anschliessenden Abschnitt genauer behandelt wird. Aufgrund der Doppelbrechung wird das Signallicht elliptisch polarisiert. Der Anteil des Lichts, der nun die passende Polarisationsrichtung aufweist, wird vom Analystor nicht mehr blockiert und kann in die Detektionseinheit geleitet werden. Die Detektion erfolgt integrierend, also über eine einstellbare Zeitspanne.



Abb. 3.2: Schematische Darstellung eines Kerr-Schalters. P1/P2 = Polarisatoren (Streifen deuten an, welche Polarisationsrichtung transmittiert wird), KM = Kerr-Medium.

3.1.2 Kerr-Effekt

In einer Definition von Arzhantsev und Maroncelli^[19] wird der optische Kerr-Effekt als "lichtinduzierte Änderung in der Anisotropie des Brechungsindex oder Doppelbrechung Δn einer Substanz" bezeichnet. Dieses Kapitel wird sich damit beschäftigen, wie sich diese lichtinduzierte Veränderung auswirkt.

Der Kerr-Effekt ist ein Sonderfall des Vierwellen-Mischens und basiert somit auf der nicht-linearen Suszeptibilität dritter Ordnung, $\chi^{(3)}$ (Kap. 2.1.2).^[38] Solche Prozesse dritter Ordnung können in isotropen Materialien hervorgerufen werden, $\chi^{(2)}$ -Prozesse sind hierin nicht möglich. Dadurch werden Störbeiträge wie z.B. Erzeugung zweiter Harmonischer vermieden, weshalb sich im Experiment isotrope Materialien als Kerr-Medium (KM) eignen. Für schwache Lichtintensitäten weisen sie einen linearen Brechungsindex n_o auf. Fällt Licht mit genügend hoher Intensität I ein, haben Terme höherer Ordnung aus Gl (2.8) Einfluss auf das Medium. Aufgrund der Suszeptibilität dritter Ordnung, $\chi^{(3)}$ (Abschnitt 2.1.2), wird für die Dauer des Impulses optische Anisotropie im Medium induziert, welche das Material temporär doppelbrechend macht. Der Brechungsindex erhält einen zusätzlichen, zeitabhängigen Anteil $\Delta n(t)^{[26]}$

$$n(I(t)) = n_0 + \Delta n(t) \tag{3.1}$$

$$\Delta n(t) = n_2 \cdot I(t) \tag{3.2}$$

welcher neben der Intensität auch von einem nichtlinearen Brechungsindex n_2 abhängt. Dieser liegt für Gläser im Bereich von $10^{-16} - 10^{-14} \frac{\text{cm}^2}{\text{W}}$.^[116] Einige Werte sind in Tab.3.1 am Ende des Kapitels gelistet. Er wird in der Literatur häufig in "esu" (= electro static unit of charge) angegeben. Die Umrechnung in die SI-Einheit erfolgt nach (3.3)^[117]

$$n_2 = \frac{40\pi}{c} \frac{n_2^{esu}}{n} \,. \tag{3.3}$$

 Δn ist der Unterschied im Brechungsindex, den die Polarisationsanteile des Lichtes "erfahren", welche parallel zum \vec{E} -Feld des Schalt-Strahls (optische Achse (o.A.)) orientiert sind und jenen, die orthogonal dazu stehen (Abb. 3.3, blaue Ellipse, durchgezogene Achse). Für einen linearen Brechungsindex (roter Kreis) ist im Gegensatz dazu der Brechungsindex für alle Polarisationsorientierungen und Ausbreitungsrichtungen identisch und Δn damit gleich null.



Abb. 3.3: Index-Ellipsoid. Roter Kreis: Linearer Brechungsindex n_0 (gelber Pfeil) eines Materials. Der Brechungsindex ist in alle Richtungen gleich groß. Blaue Ellipse: Durch den Einfluss eines eingestrahlten intensiven \vec{E} -Feldes (Ausbreitungsrichtung = optische Achse, o.A.) erhöht sich der Brechungsindex gemäß Gl. (3.1) und (3.2). Komponenten, deren Polarisation entlang der o.A. ausgerichtet ist, erfahren einen größeren Brechungsindex n_e (grüner Pfeil) als dazu senkrecht polarisierte Komponenten (weiterhin n_0). Aus dem Unterschied von n_e und n_0 resultiert nach Gl. (2.7) Doppelbrechung.

Als erster Schritt bei der Beschreibung wie sich die Doppelbrechung auswirkt, wird von Arzhantsev und Maroncelli als zeit- und intensitätsunabhängiges Modell die Betrachtung einer Verzögerungsplatte vorgeschlagen.^[19]

Für diese Betrachtung^[40,41] wird im Folgenden der senkrechte Einfall von linear polarisiertem Licht auf eine Verzögerungsplatte angenommen. Die Polarisation ist im allgemeinen nicht parallel zur optischen Achse orientiert (siehe Abb. 3.4), sondern weist mit ihr einen Winkel auf. Bei Betrachtung der Polarisation als Vektor lässt sie sich in zwei Vektoren aufspalten, wovon einer parallel zur optischen Achse und der andere senkrecht dazu orientiert ist. Für senkrecht auf die Verzögerungsplatte treffendes Licht gilt, dass sich die orthogonal zueinander stehenden Polarisationsanteile parallel im Medium ausbreiten. Verzögerungsplatten besitzen doppelbrechende Eigenschaften, sodass auf die Polarisationsanteile jeweils ein anderer Brechungsindex wirkt. Da die Phasengeschwindigkeit c der Lichtwelle im Medium nach Gl. (2.10) vom Brechungsindex abhängt, bewegen sich die Polarisationsanteile unterschiedlich schnell durch das Medium. Bei einer festgelegten Plattendicke d resultiert daraus ein Unterschied im optischen Weg $\Delta l = d\Delta n$, mit $\Delta n = n_o - n_e$.^[40] Daraus lässt sich für die austretende Welle mit einer bestimmte Wellenlänge λ die Phasenverschiebung ϕ

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} d\Delta n \tag{3.4}$$



zwischen den senkrecht zueinander polarisierten Komponenten des elektrischen Feldes angeben.

Abb. 3.4: Phasenverschiebung bei Durchgang durch eine Verzögerungsplatte. Die gelben Kurven symbolisieren die Phase der Komponenten entlang der schnellen Achse (f, fast). Die grünen Kurven zeigen die Verschiebung der Phase entlang der langsamen Achse (s, slow) in Bezug zur schnellen Achse und in Abhängigkeit vom Materialdurchgang an. Die x-Achse entspricht der optischen Achse aus Abb. 3.3. Für den Polarisationszustand in Abhängigkeit von der Phasendifferenz gilt: Geraden bedeuten lineare, (gelbe) Ellipsen elliptische und (gelbe) Kreise zirkulare Polarisation. Die Eingangspolarisation schließt mit der optischen Achse einen Winkel von 45° ein. Oben ist der Effekt für eine $\frac{\lambda}{2}$ -, unten für eine $\frac{\lambda}{4}$ -Platte dargestellt. Adaptiert von Ref.^[41]

Die Entwicklung der Phasendifferenz für parallel und senkrecht zur optischen Achse orientierte Polarisationsanteile soll in Abb. 3.4 verbildlicht werden. Die Abbildungen zeigt zwei Spezialfälle der Verzögerungsplatten: die $\frac{\lambda}{2}$ - bzw. $\frac{\lambda}{4}$ -Platte. Es sei darauf hingewiesen, dass die Bezeichnungen nichts über die Dicke der Platte aussagen, sondern den resultierenden Gangunterschied für eine bestimmte Wellenlänge angeben. Die Phase des parallel zur optischen Achse schwingenden Anteils wird als gelbe Kurve, der senkrechte Anteil als grüne Kurve dargestellt. In Abb. 3.4 kann ihre Entwicklungen während des Materialdurchtritts verfolgt werden.

Zu Beginn der Entwicklung ist das Licht linear polarisiert (Abschnitt 2.1.1), im vorliegenden Beispiel weist die Polarisation am Eingang der Verzögerungsplatte einen Winkel von 45° mit der optischen Achse auf, dargestellt durch die Winkelhalbierenden auf der linken Seite der Zeichnung. Auf das gelbe \vec{E} -Feld wirkt der kleinere Brechungsindex ein, welcher in Abb. 3.3 als der gewöhnliche Brechungsindex n_o bezeichnet wurde. Das Feld breitet sich mit der schnelleren Ausbreitungsgeschwindigkeit aus. Da die Schwingungen parallel zur y-Achse erfolgen, wird die y-Achse als die f-Achse ("fast") bezeichnet. Das grüne \vec{E} -Feld schwingt parallel zur x-Achse. In diese Richtung wirkt der größere, aussergewöhnliche Brechungsindex n_e . Das grüne \vec{E} -Feld weist eine langsamere Ausbreitungsgeschwindigkeit als das gelbe auf. Deshalb wird die x-Achse als langsame s-Achse ("slow") bezeichnet. Sie entspricht der optischen Achse in Abb. 3.3. Aufgrund der langsameren Ausbreitung erfährt das grüne \vec{E} -Feld eine Verzögerung in Bezug auf das gelbe \vec{E} -Feld. Da es keine feste Phasenbeziehung zwischen grün und gelb gibt, und sich somit stetig die Phasendifferenz ändert, ändert sich auch der Polarisationszustand des Lichtes. Dies wird durch die gelben Ellipsen und Kreise dargestellt. Sie bedeuten entsprechend elliptische bzw. zirkulare Polarisation.

Das obere Beispiel repräsentiert eine $\frac{\lambda}{2}$ -Platte. Die Dicke des Material ist so angepasst, dass ursprünglich linear polarisiertes Licht nach Austritt zwar weiterhin einen linearen Polarisationszustand aufweist, allerdings ein Gangunterschied von $(2m + 1) \cdot \frac{\lambda}{2}$ bzw. eine Phasendifferenz von $(2m + 1)\pi$ vorliegt. Dies bedeutet einen Vorzeichenwechsel für \vec{E} . Für den Winkel θ zwischen der optischen Achse und der Polarisation, welcher im Beispiel 45° beträgt, resultiert dies in einer Drehung der Polarisation um 90°. Im Falle von zirkular polarisiertem Licht wird der Drehsinn von rechts nach links zirkular (bzw. von links nach rechts) gedreht. Eine doppelte Plattendicke würde darin resultieren, dass die Ausgangspolarisation wieder der Eingangspolarisation entspricht. Das untere Beispiel zeigt eine $\frac{\lambda}{4}$ -Platte. Nach Durchgang durch die Platte liegt für eine spezielle Wellenlänge ein Gangunterschied von $(2m + 1) \cdot \frac{\lambda}{4}$ bzw. eine Phasendifferenz von $(2m + 1) \cdot \frac{\pi}{2}$ vor. Die Phasen sind also 45° zueinander verschoben. Für das eingangs linear polarisierte Licht bedeutet dies eine Änderung zu zirkularer Polarisation.

Im allgemeinen Fall hat eine Verzögerungsplatte eine Dicke, bei der für eine bestimmte

Wellenlänge der optische Weg Δl zu einem Gangunterschied von $\frac{\lambda}{x}$ führt. In Bezug auf Abb. 3.4 bedeutet dies einen "Abbruch mitten auf der Strecke". Für eingangs linear polarisiertes Licht resultiert dies darin, dass das austretende Licht nun einen elliptischen Polarisationszustand aufweist. Dies ist die Situation, wie sie am Kerr-Schalter vorliegt.

Für den Fall, dass die Verzögerungsplatte von zwei gekreuzten Polarisatoren umschlossen ist, ergibt sich die Transmission T von unpolarisiertem Licht (wird durch den Faktor $\frac{1}{2}$ berücksichtigt) durch das System zu^[19]

$$T = \frac{1}{2}\sin^2(2\theta) \cdot \sin^2(\frac{\phi}{2}).$$
 (3.5)

Der Winkel θ entspricht dem Winkel zwischen der Orientierung der optischen Achse und der Durchlassrichtung des zweiten Polarisators (P2). Die Phasenverschiebung ϕ ist nach Gl. (3.4) abhängig von λ , d und Δn . Bei einer richtigen Kombination von d und Δn für eine spezielle Wellenlänge kann eine maximale Transmission nahe $\frac{1}{2}$ erreicht werden, wenn der Winkel θ auf 45° eingestellt wird.

Die Beschreibung der Verzögerungsplatte soll als nächstes für die Erklärung des Kerr-Effektes angewendet werden, bei dem die induzierte Doppelbrechung nicht statisch, sondern vom Intensitätsprofil $I_g(t)$ des Schalt-Impulses abhängt. Die Phasenverschiebung ϕ_{em}

$$\phi_{em} = \frac{2\pi dn_2 I_g(t)}{\lambda_{em}} \,, \tag{3.6}$$

die das geschaltete Emissionssignal erfährt ist abhängig von I_g , n_2 und der Dicke d des Kerr-Mediums. Analog zu seinem zuvor betrachteten statischen Äquivalents ist die Transmission maximal, wenn die Durchlassrichtung des P1 um 45° relativ zur Polarisation des Schalt-Impulses steht. Angewendet auf den Kerr-Schalter (Abschnitt 3.4.2) und unter Anwendung der Kleinwinkelnäherung wird Gl. (3.5) damit zu

$$T = \frac{1}{2}\sin^2\left[\frac{\pi dn_2 I_g(t)}{\lambda_{em}}\right] \approx \frac{1}{2}\left(\frac{\pi dn_2 I_g(t)}{\lambda_{em}}\right)^2.$$
(3.7)

Die Schalt-Effizienz eines Kerr-Schalters, und somit das detektierte Signal, ist also abhängig von der Intensität I_g des Schalt-Impulses, dem spektralen Bereich der Fluoreszenz λ_{em} und sowohl der Dicke d als auch dem nicht-linearen Brechungsindex des Mediums n_2 . Da die Fluoreszenz der Probe festgelegt ist und sich die Intensität des Schalt-Impulses nicht beliebig erhöhen lässt, wird das Kerr-Medium zur Variable, wenn es darum geht die Schalt-Effizienz zu erhöhen. Dazu muss n_2 des Materials bekannt sein. Experimentell wird n_2 (sowohl das Vorzeichen, als auch die Größe) häufig über die sog. Single-Beam Methode^[118,119] oder die Z-Scan-Technik^[120] ermittelt. Diverse Arbeiten haben sich auch mit der semi-empirischen Berechnung^[121–123] des n_2 und der theoretischen Berechnung mittels Kramers-Kronig^[124] beschäftigt. Adair et al.^[116] und Nakamura et al.^[125] haben eine gute Übersicht vieler n_2 -Werte zusammengestellt, weitere finden sich in den Referenzen^[19,26,126]. In Tab. 3.1 sind n_2 -Werte verschiedener Materialien zusammengefasst.

Material	$n_2 [10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}]$
LaSF08	2,84
F2	2,21
LF2	1,84
BaF8	1,54
SK10	1,48
PK1	1,26
PSK53	1,09
FK01	0,83
FK5	0,77
FK02	0,64
^{<i>a</i>)} SiO ₂ (fused)	0,24

Tab. 3.1: Nicht-linearer Brechungsindex verschiedener Materialien. Gelistet sind nur Materialien, bei denen gilt $\lambda_c \leq 320$ nm (λ_c ist die Absorptionskante auf der UV-Seite, bei der die Absorption 50% beträgt). Entnommen aus Ref.^[125], ^{a)}aus Ref.^[116].

Bei der Wahl des KM ist weiterhin darauf zu achten, inwiefern das Medium (Material und Dicke) zu einer Dispersion des Probenlichtes führt. Außerdem kann im Medium Mehr-Photonen-Absorption (MPA) stattfinden, sodass es zu Störbeiträgen im Spektrum durch zusätzliche Emission kommt.^[29,124] Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von MPA sinkt mit größer werdender Bandlücke E_{BG} des Materials. Da zwischen E_{BG} und n_2 eine antiproportionale Bedingung ($E_{BG} \propto \frac{1}{n_2}$) besteht,^[127] kann jedoch kein Material mit beliebig großer Bandlücke ausgewählt werden. Wird E_{BG} möglichst groß gewählt, sinkt n_2 und damit auch die Schalt-Effizienz.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Kerr-Medium handelt es sich um Quarzglas. Quarzglas ist eines der Gläser mit dem kleinsten n_2 , lediglich einige Fluoride^[116] scheinen einen geringeren n_2 aufzuweisen. Im Folgenden soll begründet werden, weshalb wir uns dennoch für dieses Material entschieden haben. Bei der Wahl des Kerr-Mediums war entscheidend, wie hoch der Untergrund ist, den das Medium aufgrund von MPA erzeugt. Da zeitaufgelöste Fluoreszenz-Messungen am Kerr-Schalter mit kleinen Signalintensitäten einhergehen, ist es notwendig unnötige Untergrundbeiträge wie die Emission durch das KM so gering wie möglich zu halten. Idealerweise sollte gar keine Emission durch das KM auftreten. Unter diesem Gesichtspunkt hat sich Quarzglas für uns als bestes Medium erwiesen, denn mit Quarzglas konnte von uns keine Emission bedingt durch das KM beobachtet werden. Zudem weist es sehr gute Transmissionseigenschaften (Abb. 3.13) auf. Die Transparenz im UV-Bereich, welcher von vielen Materialien geblockt wird, liegt für Quarz sogar bei > 90%. Diese Vorteile können den Nachteil des geringen n_2 sehr gut ausgleichen. Dadurch, dass kein MPA-Untergrund auftaucht, und eine sehr hohe Transparenz von Quarz vorliegt, sind auch geringe Signalintensitäten detektierbar.

3.2 Untergrund-Problematik

In Abschnitt 3.1.1 wurde das gekreuzte Polarisatoren-Paar als eine der Hauptkomponenten des Kerr-Schalters vorgestellt. Hierbei wurde vorausgesetzt, dass die Fluoreszenz im Zustand des geschlossenen Tores komplett blockiert wird. Für das PA-Paar bedeutet dies, dass es eine perfekte Auslöschung oder auch Kontrast vorweist. Jedoch liegt in der Realität ein anderer Zustand vor. Eine Reihe von Faktoren (siehe dazu auch Abschnitt 3.2.1), angefangen bei der Tatsache, dass Polarisatoren von Natur aus nur zu einer endlichen Auslöschung fähig sind, führen dazu, dass immer ein Teil Fluoreszenz durch das geschlossene Tor treten kann.

Der zeitlich schmale Schalt-Impuls (Abb. 3.5, rote Fläche) bestimmt den zeitlichen Ausschnitt, indem ein Signal (das Integral über die dunkelgrüne Fläche) zu einem definierten Zeitpunkt des Fluoreszenzzerfalls (hellgrüne Fläche) detektiert wird. Die gemessene Intensität zum jeweiligen Verzögerungszeitpunkt (transientes Spektrum) enthält allerdings nicht nur den zeitlichen Beitrag der durch den Schalt-Impuls vorgegeben wird. Die dunkelblaue Fläche in Abb. 3.5 symbolisiert den Teil der Fluoreszenz, der durch die Polarisatoren "leckt". Da er unabhängig vom Schalt-Impuls durch das Tor gelangt, trifft der Beitrag über die gesamte Lebensdauer - und nicht nur für einen zeitlichen Ausschnitt - auf den Detektor. Es wird im weiteren Verlauf vom Fluoreszenzuntergrund gesprochen. Die Intensität des gemessenen Spektrums setzt sich also immer aus zwei Beiträgen zusammen, dem tatsächlichen geschalteten Signal und dem Fluoreszenzuntergrund.



Abb. 3.5: Schematische Darstellung des Fluoreszenzzerfalls bei einer Wellenlänge und Zusammenhang zwischen Signal und Untergrund zu einem Messzeitpunkt. Aufgetragen ist die Intensität in Abhängigkeit von der Zeit. Der Zerfall wird durch die hellgrüne Fläche, Dauer und Zeitpunkt des offenen Tores durch die rote Fläche symbolisiert. Der Signalbeitrag durch geschaltete Fluoreszenz ist als dunkelgrüne Fläche markiert, die dunkelblaue deutet den Beitrag durch Licht an, das über die gesamte Lebensdauer durch das Tor dringt. Zu einem Zeitpunkt x - entsprechend der Position des Schalt-Impulses im Zeitverlauf - wird ein Spektrum aufgenommen. Die gemessene Signalhöhe zu diesem Zeitpunkt setzt sich zusammen aus geschalteter Fluoreszenz und dem Untergrund.

Im Folgenden soll dargelegt werden, inwiefern der Fluoreszenzuntergrund die Messungen beeinträchtigen kann. Die erhaltenen Spektren entstehen durch das Auftreffen von Photonen auf den einzelnen Pixeln eines CCD-Detektors und sind deshalb mit einem Rauschen, dem "Shot Noise" behaftet. Dieses Rauschen ist für eine Anzahl von N gemessenen Photonen proportional zu \sqrt{N} .^[128] Es stellt die *untere Grenze* des Rauschen dar, das sog. "Shot Noise Limit". Dies ist nur der bestmögliche Fall, wenn keine weiteren Rauschquellen vorliegen. Unter normalen Umständen addieren sich weitere Rauschbeiträge, wie beispielsweise das Dunkelrauschen des Detektors. Diese Beiträge sollen aber hier nicht weiter vertieft werden. Zum Shot Noise tragen sowohl die Photonen von geschaltetem Licht, als auch die des Untergrunds bei.

Grundsätzlich gilt, dass für eine Messung das Signal größer als das Rauschen sein muss. Steht dem geschalteten Signal ein hoher Untergrund gegenüber, kann dies dazu führen, dass der Untergrund das Verhältnis zwischen Signal und Gesamtrauschen (Signal zu Rausch Verhältnis, signal to noise ratio SNR) bestimmt und damit die Dynamik der Messung beschränkt. Hieraus ergibt sich auch die Problematik langlebiger Fluorophore $(\tau_{fl} \gg \tau_g)$, die in der Einleitung angesprochen wurde. Die Verschlechterung des SNR nimmt mit steigender Lebensdauer der Fluoreszenz zu, denn der zeitliche Ausschnitt der geschaltet wird stellt mit höheren Lebensdauern einen geringeren Anteil am Gesamtverlauf dar. Dadurch wird, je höher die Lebensdauer ist, das Verhältnis zwischen geschaltetem Signal und Untergrund (und damit das SNR) schlechter. Dies kann soweit gehen, dass das Rauschen des Untergrundes das geschaltete Signal überwiegt und dieses nicht mehr beobachtet werden kann.

3.2.1 Limitierungen des Kontrasts

Zu Beginn des vorangegangenen Abschnitts wurden weitere Effekte erwähnt, die zur "Undichtigkeit" des geschlossenen Tores beitragen. Hierbei handelt es sich um zwei Effekte, die durch die Kombination von Polarisatoren (Kap. 2.1.1, Abb. 3.6 "P" und "A") und einsammelnden bzw. fokussierenden Objektiven (Kap. 3.3, Abb. 3.6 "C") hervorgerufen werden. Für die Positionierung der Polarisatoren ergeben sich mehrere Möglichkeiten, von denen zwei hier diskutiert werden. Zum einen können sie das KM direkt umschliessen (Abb. 3.6, links). Sie stehen dabei im konvergenten bzw. divergenten Strahlengang. Diese Konfiguration wird *CPAC* (Cassegrain-Polarisator-Analysator-Cassegrain) genannt. Daraus resultierende Konsequenzen werden im Folgenden als "geometrische Effekte" bezeichnet. Zum anderen können die Polarisatoren ausserhalb der letzten beiden Objektive im kollimierten Strahlengang positioniert sein (rechts). Diese Konfiguration wird *PCCA* (Polarisator-Cassegrain-Cassegrain-Analysator) genannt. Für jede Konfiguration ergeben sich andere Effekte, die einen Einfluss auf den Kontrast des PA-Paares haben.



Abb. 3.6: Mögliche Positionierung der Polarisatoren. Links: PA-Paar umschliesst das KM
 = CPAC. Der Lichteinfall auf die Polarisatoren erfolgt unter großen Winkeln.
 Rechts: Das PA-Paar steht ausserhalb der Objektive = PCCA.

Für die *CPAC* Konfiguration ergibt sich die Konsequenz, dass der Lichteinfall auf die Polarisatoren hauptsächlich unter einem Winkel erfolgt, der vom Lot auf die Polarisatoren abweicht. Diese Abweichungen vom Lot führen zu einer Erhöhung des Anteils an durchleckendem Licht. Der Anteil steigt mit wachsendem Einfallswinkel.^[129] Dieser Effekt wurde von P. Yeh ausführlicher im Zusammenhang mit der Entwicklung von LCDs (Liquid Crystal Displays) diskutiert.^[130] Die grundlegende Einheit dieser Systeme ist eine dünne Schicht aus flüssigen Kristallen (Liquid Crystals, LC), welche von transparenten Elektroden und einem PA-Paar umgeben ist. Dieser Aufbau kann als äquivalent zum Kerr-Schalter betrachtet werden, weshalb seine Betrachtungen auf den Kerr-Schalter übertragen werden können. Bei den Betrachtungen wird vom Idealfall eines perfekten PA-Paares ausgegangen. Dieses weist im gekreuzten Zustand und für den Fall, dass das Licht parallel zum Lot auf die Polarisatoren trifft, eine unendliche Auslöschung auf. Die allgemeine Situation, wie das Licht auf auf das PA-Paar trifft, ist in Abb. 3.7 skizziert. Der schwarze Pfeil stellt das Lot dar, der blaue Pfeil symbolisiert den Einfall unter einem Winkel, der vom Lot abweicht. Die graue Ebene soll helfen, die Abweichungen zu verdeutlichen. Der Durchlass des Polarisators ist als rote Linien, der des Analysators als grüne Linien dargestellt. Die Durchlassrichtungen der Polarisatoren werden im weiteren als "ordinary" (gewöhnlich, D_0) bzw. die Sperrrichtung als "extraordinary" (aussergewöhnlich, D_e) bezeichnet.



Abb. 3.7: Links: Transmission von Licht durch ein Paar gekreuzter Polarisatoren. Der schwarze Pfeil stellt das Lot dar. Der blaue Pfeil symbolisiert einen einfallenden Lichtstrahl, dessen Winkel vom Lot abweicht. Rechts: Orientierung der Durchlassrichtungen D_{oP} (rot) bzw. D_{oA} (grün). Gepunktete Linien: gültig für einen Strahl, der parallel zum Lot einfällt. Unter einem Winkel von 45° sind Hilfslinien eingezeichnet. Durchgezogene Linien: gültig für einen Strahl, dessen Einfallswinkel vom Lot abweicht. $\Delta \psi$ bezeichnet den Winkel, den die Orientierung einer Durchlassrichtung unter "schiefem" Einfallswinkel von den 45° abweicht. Je Größer der Einfallswinkel ist, desto größer wird die Abweichung. Graphik angelehnt an Ref.^[130].

Die Durchlassrichtungen der Polarisatoren können sich, wie auf der rechten Seite der Darstellung, vereinfacht als zwei Linien vorgestellt werden. Die Darstellung gilt für den Blick senkrecht auf die Polarisationen, entlang des Lots (symbolisiert als das Auge in der linken Darstellung, Abb. 3.7). Der Durchlass des Polarisators D_{oP} ist in Rot, der des Analysators D_{oA} in Grün dargestellt. Für die gepunkteten Linien gilt, dass der Einfallswinkel θ dem Lot auf das PA-Paar entspricht. Die Durchlassrichtungen stehen erwartungsgemäß senkrecht zueinander.

In der *CPAC* Konfiguration trifft das Licht aber nicht ausschließlich unter 0° ein, denn bedingt durch die Fokussierung weist es zu den Randbereichen hin mitunter hohe Einfallswinkel θ auf. Es gilt $\theta \neq 0^\circ$. Weicht der Winkel θ von null ab, stehen die Durchlassrichtungen D_{oP} und D_{oA} für das einfallende Licht nicht mehr orthogonal zueinander (Abb. 3.7 rechts). Sie weisen eine Änderung vom rechten Winkel (90°) entsprechend (3.8) um den Wert $2\Delta\psi$ auf

$$\Delta \psi \cong \frac{1}{4n_0^2} \theta^2 \,, \tag{3.8}$$

welcher zusätzlich vom linearen Brechungsindex n_0 des Materials abhängt.^[130]

Bedingt durch die Winkeländerung wird der Kontrast des Tores reduziert und der Anteil an durchleckendem Licht wird mit steigendem θ immer größer. Die Transmission T von unpolarisiertem Licht durch das PA-Paar wird nach (3.9)

$$T = \frac{1}{2}\cos^2\left(\frac{\pi}{2} + 2\Delta\psi\right) \tag{3.9}$$

bestimmt, die Winkelabhängigkeit wird durch den Term in den Klammern der Cosinus-Funktion beachtet. Der Faktor $\frac{1}{2}$ und somit ein Verlust von 50 % ist bedingt durch die Transmission durch den ersten Polarisator und ist unabhängig vom Einfallswinkel θ .^[130]

Zu beachten ist, dass die vorangegangene Beschreibung für den idealen Polarisator gilt, bei dem nach Gl. (3.9) eine minimale Transmission von 0 unter einem Winkel $\theta = 0^{\circ}$ möglich ist. Für reale Polarisatoren allerdings ist dies nicht möglich. Es wurde von Krása et al.^[131,132] sowohl theoretisch hergeleitet als auch experimentell nachgewiesen, dass reale Polarisatoren zum Teil einen depolarisierenden Effekt auf polarisiertes Licht ausüben können. Die minimale Transmission für solche Polarisatoren ist nicht bei einer Orientierung von 90° zueinander möglich, sondern weicht in Abhängigkeit der Polarisatoreigenschaften davon ab. Dies bezeichnen sie als "non-zero polarizer defect", welcher selbst bei qualitativ hochwertigen Modellen auftritt.

Die Auswirkung des geometrischen Effektes auf das Experiment soll im Folgenden geschildert werden. Durch die im Kerr-Schalter verwendeten Cassegrains (Abb. 3.8) werden Einfallswinkel θ von 11°-30°¹ erwartet. Für diese Grenzwinkel und eine Wellenlänge $\lambda = 500$ nm sollen nun $\Delta \psi$ und T berechnet werden. Bei dieser Wellenlänge liegt der Brechungsindex n_0 von Quarz bei 1,47. Unter diesen Bedingungen variiert $\Delta \psi$ dann nach Gl. (3.8) zwischen 0,24° und 1,79°. Damit wird entsprechend Gl. (3.9) eine Transmission zwischen 0,0036 % und 0,2 % erwartet. Für spektrale Komponenten im UV ist ein ähnlicher Effekt zu erwarten ($n_0(350 \text{ nm}) = 1,48$).

Neben den geometrischen Betrachtungen gibt es noch einen weiteren wichtigen Aspekt, der bei der Depolarisation des Lichtes beachtet werden muss. Optiken mit hohen numerischen

¹Die Erklärung dieser Grenzwerte folgt in der Beschreibung der Depolarisation durch Reflektion.

Aperturen führen eine Änderung in der Polarisation herbei.^[133] Dies spielt eine Rolle in der Konfiguration *PCCA* (Abb. 3.6, rechts), denn auf dem Weg zwischen Polarisator und Analysator wird das Licht zweimal reflektiv durch Objektive (Querschnitt dargestellt in Abb. 3.8) geleitet. Im folgenden soll erklärt werden, wie es dabei zur Depolarisation kommt.



Abb. 3.8: Querschnitt durch ein Cassegrain-Objektiv.

Das Einsammeln der Fluoreszenz (Abb. 3.8) erfolgt unter einem maximalen Winkel, der von der NA des Objektivs vorgegeben wird. Zwischen dem halben maximalen Öffnungswinkel α_{max} der Optik und der NA besteht hier der Zusammenhang (3.10)

$$NA \approx \sin \alpha_{max}$$
. (3.10)

In der Darstellung ist das einfallende Licht als graue Linien symbolisiert. Der minimal mögliche Winkel wird begrenzt durch den kleinen Spiegel in der Mitte, der das eingesammelte Licht kollimiert. In das Objektiv fallen Strahlen unter allen Winkeln ein, die

zwischen dem maximalen und minimalen Winkel möglich sind.

Die Reflektivität eines Materials hängt unter anderem davon ab, welche Ausrichtung die Polarisation des Lichtes in Bezug auf die Einfallsebene bzw. Materialoberfläche aufweist. Da die einzelnen Teilstrahlen es Strahlenbündels in unterschiedlichen Winkeln θ auf die Oberfläche treffen, werden diese auch unterschiedlich gut reflektiert. Anhand der Fresnel-Gleichungen^[134] für senkrecht (3.11) und parallel (3.12) zur Einfallsebene polarisiertes Licht

$$R_{s} = \frac{\frac{n_{2}}{n_{1}}\cos(\theta) - \sqrt{1 - \left[\frac{n_{1}}{n_{2}}\sin(\theta)\right]^{2}}}{\frac{n_{2}}{n_{1}}\cos(\theta) + \sqrt{1 - \left[\frac{n_{1}}{n_{2}}\sin(\theta)\right]^{2}}}$$
(3.11)

$$R_{p} = \frac{\cos(\theta) - \frac{n_{2}}{n_{1}}\sqrt{1 - \left[\frac{n_{1}}{n_{2}}\sin(\theta)\right]^{2}}}{\cos(\theta) + \frac{n_{2}}{n_{1}}\sqrt{1 - \left[\frac{n_{1}}{n_{2}}\sin(\theta)\right]^{2}}}$$
(3.12)

lässt sich die Reflektivität $R_{s/p}$ eines Materials für die unterschiedlichen Komponenten bestimmen (s. Abb. 3.9). n_1 bzw. n_2 stellen die Brechungsindizes von Luft bzw. Aluminium

dar. Es wird offensichtlich, dass mit wachsendem Einfallswinkel (Darstellung in NA) die Reflektivitäten für r und s auseinanderdriften.



Abb. 3.9: Reflektivität von Aluminium für s- und p-polarisiertes Licht ($\lambda = 350$ nm) in Abhängigkeit der numerischen Apertur (NA) der Optik. Berechnung anhand der Fresnel-Gleichungen.

Die verwendeten Objektive weisen eine NA von 0,5 und damit einen halben Öffnungswinkel von 30° auf. Bedingt durch den kleinen Spiegel (Abb. 3.8), welcher einen Teil des einfallenden Strahlenbündels blockiert, ist ein minimaler Einfallswinkel von 11° möglich. Dies entspricht einer NA von $\approx 0,19$. Die Bandbreite an unterstützten Einfallswinkeln ist als graue Fläche markiert. Die unterschiedlichen Reflektivitäten der orthogonal zueinanderstehenden Polarisationsanteile in Abhängigkeit vom der NA resultiert in der partiellen Depolarisierung des Lichtes. Die Depolarisierung wird größer mit steigendem Unterschied in den Reflektivitäten. Für die verwendeten Objektive beträgt der maximale Unterschied in den Reflektivitäten 4%, wohingegen er bei höheren Aperturen bis zu 35% erreichen kann. Dies zeigt, dass es wenig sinnvoll ist, die NA maximal groß zu wählen.

In einer Abschlussarbeit^[135] unseres Arbeitskreises wurden bereits Rechnungen durchgeführt, die dazu dienten die optimale NA für das System zu bestimmen. Dazu wurde zunächst die Transmission durch das PA-Paar nach Ref.^[133] berechnet, sowohl für gekreuzte als auch parallele Polarisatoren und über den gesamten Raumwinkel integriert. Das Verhältnis beider Transmissionen ergibt den theoretischen Kontrast des PA-Paares. Mit steigendem Raumwinkel erhöht sich zwar das detektierte Signal, allerdings sinkt der Kontrast. Aus diesem Grund wird das Optimum gesucht, dass sich aus Raumwinkel und Kontrast ergibt. Bei der Auftragung des Produktes aus Raumwinkel und Kontrast in Abhängigkeit von der NA zeigte sich ein Maximum bei einer numerischen Apertur von 0,5. Es ist nicht sinnvoll, die NA kleiner zu wählen, auch wenn der Unterschied in der Reflektivität dadurch geringer würde.

Darüber hinaus wurde der Depolarisationseinfluss durch die geometrischen und reflektiven Effekte miteinander verglichen. Es zeigte sich in den Rechnungen, dass die geometrischen Effekte (Konfiguration *CPAC*) einen höheren depolarisierenden Effekt auf das transmitterte Licht haben und somit mehr zur Absenkung des Kontrasts beitragen als die Reflektivität (Konfiguration *PCCA*). Dieser Trend wurde auch experimentell bestätigt. In der *PCCA*-Konfiguration sollten (bei guter Kollimation) keine geometrischen Effekte auftreten und nur die Depolarisation durch die Beschichtung der Objektive Einfluss zeigen. Im Schnitt konnte für die *PCCA*-Konfiguration (C = 480 für $\lambda = 550$ nm, unpolarisiertes Licht), sowohl berechnet als auch experimentell, ein etwa um den Wert +160 höherer Kontrast im Vergleich zur *CPAC* (C = 320) festgestellt werden. Basierend hierauf wurde sich auch dazu entschlossen, das neue System in Düsseldorf unter der *PCCA*-Konfiguration aufzubauen.

3.2.2 Dritte Harmonische des Schalt-Strahls

Als weiterer unerwünschter Beitrag in den Rohspektren findet sich die dritte Harmonische (THG) des Schalt-Strahls. Diese wird im Kerr Glas und verstärkt an dessen Oberflächen erzeugt. Es ist bereits lange bekannt, dass es an Oberflächen zu einer verstärkten Frequenzverdopplung (SHG) kommen kann^[136,137]. Mit der Entwicklung ultrakurzer Laser und der Möglichkeit hohe Spitzenleistungen zu erreichen, rückte auch das Interesse am Phänomen der Frequenzverdreifachung an Oberflächen^[138–142] mehr in den Fokus.^[141]



Abb. 3.10: Schematische Darstellung eines Gaußschen Strahlenbündels. In grau ist ein Glas eingezeichnet, das in seiner z-Position variabel ist. An den Oberflächen dieses Glases soll die dritte Harmonische des einfallenden Strahls erzeugt werden.

Für die Beschreibung dieses Phänomens wird ein fokussiertes Strahlenbündel betrachtet. Dieses wird im Rahmen der Gaußschen Näherung behandelt (Abb. 3.10). Die Ausbreitungsrichtung des Bündels ist entlang der z-Achse. Der Radius der minimalen Strahltaille im Fokus wird mit w_0 bezeichnet. Dort nimmt die Fläche des Strahlenbündels den kleinsten Wert an. Der Abstand, mit dem diese Fläche verdoppelt wird, wird Rayleigh-Länge z_r genannt und der Radius des Strahlenbündels wird hier $\sqrt{2}w_0$. Die doppelte Länge der Rayleigh-Länge ist der konfokale Parameter *b*, für den gilt $b = 2z_r = k_\omega w_0^2 = \frac{2\pi}{\lambda_0} w_0^2$. Dieser hängt somit vom Wellenvektor k_ω bzw. der Zentralwellenlänge λ_0 und der minimalen Strahltaille ab.

In dieses Strahlenbündel wird nun ein Glas (Abb. 3.10, graues Rechteck) eingeführt. Seine Position entlang der z-Achse ist variabel. Nähert sich eine seiner Oberflächen dem Fokus, kommt es an dessen Oberfläche zur Frequenzverdreifachung der Fundamentalen. Wie effizient die dritte Harmonische (I_{THG})

$$I_{THG} = \left(\frac{3\omega}{2n_{\omega}c}\right)^2 \chi^{(3)} I_{\omega}^3 \int_{z_1}^{z_2} \frac{e^{i\Delta kz}}{\left(1 + \frac{2iz}{b}\right)^2} dz$$
(3.13)

in dieser Situation erzeugt wird, hängt hauptsächlich von der Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ (Abschnitt 2.1.2) des Materials und der Phasenanpassungsbedingung^[143]

$$\Delta k = 3k_{\omega} - k_{3\omega} \tag{3.14}$$

ab.² Intensität und Frequenz der Fundamentalen werden durch die Ausdrücke I_ω und ω miteinbezogen.

Die Auswirkung der Phasenanpassung soll zunächst für den Fall eines kollimierten Strahlenbündels innerhalb eines Mediums (Situation nicht in Abb. 3.10 dargestellt) betrachtet werden. In diesem Fall wird Δk aus Gl. (3.14) zu

$$\Delta k = 2\pi \frac{3n_{\omega}}{\lambda_0} - 2\pi \frac{n_{3\omega}}{\lambda_0/3} = \frac{6\pi}{\lambda_0} (n_{\omega} - n_{3\omega}). \qquad (3.15)$$

Da für Medien mit normaler Dispersion $n_{3\omega} > n_{\omega}$ ist (Abb. 2.4), nimmt die Differenz der Beträge der Wellenvektoren (Δk in Gl. (3.15)) einen negativen Wert an (Abb. 3.11, links oben). Für normale Medien liegt bei kollimiertem Strahlengang also negative Fehlanpassung vor.

²Die Definition von Δk orientiert sich an Ref.^[143]. In der Literatur, z.B. Ref.^[144], findet sich auch die umgekehrte Definition $\Delta k = k_{3\omega} - 3k_{\omega}$.



Abb. 3.11: Phasenfehlanpassungsbedingung bei der THG. Es gilt $\Delta k = 3k_{\omega} - k_{3\omega}$. Das obere Beispiel zeigt einen kollimierten Strahlengang (links) mit negativer Phasenfehlanpassung $\Delta k < 0$. Unter Fokussierung (rechts) ist auch durch Vektoraddition keine Phasenanpassung möglich. Dies gilt ebenso für den Fall, dass das kollimierte Strahlenbündel perfekte Phasenanpassung $\Delta k = 0$ aufweist (Mitte). Die untere Darstellung zeigt ein Beispiel für einen kollimierten Strahlengang (links) mit negativer Phasenfehlanpassung $\Delta k > 0$. Unter Fokussierung (rechts) ist durch Vektoraddition Phasenanpassung möglich.

Damit Gl. (3.13) Gültigkeit hat, muss ein fokussiertes Strahlenbündel vorliegen. Aus dieser Gleichung kann abgeleitet werden, dass im Falle einer negativen Phasenfehlanpassung $\Delta k < 0$ der Ausdruck für I_{THG} null wird. Dies ist in Abb. 3.11 (rechts oben) veranschaulicht. Es ist ersichtlich, dass für ein fokussiertes Strahlenbündel innerhalb eines Mediums mit normaler Dispersion keine Phasenanpassung erreicht werden kann. Dieses gilt ebenso, wenn im kollimierten Strahlengang perfekte Phasenanpassung $\Delta k = 0$ vorläge (Abb. 3.11, Mitte links). Auch in der fokussierten Geometrie (Mitte, rechts) kann die Phasenanpassung nicht erreicht werden und auch in diesem Fall wird I_{THG} in Gl. (3.13) zu null.

Der Grund dafür, dass trotz $\Delta k = 0$ keine dritte Harmonische erzeugt werden kann, ist die Phasenverschiebung, welche ein fokussiertes Strahlenbündel beim Durchgang durch seinen Fokus erfährt. Die Phasenverschiebung entwickelt sich mit fortschreitender Ausbreitung des Strahls in z-Richtung. Beim Durchgang durch den Fokus kehren sich die Felder des Lichtes um und für das Strahlenbündel ergibt sich - für die Strecke von $z = -\infty$ bis $z = +\infty$ - eine Phasenverschiebung um π .^[40] Dies wird als Gouy Phasenverschiebung φ_G oder auch Phasenanomalie bezeichnet.^[143,145,146] Im Fall der Erzeugung der dritten Harmonischen resultiert daraus die folgende Konsequenz. Die Phasenverschiebung der nichtlinearen Polarisation (Abschnitt 2.1.2) ist dreimal so groß wie die Phasenverschieb bung der eingestrahlten Welle. Die nichtlineare Polarisation kann nicht effizient mit der erzeugten Welle koppeln, solange keine Fehlanpassung der Wellenvektoren Δk vorliegt. Die Fehlanpassung muss dafür sorgen, dass die Phasenverschiebung, welche durch die Fokussierung hervorgerufen wird, kompensiert wird.^[143]

Für eine effiziente Erzeugung der dritten Harmonischen fordert Gl. (3.13), dass diese Fehlanpassung Δk positiv (Abb. 3.11, links unten) sein muss.^[143,144] Dies lässt sich durch die Darstellung rechts unten in Abb. 3.11 veranschaulichen. Liegt positive Fehlanpassung vor, kann durch Vektoraddition im fokussierten Strahlenbündel Phasenanpassung erreicht werden. Befinden sich kleine Störungen - in Form von Veränderungen im Brechungsindex innerhalb des fokalen Volumens, ist es möglich ein positives Δk einzuführen. Durch die Änderung im Brechungsindex an der Grenzfläche und durch die fokussierende Geometrie ergibt sich eine Kombination aus positiver Fehlanpassung und Vektoraddition, die zur Situation in Abb. 3.11, rechts unten, führt. Die Erzeugung der dritten Harmonischen wird ermöglicht.

Übergänge an Grenzflächen (z.B. Luft/Glas) stellen solche Störungen dar. Wird die Position des Mediums so verschoben, dass es sich mit einer seiner Grenzflächen dem Fokus nähert, kommt es also zur Erzeugung des THG-Signals. Die maximale Intensität der dritten Harmonischen wird dabei erreicht, wenn die Störung so lang wie die halbe Breite des fokalen Volumens ist. Die Erzeugung ist sensitiv für die Struktur des Materials, an dem die Erzeugung stattfindet. Dies wird u.a. bei der THG Mikroskopie^[144,147–150] ausgenutzt, bei der z.B. nicht-invasiv durch THG in Hirnzellen große und kleine Strukturen voneinander unterschieden werden können.

Barad et al.^[144] haben getestet, wie sich der Effekt auswirkt, wenn die THG an der Grenze Glas/Öl/Glas erzeugt wird. Sie scannten die Intensität entlang der z-Achse (Normale zur Materialfläche) des Mikroskops und erhielten dabei zwei Peaks und konnten daraus sehr genau die Schichtdicke der Öl-Schicht bestimmen. Bei einem Scan mit nur einer Glasplatte haben sie auch einen Peak ausmachen können, wenn der Fokus in die Nähe der Grenzfläche Luft/Glas rückt. Auch Tsang et al.^[139] berichteten von der Erzeugung der THG, wenn sich der Fokus der Grenzfläche zwischen Luft und Glas nähert. Es wurden zwei Peaks gemessen, für jede Glasfront einer. Dies ist es, was wir auch am Kerr-Schalter beobachten: wird das Kerr-Medium KM entlang des Strahlwegs verschoben, erscheint zunächst ein Peak für die erste Grenzfläche Luft/Quarz im Spektralbereich der THG des Schalt-Impulses. Dieser wird minimal, wenn das KM weiter verschoben wird und taucht etwas später wieder auf, wenn sich der Fokus der zweiten Grenzfläche nähert. Eine nähere Charakterisierung der THG des vorgestellten Kerr-Schalter-Systems erfolgt in Abschnitt 3.4.3.

3.3 Setup und Upgrades

Der für diese Arbeit verwendete Kerr-Schalter basiert auf dem von Schmidt et al.^[30] beschriebenen System, welche als Vorlage des hier präsentierten Systems dient. Die Vorlage erhielt im Laufe der praktischen Arbeiten einige Modifikationen, die der Verbesserung der Datenqualität dienen und durch Erhöhung der UV-Sensitivität die Arbeiten mit UV-Chromophoren ermöglichen sollen. Der Übersichtlichkeit halber werden sie nicht gesondert aufgezählt, sondern in der folgenden Beschreibung des verbesserten Gesamtsystems hervorgehoben.



Abb. 3.12: Skizze des Kerr-Schalter Systems, basierend auf Ref.^[30].

Der Output eines Ti:Sa Laser-Verstärker-Systems (Coherent Libra, 800 nm, 100 fs, 1 kHz) wird in zwei Teilstrahlen aufgeteilt (Abb. 3.12, roter Strahlengang). Der erste Teil wird zum Betrieb eines NOPA^[151] (noncollinear optical parametric amplifier, Light Conversion TOPAS White) verwendet. Der NOPA konvertiert Impulse über nichtlineare optische Effekte (Abschnitt 2.1.2) so, dass für die austretenden Impulse Wellenlängen über einen großen spektralen Wellenlängenbereich von ~ 500-750 nm eingestellt werden können. Dieser Bereich wird noch einmal mit einem nachgeschalteten BBO zur Frequenzverdopplung vergrößert. Der Strahl dient der Probenanregung (=Pump, blauer Strahlengang) und wird auf eine Energie von maximal 1 µJ eingestellt. Dies soll sicher stellen, dass keine Weißlichterzeugung stattfindet und die Probe nicht zerstört wird. Der Pump wird mit einer Quarzlinse (f = 300 mm) auf die Probe fokussiert (\emptyset Fokus = 120 µm). Die erzeugte Fluoreszenz (grüner Strahlengang) erfolgt ungerichtet in alle Raumrichtungen. Ein Mikroskop-Objektiv ("Cassegrain", Davin 5002-000, NA 0.5, f = 13.41mm, gepunktetes Kästchen im grünen Strahlweg) stellt sicher, dass Fluoreszenz über einen möglichst

großen Raumwinkel eingesammelt wird und kollimiert diese. Zwei baugleiche Objektive fokussieren die Fluoreszenz nun auf das Kerr-Medium (KM) und rekollimieren sie nach Durchgang durch das KM wieder. Das Kerr-Medium sitzt auf einer magnetischen Halterung, damit es flexibel austauschbar ist. An dieser Stelle findet sich nun der erste Schritt zur Reduktion des Untergrundproblems: Die Analyse der Ursachen (Kap.3.2.1) zeigte, dass das Polarisator/Analysator-Paar ("PA-Paar", baugleiche Drahtgitterpolarisatoren ProFlux UBB01A, 0.7 mm, 300-2800 nm) eine bessere Auslöschung aufweist, wenn dieses im kollimierten Strahlengang (hinter erstem und drittem Objektiv) positioniert ist, anstatt das Kerr-Medium direkt zu umschliessen. Das ausgewählte Polarisator-Model stellt einen wichtigen Beitrag zur UV-Sensitivität des Instruments dar, da ein gekreuztes Polarisatoren-Paar dieses Models selbst im UV noch einen ausreichend guten Kontrast aufweist. Weiterhin haben die Polarisatoren nur eine geringe Schichtdicke und leisten in Kombination mit der fast ausschliesslich reflektiven Führung des Fluoreszenzlichts einen möglichst geringen Beitrag zur Gruppengeschwindigkeitsdispersion.

Der zweite Teilstrahl des Laser-Outputs wird in einem selbst-gebauten, optisch-parametrischen Verstärker (optical parametric amplifier, OPA) mittels nichtlinearer optischer Effekte (Abschnitt 2.1.2) zum Schalt-Strahl (auch "Gate" genannt) konvertiert. Hier wird zunächst in einer Saphir-Platte ein Superkontinuum erzeugt. In einem zweistufigen Prozess werden nun NIR-Anteile des Kontinuums verstärkt. Als Resultat werden Impulse von ~12,5 µJ und ~1200 nm erhalten. Dieser Spektralbereich liegt, im Gegensatz zur Fundamentalen, ausserhalb des Detektionsfensters. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit für Mehr-Photonen-Absorption durch das Kerr-Medium bei dieser Wellenlänge geringer. Ein nachgeschalteter Prismen-Kompressor komprimiert die Impulse auf ~70 fs. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in Ref.^[152], Design 'A'. Der Aufbau des verwendeten OPA-Systems war Gegenstand der dieser Dissertation vorangegangenen Diplomarbeit.^[153]

Ein kleiner Alu-Spiegel auf der Halterung des zweiten Objektivs lenkt den fokussierten Gate-Strahl (brauner Strahlengang; f = 350 mm, \emptyset Fokus = 140 µm) auf das KM, so dass Gate und Fluoreszenz darin räumlich überlappen können. Der zeitliche Überlapp wird mit Hilfe der Verzögerungsstrecke (Physik Instrumente, PI-M531.PD) im Strahlengang des Gate angepasst (Steuerung über Software momo, Kap. 3.7). Dies ist die zweite Änderung an der Kerr-Schalter Vorlage. Während nach Schmidt et al.^[30] die Anregung verzögert wurde, ist die Verzögerungsstrecke nun im Gate-Zweig positioniert. Dies liegt darin begründet, dass Veränderungen im Strahlengang der Anregung nicht nur Veränderungen im Signal hervorrufen, sondern auch im Fluoreszenz-Untergrund. Dieser bleibt von Veränderungen im Gate-Zweig unberührt.

Stimmen räumlicher und zeitlicher Überlapp, ist das Tor offen, d.h. der geschaltete Teil des Lichts kann den Analysator passieren. Über zwei 2"-Aluminium-Spiegel und einen

Apochromaten (Lens-Optics, fused silica/CaF2 /fused silica, NA 0.114, \emptyset Fokus 170µm) erfolgt die Einkopplung in die Detektionseinheit bestehend aus einem Spektrographen (Andor Shamrock 303 Spektrograph) mit austauschbarem Gitter und einer gekühlten CCD (Andor iDus 420bu CCD, T=-70°). Es stehen zwei Gitter zur Auswahl, eines für den Vis/IR-Bereich, ("Blaze500": Zentralwellenlänge $\lambda_z = 500$ nm, 150 Linien/mm) und eines für den UV-Bereich ("Blaze300": $\lambda_z = 300$ nm, 300 Linien/mm). Die resultierende spektrale Auflösung für das System liegt bei ~ 5 nm.

Neben dem Untergrundproblem sind bei ersten Messungen an Thioxanthon (TX) in Acetonitril (MeCN) zusätzliche Schwierigkeiten aufgetreten, verursacht durch Intensitätsschwankungen des Lasers. Diese finden sich sowohl auf kurzen, als auch auf langen Zeitskalen (vgl. Abschnitt 3.4.4) und führen zu verrauschten Signalen bzw. zu vermeintlich unterschiedliche Signalzerfälle in den einzelnen Scans einer Messung. Aus diesem Grunde wurden, als letztes Upgrade, zwei Photodioden ins System integriert, mit denen zu jedem Spektrum die Intensität von sowohl Anregung als auch Gate mitgeschrieben werden können. Die protokollierten Intensitätsverläufe werden dann zur Korrektur des Signals auf die Schwankungen verwendet. Dazu sitzen auf der Halterung des ersten bzw. dritten Objektivs zusätzliche kleine Spiegel, welche das nicht absorbierte Anregungslicht (Abb. 3.12, schmale blaue Linie) und den transmittierten Schalt-Strahl (schmale braune Linie) aus dem System auskoppeln. Sie werden nach ausreichend hoher Abschwächung auf die Photodioden fokussiert (Anregung: Hamamatsu S1226-8BQ, Gate: Thorlabs FDG50). Außerdem werden entsprechende Filter eingesetzt, damit sichergestellt ist, dass nur Anregungs- (Thorlabs FGUV11S, 275-375 Bandpass) bzw. Schalt-Licht (Thorlabs FGL1000S, 1000 nm Langpass) auf die jeweilige Diode auftrifft. Die Dioden sind mit einem digitalen Integrator (WieserLabs, WL-IDP4A) verbunden, die Ansteuerung und Auslesen erfolgt ebenfalls mit der hauseigenen Mess-Software.

3.4 Charakterisierung

Bei der Charakterisierung des Kerr-Schalters wurden Messungen mit diversen Proben durchgeführt, die im jeweiligen Unterabschnitt genannt werden.

3.4.1 Sensitivität

Einer der wohl kritischsten Punkte bei der Verfolgung von Fluoreszenzzerfällen im UV-Spektralbereich ist die Sensitivität des Instruments für diesen Bereich. Sie wird bestimmt durch die verwendeten Optiken und die Detektionseinheit. Wie eingangs erwähnt, scheitern Messungen häufig, da die Sensitivität des verwendeten Instruments dafür nicht ausreichend hoch genug ist. Der Einbau UV-transmittierender Optiken und die Wahl eines passenden Detektionssystems hat die Sensitivität des in dieser Arbeit präsentierten Kerr-Schalter dahingehend ausreichend verbessern können. Es wurde ein Gitter mit einer Blaze-Wellenlänge von 300 nm (Abb. 3.13 links, dunkelblau/gestrichelt) angeschafft, das im Gegensatz zum Standard-Modell (500 nm, links, grün/gepunktet) eine hohe UV Reflektivität von bis zu 70 % aufweist. In Abschnitt 3.1.2 wurde bereits auf die hohe Transmissivität vom verwendeten Quarz-Glas als Kerr Medium hingewiesen. Abbildung 3.13 ist zu entnehmen, dass diese im UV sogar oberhalb 90 % liegt. Zur Vollständigkeit sind in dieser Abbildung auch die weiteren Elemente aufgeführt, welche dauerhaft (links) im System eingebaut sind und welche nur bei bestimmten Messungen (rechts) eingesetzt worden sind.



Abb. 3.13: Transmission/Reflektivität/Sensitivität der einzelnen Bestandteile des Systems. Links: Fest eingebaute Komponenten. Rechts: Variable Komponenten, abhängig von Anregung und Emission (hier: für diese Arbeit relevante Filter).

Zur Bestimmung der spektralen Sensitivität des Systems $SS_i(\lambda)$ wurden zwei verschiedene Methoden angewendet. Zu diesem Zweck wurden I) die Spektren dreier verschiedener Fluorophore mit Referenzspektren und II) das Spektrum einer Wolframlampe mit dem eines berechneten schwarzen Strahler verglichen. Details zu den Methoden schliessen sich an diesen Absatz an. Die Methode über den schwarzen Strahler hat gegenüber der ersten den Vorteil, dass die erhaltene Kurve aus nur einer Quelle stammt und nicht aus verschiedenen zusammengesetzt werden muss. Dadurch ist sie sowohl bei der Aufnahme als auch bei der Auswertung zeitsparender. Zudem sind die von der Lampe erhaltenen Spektren rauschärmer und es wird kein zusätzlicher Chemikalienabfall produziert.

Die erste Methode bestand darin, am Kerr-Schalter die stationären Spektren $F_{Kerr,i}(\lambda)$ von drei unterschiedlichen Fluorophoren *i* zu vermessen. Hierzu wurden BBO (375-475 nm), Coumarin 153 (475-600 nm) und DMC (575-700 nm) sowie ein für 500 nm geblaztes Gitter verwendet. Als Referenz wurden die gleichen Fluorophore am Fluorolog ($F_{Ref,i}(\lambda)$) vermessen, unter der Annahme, dass die automatische Korrektur des Gerätes fehlerfrei funktioniert.

Anhand der Beziehung

$$SS_i(\lambda) = \frac{F_{Kerr,i}(\lambda)}{F_{Ref,i}(\lambda)}$$
(3.16)

wurde die Sensitivität für die drei verschiedenen Spektralbereiche bestimmt. Durch Zusammensetzen der drei Messkurven konnte eine Sensitivitätskurve für einen Spektralbereich von 375 - 700 nm erstellt werden (rote [BBO], blaue [C153] und grüne [DMC] Kurve in Abb. 3.14, links).

Zur Überprüfung der erhaltenen Sensitivitätskurve wurde diese noch über eine zweite Methode ermittelt. Dazu wurde zunächst am Kerr-Schalter das Spektrum einer Wolfram-Halogen-Niedervoltlampe (Osram Halogen Photo Optic Lamp 64223) aufgenommen, die ein ähnliches Strahlungsverhalten wie ein Schwarzer Strahler aufweist. Als Referenz wurde das Spektrum eines Schwarzen Strahlers nach der Planckschen Strahlungsformel^[154]

$$F_{schwarz}(\lambda) = \frac{2c}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{kT \cdot \lambda}} - 1}$$
(3.17)

berechnet. Als Farbtemperatur T wurde gemäß des Datenblatts der Lampe eine Temperatur von 2900 K angenommen. Die Lampe lief vor der Messung eine halbe Stunde lang warm. Das Abstrahlverhalten von Wolfram entspricht nicht exakt dem eines Schwarzen Strahlers, sondern verschlechtert sich merklich mit größer werdenden Wellenlängen. Deshalb wurde zusätzlich die Emissivitätskurve (entnommmen aus Ref.^[155]) des Materials berücksichtigt und das Modell entsprechend auf einen "grauen" Strahler erweitert. Analog zur Berechnung über die Fluorophore nach (3.16) wurde auch für den grauen Strahler die Sensitivität des Instruments bestimmt (Abb. 3.14, links, schwarze Kurve). Die Erweiterung auf den grauen Strahler zeigt, im Vergleich zum schwarzen Strahler, eine merkliche Verbesserung für das Verhalten im IR. Ein Vergleich der beiden Sensitivitätskurven, welche aus den Fluoreszenzmessungen bzw. dem Lampenspektrum erhalten wurden, zeigt eine gute Übereinstimmung für beide Messmethoden.

Aus dem Kehrwert der Sensitivitätskurve wird nun die Korrekturkurve

$$SC(\lambda) = \frac{1}{SS(\lambda)} \tag{3.18}$$

erhalten, mit der die Rohspektren zur spektralen Korrektur multipliziert werden müssen.



Abb. 3.14: Bestimmung der spektralen Sensitivität des Kerr-Schalters (Gitter Blaze 500). Methode1: Die farbigen, durchgezogenen Kurven zeigen die Sensitivität, die über verschiedene Fluorophore bestimmt wurde. Dazu wurden die einzelnen Kurven (rot, grün und blau) so skaliert, dass sie auf der Kurve liegen, die nach der Methode des grauen Strahlers bestimmt wurde (schwarz gestrichelte Kurve).

Für die Korrekturen der in dieser Arbeit präsentierten Spektren wurde auf die zweite Methode über den grauen Strahler zurückgegriffen. An dieser Stelle soll beispielhaft die gemessene Sensitivität und daraus resultierende Korrekturkurve für eine Messung von Thioxanthon (TX) in Cyclohexan (CX) gezeigt werden (Abb. 3.15). Zum UV-Bereich hin ist eine stark abfallende Sensitivität zu beobachten, die besonders durch den Filter (LP385, Abb. 3.13 rechts, rote Kurve) hervorgerufen wird, der zur Unterdrückung des Anregungslichtes im Spektrum nötig ist. Dies zeigt die Notwendigkeit auf diesen Fehler hin spektral zu korrigieren.

Mit der eben beschriebenen Schwarz-Strahler-Methode wurden auch eine Sensitivitäts-(Abb. 3.16) bzw. Korrekturkurve für das Gitter (Blaze300) aufgenommen, welches für die Messungen am CaDPA verwendet wurde. Den beiden Sensitivitätskurven (Abb. 3.14 und 3.16) bei Verwendung der unterschiedlichen Gitter ist zu entnehmen, dass mit dem System ein spektraler Bereich von ~ 280 bis ~ 750 nm zugänglich ist.



Abb. 3.15: Bei einer Messung von Thioxanthon in Cyclohexan erhaltene Sensitivitäts-(schwarz, gestrichelt) und Korrekturkurve (grün). Experimentelle Bedingungen wie im zeitaufgelösten Experiment.



Abb. 3.16: Spektrale Sensitivität des Instruments im UV (Gitter Blaze300). Bestimmt über die Methode des grauen Strahlers.

Zur Überprüfung der Verlässlichkeit im UV wurde am Kerr-Schalter ein Spektrum von Thymidin in Wasser (Abb. 3.17) aufgenommen und mit der Korrekturkurve multipliziert. Der Vergleich mit dem Literaturspektrum aus Ref.^[156] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung und bestätigt die Verlässlichkeit der Korrekturen.



Abb. 3.17: Thymidin in Wasser. Vergleich von korrigierter Kerr-Schalter Aufnahme (schwarz) und Literaturspektrum^[156] (rot).

Als Schlusswort zur Sensitivität des Instruments sei noch auf einen Anwenderbericht^[157] hingewiesen, der im Zuge dieser Arbeit für die Firma LOT-QuantumDesign verfasst wurde. Hier wurde bereits darauf hingewiesen, dass das System einen theoretischen Lichtdurchsatz von 5% besitzt. Der Durchsatz ist durch die isotrope Emission und dem Sammelvermögen der Optiken begrenzt. Es wurde festgestellt, dass der gemessene Durchsatz allerdings mit ~0,4% um einen Faktor 10 zu gering ist. Bisher ist der Verlust noch ungeklärt und bleibt Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

3.4.2 Effizienz und Kontrast

Wie in Kap. 3.1.2 beschrieben, ist die Schalt-Effizienz von einer Reihe verschiedener Faktoren abhängig. So kommt es, dass im Experiment unter anderem in Abhängigkeit von der spektralen Lage der Fluoreszenz unterschiedliche Effizienzen erwartet werden.

Anhand von Gl. (3.7) lässt sich die zu erwartende Effizienz für Anregungslicht (370 nm) wie folgt abschätzen. Als Dicke d wird die halbe Dicke des Mediums, 0,6 mm, angenommen. Der Tabelle 3.1 kann für n_2 von Quartzglas der Wert 2, $4 \cdot 10^{-16} \frac{\text{cm}^2}{\text{W}}$ entnommen werden. Für

die Intensität des Schalt-Impulses wird die Strahlungsdichte von 265 $\frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$ verwendet (12 µJ, 80 fs, 140 µm Strahldurchmesser am Fokus). Für λ_{em} wird die Zentralanregungswellenlänge 370 nm eingesetzt. Mit diesen Werten lässt sich eine Effizienz ~ 5,5% abschätzen. Wird λ_{em} gleich 740 nm gesetzt (verbliebene Fundamentale, welche nicht frequenzverdoppelt wurde), ergibt sich eine erwartete Effizienz von 1,5%. Die Parameter gehen quadratisch in die Rechnung ein, so dass kleine Änderungen großen Einfluss haben. Aus diesem Grund können Abweichungen der gemessenen Effizienzen an verschiedenen Mess-Tagen auftauchen.

Im Verlauf der praktischen Arbeit haben sich Standardwerte ergeben, die sich als wichtige Richtwerte für die Beurteilung der Justagequalität herausgestellt haben. Die Schalt-Effizienzen η_g wurden für die Peaks des Anregungs-Streulichts experimentell nach (3.19)

$$\eta_g(\lambda) = \frac{S_{gated}(\lambda) - S_+(\lambda)}{S_{\parallel}(\lambda) - S_+(\lambda)}$$
(3.19)

ermittelt (Abb. 3.18 rechts). Hierbei sind $S_{+,\parallel}$ die Spektren bei gekreuzten bzw. parallelen Polarisatoren und S_{gated} das geschaltete Spektrum. Die Durchlassrichtung des ersten Polarisators weist immer einen Winkel von 45° zur Polarisationsrichtung des Schalt-Impulses auf. Die Effizienzen liegen für 370 nm (12 µJ) im Bereich von 7 % - 10 % und für 740 nm bei etwa 3 % (Abb. 3.18 links) und liegen damit in der Größenordnung, die aus der Abschätzung erwartet wird. Das Sinken der Effizienz mit höheren Wellenlängen wurde aufgrund der antiproportionalen Beziehung $\eta_g \sim \frac{1}{\lambda^2}$ erwartet. Dass die experimentell bestimmten Werte über den erwarteten Werten liegen, lässt sich wie folgt auf die verwendeten Parameter zurückführen. Während in der Abschätzung davon ausgegangen wird, dass der Kerr-Effekt in der Mitte des Mediums erzeugt wird (d = 0, 6 mm), liegt der Fokus im Experiment nicht zwangsläufig genau in der Mitte des Mediums. Die hier präsentierten experimentellen Richtwerte deuten darauf hin, dass der Kerr-Effekt in einer Schichtdicke von ~ 0,8 mm erzeugt wurde.

Parallel zur Effizienz wurde auch bei jeder Messung der Kontrast des PA-Paares nach Gl. (3.20) bestimmt (Abb. 3.18 rechts). Beispielhaft wird hier der Kontrast bei einer Messung von N,N-Dimethyl-4-nitroanilin (DPNA) in Acetonitril (MeCN) gezeigt. Der Kontrast wurde aus dem Verhältnis der Intensität des transmittierten Lichts bei parallelen Polarisatoren $S_{\parallel}(\lambda)$ und des durchleckenden Untergrundlichts (s. Abschnitt 3.2) bei geschlossenen Polarisatoren $S_{+}(\lambda)$

$$C(\lambda) = \frac{S_{\parallel}(\lambda) - S_{offset}(\lambda)}{S_{+}(\lambda) - S_{offset}(\lambda)},$$
(3.20)

jeweils nach Subtraktion des Offsets $S_{offset}(\lambda)$ bestimmt.

Beim Fluoreszenzmaximum von 450 nm liegt er bei etwa 500:1. Auch der Kontrast verhält sich wie erwartet und steigt mit steigender Wellenlänge.



Abb. 3.18: Typische Werte für Schalt-Effizienz und Kontrast bei der Justage. *Links:* Schalt-Effizienz (Streulicht der Anregung, 370 nm). *Rechts:* Experimentell ermittelter Kontrast (DPNA/MeCN)

Ist die Energie der Anregung hoch genug, dass der (gestreute) Anregungsstrahl nach Durchlaufen des gesamten Tores noch gut auf einem Schirm (z.B. Strahlblock in Abb. 3.19, links) "per Auge" sichtbar ist, kann auch hiermit eine Überprüfung der Justage erfolgen. Es ist die typische Donut-Form zu erkennen, mit dem Loch in der Mitte bedingt durch die kleinen Spiegel der Cassegrain-Objektive. Nach der Auslöschung (mittleres Foto) ist noch durchleckendes Licht zu erkennen, es ist aber auch der gut ausgelöschte Teil als dunkles Kreuz (X) zu erahnen. Im Beispiel wird geschaltetets Licht (rechtes Foto) gezeigt, das nicht perfekt justiert ist. Der untere Teil des Spots wird gut, der obere Teil weniger effizient geschaltet. Der Experimentator weiss nun, in welche Richtung er die Einkopplung des Schalt-Strahls korrigieren muss.



Abb. 3.19: Durch PA-Paar transmittiertes Licht. *Links:* Polarisatoren parallel. *Mitte:* geschlossenes Tor. *Rechts:* geschaltetes Tor. Alle Fotos wurden mit der gleichen Belichtungszeit (1s) aufgenommen.
3.4.3 Dritte Harmonische

Das gemessene Rohspektrum weist noch ein weiteres Signal auf, die dritte Harmonische THG des Schalt-Impulses. Ihre Entstehung wurde in Abschnitt 3.2.2 diskutiert.

Spektral weist die THG ein Peak-Maximum bei ~ 410 nm und eine Breite von etwa 30 nm auf (Abb. 3.20). Dies bedeutet für das Spektrum des Schaltimpulses, dass es im Bereich um 1230 nm zentriert ist.



Abb. 3.20: Spektrum der dritten Harmonischen des Schalt-Strahls.

Da es sich bei der Erzeugung der THG um einen Prozess an den beiden Grenzflächen des KM handelt, ist die Höhe des Peaks abhängig von der Position des KM im Schalt-Strahl. Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 diskutiert, wird I_{THG} maximal, befindet sich eine der Grenzflächen am Fokus. Ähnlich wie von Kumar et al.^[141] berichtet, konnten wir eine Abhängigkeit der Peakhöhe von der Grenzfläche beobachten. Dabei ist der Peak der Eintrittsgrenze Luft/Glas geringfügig niedriger als der beim Austritt an Glas/Luft. Ebenfalls verschiebt sich der Peak um 1 - 2 nm.

Obwohl die THG im geschalteten Spektrum ein Störsignal darstellt, sind die beiden verstärkten Peaks an den Oberflächen gute Indikatoren bei der Justage des Systems. So wird die richtige Positionierung des KM anhand der Peaks ermittelt. Position und Abstand beider Peaks wird bestimmt und das KM dann in die Mitte der Maxima verschoben. Häufig weist das gemessene Signal trotzdem noch große Signalhöhen auf. Dies liegt an kleinen Staubpartikeln, die sich mit der Zeit auf dem KM ablagern. Das Signal kann minimiert werden, in dem das KM gereinigt oder innerhalb der Einfallsebene verschoben

wird, womit die zusätzlichen Unebenheiten die zum Symmetriebruch und damit zur THG führen beseitigt werden.

3.4.4 Photodioden und Langzeitverhalten

Für die notwendigen Korrekturen der Rohdaten werden die Intensitätsschwankungen des Anregungs- und Schaltlichts protokolliert (siehe auch Abschnitte 3.3 und 3.5). Zur Überprüfung, ob die Dioden sachgemäß arbeiten, werden die mitgeschriebenen Intensitäten (Abb. 3.21, rote Kurven) mit den dazugehörigen Spektren verglichen. Zu diesem Zweck wird das Integral über die jeweilige Bande im Spektrum (*Region of Interest*, ROI, schwarze Kurven) gebildet. Im hier gezeigten Test lief das Anregungslicht durch reines CX ohne gelöste Probenmoleküle, damit ein ausreichend hoher Peak (bei 370 nm) detektiert werden konnte. Als Referenz für die Diode im Schalt-Strahl wird das Integral über die Bande der dritten Harmonischen (vorheriger Abschnitt) genommen, da das Spektrum des Schalt-Strahls ausserhalb des Detektionsfenster liegt. Aus diesem Grund müssen noch die von der Photodiode protokollierten Werte zur dritten Potenz genommen werden.



Abb. 3.21: Vergleich zwischen den von den Photodioden erhaltenen Intensitätsverläufen ("PD", rot) und dem zeitlichen Verlauf der Bandenintegrale ("ROI", schwarz). Links: Anregung. Rechts: Schalt-Impuls. Die Diodenwerte des Schaltimpulses wurden zur dritten Potenz genommen, da sie mit dem Bandenintegral der dritten Harmonischen verglichen werden.

Ein Vergleich der Intensitätsverläufe mit den entsprechenden ROI-Werten sowohl für Anregung (links) als auch Schaltung (rechts) zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Dioden können also für die Korrektur auf Intensitätsschwankungen der beiden Teilstrahlen angewendet werden.

Zuletzt wurde noch einmal überprüft, ob die Annahme, dass $I_{3rd} \propto (I_g)^3$ gilt, wirklich zutrifft. Dazu wurden die Intensitäts- (I_g) und ROI-Werte (I_{3rd}) für den Schalt-Impuls bzw. dessen dritter Harmonischer doppelt logarithmisch gegeneinander aufgetragen und ein linearer Fit durchgeführt.^[138]

Gemäß

$$\log(I_{3rd}) \propto \log(a) + 3\log(I_q) \tag{3.21}$$

sollte die bei dieser Geraden (Abb. 3.22) erhaltene Steigung 3 sein. Die Konstante log(a) bestimmt hierbei den Achsenabschnitt. Die verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten bei den Fit-Parametern (Steigung auf 3 festgelegt (*) = blau, alle Parameter variabel = rot) ergeben ein ähnliches Ergebnis und bestätigen die Richtigkeit über die Annahme der dritten Potenz.



Abb. 3.22: Doppelt logarithmische Auftragung der Photodiodenwerte I_g des Schalt-Impulses gegen das zugehörige Bandenintegral I_{3rd} der dritten Harmonischen. Der lineare Fit erfolgte einmal mit festgesetzter Steigung (blau, Steigung = 3) und einmal mit variabler Steigung (rot). Das Signal der THG verhält sich erwartungegemäß proportional zur dritten Potenz der Schalt-Intensität.

3.4.5 Zeitauflösung

Die Zeitauflösung des Experiments wird durch die IRF (Instrumental Response Function) des Instruments bestimmt. Sie ist die Faltung des Anregungs- mit dem Schalt-Impuls und gibt so die schnellstmögliche Antwort des Systems an. Experimentell lässt sie sich bestimmen, in dem der Zeitverlauf des in der Probe gestreuten Anregungslichts bestimmt wird. Der Zeitverlauf ist näherungsweise gaußförmig, so dass sich die Zeitauflösung aus der Halbwertsbreite (FWHM) des Gauß-Fits ablesen lässt.

Für beide verwendeten Anregungswellenlängen 370 nm (Lösungsmittel CX) und 266 nm (Lösungsmittel D_2O bzw. H_2O) wurde die IRF (Abb. 3.23) bestimmt. Dazu wurde der gleiche Probenkreislauf verwendet, wie er bei der Untersuchung der Chromophore eingesetzt wird. Die erhaltenen Zeitverläufe sind für beide Wellenlängen nahezu gaußförmig, so dass sie sich gut fitten lassen und ein verlässlicher Wert für die IRF erhalten wird. Für die Messungen mit einer Anregung bei 370 nm ergibt sich eine Zeitauflösung von durchschnittlich 210 fs, mit Anregung bei 255 nm liegt sie bei etwa 270 fs.



Abb. 3.23: Instrumental Response Function. Messwerte in schwarz, Gauß-Fit in rot. Links: IRF für 370 nm, FWHM = 210 fs. Rechts: IRF für 266 nm, FWHM = 270fs

Die Abschätzung der zu erwartenden Zeitauflösung des Systems erfolgt über die Bestimmung des Gruppengeschwindigkeitsmismatchs (GVM). Ist das GVM klein gegenüber der Kreuzkorrelation aus Anregungs- und Schaltimpuls, hat es keinen spürbaren Einfluss auf die Zeitauflösung.^[158] Das heisst, für ein "unendlich dünnes" Kerr-Medium ist die Zeitauflösung des Systems durch die Dauer von Schalt- und Anregungs-Impuls vorgegeben. Unter der Annahme, dass beide Impulse gaußförmig sind und die Impulsdauern 50 fs (Anregung) bzw. 80 fs (Schaltung) betragen, ergibt sich aus der Kreuzkorrelation eine Zeitauflösung von etwa 100 fs (quadratische Mittelung beider Impulsdauern).

Ist das GVM hingegen groß, wird die Zeitauflösung hauptsächlich durch das GVM bestimmt.^[158] Im Folgenden soll abgeschätzt werden, wie sich ein reales Kerr-Medium auf das GVM und damit auf die IRF des Systems auswirkt. Das GVM berechnet sich entsprechend Gl. (3.22)^[158]

$$GVM = \frac{d}{v_{gr,exc/fl}} - \frac{d}{v_{gr,gate}}.$$
(3.22)

Dabei ist $v_{gr,exc/fl}$ die Gruppengeschwindigkeit (siehe auch Abschnitt 3.5) des abgefragten Impulses. Dies kann sowohl die Anregung als auch die Fluoreszenz sein. Im folgenden Beispiel wird die Anregung bei 266 nm bzw. 370 nm verwendet. $v_{gr,gate}$ aus Gl. (3.22) ist die Gruppengeschwindigkeit des Schaltimpulses (1230 nm).

Das verwendete Kerr-Medium ist 1,2 mm dick. In Abhängigkeit von der Position im KM (0,05 bis 1,2 mm als Grenzwerte) kann der Unterschied nach Gl. (3.22) bis zwischen $\approx 25 - 610$ fs (266 nm) bzw. $\approx 10 - 260$ fs (370 nm) annehmen. Damit liegen die experimentell bestimmten Zeiten im Rahmen dessen, was zu erwarten ist. Mit der Annahme, dass das KM mittig im Fokus steht, ist die Dicke d = 0, 6 mm. Unter diesen Bedingungen wird ein GVM von ≈ 300 fs (266 nm) und ≈ 130 fs (370 nm) erwartet. Die Zeitauflösung wird also nicht mehr nur von den Impulsdauern, sondern durch das GVM bestimmt. Damit das durch das Kerr-Medium verursachte GVM keinen Einfluss auf die Zeitauflösung hat, müsste die Dicke des Mediums 0,2 mm betragen. Dies hätte aber, aufgrund der Abhängigkeit der Schalteffizienz von d, zur Folge, dass die Effizienz für beispielsweise Licht mit einer Wellenlänge von 370 nm (von 11 % bei d=0,6 mm) auf 1 % abfällt (vgl. Abschnitt 3.4.2).

3.4.6 Weißlicht und Dispersion

Trotz sorgfältiger Wahl der Optiken lässt es sich nicht vermeiden, dass das Licht eine bestimmte Menge an Material zu durchlaufen hat. Dies hat zur Folge, dass - bedingt durch den wellenlängenabhängigen Brechungsindex (Abschnitt 2.1.2) - die Fluoreszenz zeitlich verlängert wird. Wie stark sich dieser "Chirp" im System auswirkt, lässt sich am besten durch eine zeitaufgelöste Messung eines Superkontinuums bestimmen.^[30] Für die Erzeugung des Kontinuums wird angenommen, dass alle spektralen Komponenten gleichzeitig erzeugt werden, so dass der beobachtete Chirp nur auf das System zurückzuführen ist. Dazu wurde am Probenort die Durchflussküvette durch eine CaF_2 -Scheibe (5 mm) ersetzt und die Anregung (E = 5 μ J, λ = 740 nm) ins Material fokussiert. Dieses wurde zur Vermeidung von Schäden dauerhaft durch einen kleinen Motor gedreht. Das erzeugte Kontinuum weist ein sehr breites Spektrum im Vis-Bereich auf und eignet sich deshalb gut, die Laufzeitunterschiede blauer und roter Komponenten zu untersuchen, die das System verursacht. Aufgrund seines Erscheinungsbildes wird das Kontinuum auch Weißlicht genannt. Es wurde nun analog zur Fluoreszenz durch den Kerr-Schalter geleitet und eine zeitaufgelöste Messung durchgeführt. Dazu wurden auf der Verzögerungsstrecke 1,2 ps in 50 linearen Schritte abgefahren.

Der erhaltene Konturplot ist in Abb. 3.24 dargestellt. Rote Flächen stellen hier hohe Signalintensitäten dar, blau bedeutet geringes Signal. Es ist sehr schön die durch Dispersion bedingte "Bananenform" zu erkennen. Wie erwartet tritt der scheinbare Zeitnullpunkt (ZNP) kurzwelliger Komponenten später im Zeitverlauf auf als der für langwelligere. Dies liegt daran, dass der Brechungsindex mit sinkender Wellenlänge steigt und somit die Komponenten langsamer sind. Der Laufzeitunterschied zwischen den beiden Enden des Spektrums liegt bei etwa 0,75 ps.



Abb. 3.24: Zeitaufgelöste Weißlicht-Messung am Kerr-Schalter, Konturdarstellung. Rot bedeutet hohes Signal, blau niedriges Signal. Das Spektrum weist die typische Bananenform auf, bei dem blaue Komponenten später als rote auftreten.

Die Kurve der Zeitnullpunktsdispersion wird erhalten, in dem die Zeitverläufe für jede Wellenlänge als Gauß gefittet werden. Die Positionen der Maxima können dann als Funktion der Wellenlänge aufgetragen werden (Abb. 3.25, rote Kurve). Die Kurve lässt sich auch anhand der Gleichungen (3.24-3.28) (siehe dazu Abschnitt 3.5) simulieren (schwarze Kurve). Im Falle des Weißlichts wurden als Material 2,9 mm CaF_2 und 1,3 mm Quarz angenommen. Die Menge an Quarz ergibt sich aus der Dicke des ersten Polarisators (0,7 mm) und der halben Dicke des Kerr-Mediums (0,6 mm). Da nicht genau bestimmt werden kann, an welcher Position im CaF_2 das Weißlicht erzeugt wird, wurde durch Variation der Schichtdicke der Wert ermittelt. Für den Wert 2,9 mm konnte die beste Einstimmung von Simulation und Experiment gefunden werden.

Subtraktion der simulierten von den experimentell bestimmten Zeiten sollte nun eine Null-Linie ergeben. Für die Weißlicht-Messung zeigen sich nur geringfügige Abweichen der experimentellen Werte von der Simulation. Nach Abzug der simulierten Werte stellen die Maxima der Zeitverläufe, aufgetragen in Abhängigkeit von der Wellenlänge, jetzt nahezu eine Gerade dar (grüne Kurve). Der maximale Laufzeitunterschied beträgt hier ~ 30 fs, konnte also bis auf kleine Abweichungen eliminiert werden. Dies zeigt, dass die im System entstandenen Laufzeitunterschiede sehr gut mit den vorhandenen Routinen simuliert und korrigiert werden können.



Abb. 3.25: Rot: Maxima der Zeitverläufe aus Abb. 3.24 als Funktion der Wellenlänge. Der Laufzeitunterschied zwischen roten und blauen Komponenten beträgt ~ 0,75 ps. Schwarz: Berechnete Laufzeitunterschiede. Grün: Position der Maxima nach Zeitnullpunktskorrektur.

3.5 Korrekturen

Untergrund- und spektrale Korrektur der Fluoreszenzdaten

Die bereits in Kap. 3.2 ausführlich beschriebenen störenden Untergrundbeiträge müssen für eine korrekte Analyse noch von den Rohspektren $F_r(\lambda, t_d)$ subtrahiert werden. Dazu werden verschiedene Einzelspektren aufgenommen. Benötigt wird eines, bei dem der Schalt-Strahl geblockt ist und nur der Beitrag der durchleckenden Fluoreszenz vorhanden ist (Pump-only Bedingung, $B_p(\lambda)$). Weiterhin wird ein Spektrum der dritten Harmonischen aufgenommen, bei dem die Anregung diesmal geblockt ist (Gate-only Bedingung, $B_g(\lambda)$). Zu jedem Spektrum wird der von den Photodioden ausgegebene Wert (Anregung = P_0 , Gate = G_0) mitgeschrieben. Zusätzlich benötigt werden die während des Scans protokollierten Intensitätsverläufe von Anregung $P(t_d)$ und Gate $G(t_d)$. Aus den Einzelspektren $B_p(\lambda)$ und $B_g(\lambda)$ werden für jede Verzögerungszeit t_d skalierte Untergrundspektren erstellt, in dem sie mit den entsprechenden $P(t_d)$ - bzw. $G(t_d)$ - multipliziert und auf P_0 bzw. G_0 normiert werden. Diese können nun vom Rohdatensatz $F_r(\lambda, t_d)$ subtrahiert werden (eckige Klammern in Gl. (3.23)).

$$F(\lambda, t_d) = \left[F_r(\lambda, t_d) - B_p(\lambda) \cdot \left(\frac{P(t_d)}{P_0}\right) - B_g(\lambda) \cdot \left(\frac{G(t_d)}{G_0}\right)^3 \right]$$
(3.23)
$$\cdot \frac{P_0}{P(t_d)} \cdot \left(\frac{G_0}{G(t_d)}\right)^2 \cdot SC(\lambda) \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_Z}\right)^2$$

Wie in Abschnitt 3.4.4 gezeigt wurde, muss der Diodenwert $G(t_d)$ bzw. G_0 zur dritten Potenz genommen werden, wenn er zur Skalierung der dritten Harmonischen verwendet wird. Das Fluoreszenzspektrum verhält sich linear zur Anregung, weshalb hier kein zusätzlicher Skalierungsfaktor benötigt wird.

Nach Abzug der geeignet skalierten Untergründe bleibt reines, geschaltetes Signal übrig. Dieses Signal ist ebenfalls abhängig von der Anregungs- und Schaltintensität und muss deshalb auch auf deren Schwankungen hin korrigiert werden. Dies erfolgt durch die beiden Faktoren $\frac{P_0}{P(t_d)}$ bzw. $\left(\frac{G_0}{G(t_d)}\right)^2$ in Gl. (3.23), dritte Zeile. Dabei ist zu beachten, dass die Schalt-Effizienz nach Gl. (3.7) quadratisch von der Schalt-Intensität abhängt und deshalb auch der Skalierungsfaktor quadriert werden muss. Die Abhängigkeit von der Anregung ist linear und erfordert deshalb keine zusätzliche Potenz.

Anschließend werden die untergrundsbefreiten Spektren auf die spektrale Sensitivität des Instruments korrigiert. Dazu werden sie mit der in Abschnitt 3.4.1 erstellten Korrekturkurve $SC(\lambda)$ multipliziert. In einem letzten Schritt muss noch mit dem Faktor $\left(\frac{\lambda}{\lambda_z}\right)^2$ auf die (quadratische) λ -Abhängigkeit^[26] der Schalt-Effizienz (vgl. Gl. (3.7)) korrigiert und auf die Zentralwellenlänge λ_z normiert werden. Die Normierung soll dafür sorgen, dass sich die Größenordnung der Signale nicht verändert.

Zeitnullpunktskorrektur

Die auf Sensitivität und Intensitätsschwankungen korrigierten Daten weisen nun noch, bedingt durch unvermeidlichen Materialdurchgang, Laufzeitzunterschiede zwischen den spektralen Komponenten auf. Dies äussert sich in den Messdaten darin, dass sich der Zeitnullpunkt mit den Wellenlängen verschiebt und erfordert eine Zeitnullpunktskorrektur (vgl. Abschnitt 3.4.6).^[30,159,160]

Zur Berechnung der Dispersion wird zunächst für die verwendeten Materialien, analog zu (2.10), die λ -abhängige Phasengeschwindigkeit v_{ph}

$$v_{ph}(\lambda) = \frac{c_0}{n(\lambda)} \tag{3.24}$$

bestimmt. Dies erfolgt unter Zuhilfenahme der Sellmeier-Formel^[161]

$$n^{2}(\lambda) = A + \frac{B\lambda^{2}}{\lambda^{2} - C} + \frac{D\lambda^{2}}{\lambda^{2} - E}, \qquad (3.25)$$

mit den Variablen A - E als Sellmeier-Koeffizienten (z.B. aus $\operatorname{Ref}^{[162]}$). Sind diese nicht verfügbar, erfolgt die Bestimmung von n auch nach der Cauchy-Formel^[160]

$$n(\lambda) = c_1 + \frac{c_2}{\lambda^2} + \frac{c_3}{\lambda^4}$$
(3.26)

74

deren Koeffizienten ebenfalls nachgeschlagen werden können. Basierend hierauf wird die Gruppengeschwindigkeit $v_{gr}{}^{[158]}$

$$v_{gr} = v_{ph}(\lambda) (1 - \frac{\lambda}{n} \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda})^{-1}$$
(3.27)

ermittelt. Mithilfe von (3.28)

$$\Delta t_{Material}(\lambda) = \sum_{i} \frac{d_i}{v_{gr,Material,i}(\lambda)}$$
(3.28)

werden die Laufzeiten Δt für jedes Material und Schichtdicke d ermittelt. Es erfolgt eine Aufsummierung aller *i* Laufzeiten, die durch die unterschiedlichen Materialien (Lösungsmittel, Küvettenwand, Polarisator, Kerr-Medium) hervorgerufen werden. Die Zeitachse wird nun auf diese Laufzeitunterschiede korrigiert.

Die Zeitnullpunktskorrektur des Weißlichts in Abschnitt 3.24 zeigte, dass die über die Korrektur-Routine berechneten Laufzeitunterschiede sehr gut mit den experimentell bestimmten übereinstimmen. Nach Abzug der berechneten Laufzeiten von den experimentellen Zeiten wiesen die Komponenten an den Rändern des Spektralbereichs keinen merkbaren Unterschied mehr auf.

Auswirkung der Korrekturen

Im Folgenden soll die Auswirkung der oben beschriebenen Korrekturen an einer Messung von Thioxanthon in Acetonitril gezeigt werden (Abb. 3.26). Dargestellt sind die Konturplots und Zeitverläufe (für das Fluoreszenzmaximum) für a) Korrektur auf den Untergrundsbeitrag ohne Einbezug der Photodioden und b) unter Einbezug der Dioden. Das Anregungslicht zeigte an diesem Tag sehr starke Fluktuationen in der Intensität. Dies ist sehr gut sowohl am Konturplot, als auch insbesondere im Zeitverlauf (obere Darstellungen) für die Korrekturen ohne Einbezug der Dioden zu erkennen. Aus diesem Grund eignet sich diese Messung hervorragend zur Demonstration der Intensitätskorrekturen mittels Photodioden. Unter Anwendung der Gleichung (3.23) resultieren aus den "verrauschten" Daten die glatten Zeitverläufe aus der unteren Darstellung. Der größte Einfluss auf die Qualitätsverbesserung wurde durch die Anwendung der Photodioden erzielt. Unter der Voraussetzung, dass Anregung und Gate gut auf die Dioden einjustiert sind, stellt diese Methode also nachweislich eine sehr gute Möglichkeit dar, Intensitätsfluktuationen zu korrigieren.



Abb. 3.26: Einfluss der Korrekturen unter Einbezug der Photodioden. Demonstration an einer Messung von Thioxanthon in Acetonitril. Oben: Korrektur des Untergrundbeitrags ohne Dioden. Unten: Korrektur unter Einbezug der Dioden. Links: Konturdarstellungen, rot bedeutet hohes Signal, grün kein Signal. Rechts: Zeitverlauf des Fluoreszenzmaximums.

3.6 Test-System DPNA/MeCN

Vorwiegend wurden die Justage-Arbeiten mit DPNA in MeCN als Test-System durchgeführt. Die Proben hatten i.d.R. eine optische Dichte von ~ 1,5 OD (1 mm Schichtdicke). Standard-Messeinstellungen hier waren Eintrittsspalt in den Detektor s = 2500 µm, Ausleserate = 33 kHz und Anregungs- bzw. Schalt-Energie von 1 µJ bzw. 11 µJ. Der Detektor wurde immer auf -40° C gekühlt. Zu Justagezwecken wurde die Standard-Software Andor-Solis verwendet, da diese etwas schneller reagiert und damit angenehmer bei der Justage zu verwenden ist. Die Integrationszeit t_{int} wurde dabei auf 0,3 s gesetzt. Längere Zeiten haben eine zu große Verzögerung zwischen Justage und Bildschirmausgabe aufgewiesen, wohingegen kürzere Zeiten zu großem Rauschen geführt haben. Unter diesen Einstellungen wies das Maximum der Fluoreszenz i.d.R. 8000 - 10000 Counts (cts) auf. Sind diese Signalhöhen nicht erreicht worden, wurde die Justage des Strahlengangs optimiert. Nach Auslöschung der Fluoreszenz (Kontrast in Abschnitt3.4.2) erfolgte dann der räumliche und zeitliche Überlapp von Fluoreszenz und Schalt-Strahl im Kerr-Medium. Dazu wurde zunächst der Schalt-Strahl "per Auge" in die Mitte der Fluoreszenz verschoben. Als Hilfsmittel dient dabei ein weisses Kärtchen, auf dem der Schalt-Strahl (bzw. durch ihn induzierte Papier-Fluoreszenz) gut als heller Spot und die Probenfluoreszenz als deutlicher Kreis (vgl. dazu Abb. 3.19) sichtbar ist. Bei "vernünftiger" Justage konnte nun durch Abfahren der Verzögerungsstrecke bereits ein deutliches, geschaltetes Signal an einer bestimmten Position beobachtet werden. Für die gleichen Einstellungen sollte sich die Position von Tag zu Tag nur geringfügig ändern, so dass nicht die ganze Schiene abgesucht werden musste. War dennoch kein Signal zu finden, musste der räumliche Überlapp mit einer kleinen Kamera (CMOS Conrad RS-OV7949-1818) überprüft werden. Sofern der räumliche Überlapp nun stimmte, wurden iterativ zeitlicher und räumlicher Überlapp angepasst, bis ein maximales geschaltetes Signal sichtbar war. Der geschaltete Anteil lag für DPNA in MeCN immer verlässlich bei rund ~ 0,5 % des stationären (untergrundkorrigierten) Signals, was ein beobachtetes Signal von 40 - 50 cts bedeutet (bezogen auf eine Integrationszeit von 0,3 s).

Nach Erreichen dieses Wertes wurde für die zeitaufgelösten Messungen auf die hauseigene Software "momo" (Abschnitt 3.7) umgeschaltet. Die auf der Verzögerungsschiene zu verfahrenden Schritte wurden so gewählt, dass zwischen - 0,5 und 2 ps 40 linear verteilte Schritte angefahren wurden. Die t_{int} wurde auf 1 s erhöht. Das Untergrundspektrum wurde zum Zeitpunkt - 5 ps aufgenommen. Analog wurde auch ein Scan mit reinem Lösungsmittel durchgeführt. Es erfolgten die spektrale und Zeitnullpunktskorrektur entsprechend Kap.3.5 und der Konturplot (Abb. 3.27) wurde erstellt. Hier werden die Signalintensitäten farblich in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ und der Verzögerungszeit t_d aufgetragen. Violette Bereiche stellen hohe, blaue niedrige Fluoreszenzintensitäten und weiss den Nulldurchgang dar. Alle weiteren in dieser Arbeit gezeigten Fluoreszenz-Konturdarstellung folgen dieser Farbkodierung.



Abb. 3.27: Konturplot DPNA in MeCN

Das Fluoreszenzmaximum λ_{max} liegt, ähnlich wie in der Literatur^[163,164] berichtet, bei 450 nm. Ein Fit der Daten (siehe Abschnitt4.3) ist mit nur einer Zeitkonstante τ_1 möglich. Diese liegt mit 500 - 600 fs nah an den von Kovalenko et al.^[164] gemessenen 630 fs.

Stimmen alle Werte (Signalhöhen stationär und geschaltet, Kontrast, τ_{fl}) mit den genannten Standardwerten überein und der zeitaufgelöste Scan verläuft problemfrei, wird das System nocheinmal gespült und die Probe gewechselt. Es ist nur noch eine kleine Nachkorrektur der Position des ersten Cassegrains nötig, da bedingt durch unterschiedliche optische Dichten der Fokus geringfügig variieren kann.

3.7 Die Mess-Software "momo"

3.7.1 Anforderungen

Im Rahmen der praktischen Arbeiten am Kerr-Schalter wird eine Software benötigt, die verschiedenen Anforderungen gerecht wird. Wichtig ist eine Software, mit der es möglich ist, alle Hardwarekomponenten (Verzögerungsschiene, Detektor, Protokolldioden) gleichzeitig ansteuern zu können, anstelle der Verwendung von verschiedenen mitgelieferten Programmen. Bei der Aufnahme der zeitaufgelösten Spektren muss die Software dazu in der Lage sein, Detektion und Verzögerung automatisch koordinieren zu können und das unter Vorgaben, die vom Anwender individuell eingegeben werden können. Es werden verschiedene Darstellungsmöglichkeiten benötigt, in Abhängigkeit von der vorliegenden Problemstellung. So ist eine Anzeige in Form eines Graphen nötig, der ein Live-Bild des aktuellen Spektrums zeigt, sowie eine Konturdarstellung der Spektren beim Erstellen von Scans. Zudem soll der Verlauf der Laserintensität während des Scannens visualisiert werden, dies dient der zusätzlichen Überwachung des Experiments im laufenden Betrieb. Treten Probleme oder Fehler während der Anwendung auf, muss es ein Kontrollfenster geben, dass anzeigt, ob Hardware-Fehler vorliegen. Die Software soll natürlich über eine Speicherfunktion verfügen, dabei sollten einzelne Spektren aus dem Live-Modus, der gescannte Messdatensatz und die dazugehörigen Photodiodenverläufe sowie die stationären Spektren für die Korrekturprozedur (Abschnitt 3.5) gespeichert werden können. Alles dies sind Minimal-Anforderungen und die Palette an Funktionen, die zur komfortableren Anwendung beisteuern, lässt sich beliebig erweitern.

3.7.2 Grundbausteine

Programmiert wurde die benötigte Software mit dem Programm LabVIEW2010. LabVIEW, Kurzform für Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench,^[165] ist zeitgleich Entwicklungsumgebung und graphische Programmiersprache (virtual programming language VPL). Die eigens für LabVIEW geschriebene Sprache heisst "G".^[166] LabVIEW wurde 1986^[167] von der Firma National Instruments (NI) entwickelt. Die Software basiert auf dem Grundgedanken von den NI-Gründern Jim Truchard und Jeff Kodosky, eine Software zum Test von Messgeräten zu entwickeln, deren Benutzeroberfläche den externen Geräte optisch gleicht. Die auf dem Computer laufenden Programme, die das Messintrument simulieren, wurden von ihnen "virtuelle Instrumente" (VI) getauft.^[165] Da es sich um eine graphische Sprache handelt, erfolgt die Programmierung eines VI nicht zeilenweise, sondern in Form von Funktionsblöcken in einem Blockdiagramm. Dies ähnelt sehr stark den analogen Konstruktionszeichnungen mit Papier und Bleistift. Diese intuitive Form des Programmierens macht die Anwendung nicht nur ansprechend für gelernte Programmierer, sondern auch für den Wissenschaftler mit geringen Programmierkenntnissen, der eine Software zur Kommunikation mit seinem Equipment benötigt.^[168] LabVIEW hat sich in den letzten Jahren stark verbreitet und eine Entwicklung von messtechnisch orientierter Anwendung zu einer universellen Programmiersprache vollzogen. Es ist mittlerweile kompatibel zu anderen Programmiersprachen, so dass eine Einbindung von anderen, fertigen Softwarepaketen möglich ist. Weitere Vorteile bei der Verwendung von LabVIEW bestehen darin, dass es unabhängig vom Betriebssystem ist, sofern vom Anwender keine Einschränkungen vorgenommen worden sind, dies gilt ebenso für die verwendete Hardware (Computer, Laptop, PDA, ...), auf dem das Programm laufen soll. Es steht eine große Auswahl an Beispiel-VIs zur Verfügung, die Hilfe bei nahezu allen Problemstellungen liefern können. Zudem verfügen mittlerweile die meisten Messgeräte über LabVIEW-Treiber, die entweder mitgeliefert oder beim Hersteller angefragt werden können.^[169]

Die graphische Programmierung mit LabVIEW erfolgt nach dem Datenflussprinzip^[166] (Abb. 3.28). Dies bedeutet, dass die gewünschten Operationen erst durchgeführt werden, wenn alle benötigten Daten zur Verfügung stehen. Wenn keine Datenabhängigkeit vorliegt, erfolgt eine parallele Verarbeitung der verschiedenen Prozesse. Im vorliegenden Beispiel werden die Operationen 1 und 2 parallel ausgeführt, Operation 3 muss warten, bis die ersten beiden Prozesse abgeschlossen sind. Im Anschluss an Operation 3 erfolgt erst die Ausgabe.



Abb. 3.28: Schematische Darstellung des Datenflussprinzip am Beispiel von drei Operationen mit anschliessender Ausgabe.

Bei der Programmierung steht dem Anwender eine umfangreiche Funktionsbibliothek zur Verfügung, aus der die gewünschten Funktionen (z.B. mathematische Operationen) oder Module (z.B. Eingabe oder Ausgabe) simpel per Klick zugefügt werden können, ohne aufwändiges Programmieren in C++ oder ähnlichem. Es wird parallel in zwei Fenstern programmiert, wobei im ersten, dem Frontpanel, die Bedienelemente für die Ein- und Ausgabe positioniert, Kommentare zugefügt und Deko-Elemente eingebaut werden. Es stellt die spätere Benutzeroberfläche im fertigen VI dar. Im (Block-) Diagramm befindet sich der Quellcode. Hier findet die Erfassung von Daten, die Bearbeitung, Verknüpfung von Prozessen, Ansteuerung und Ausgabe statt. Die Bedien- und Anzeigeelemente des Frontpanels sind hier als Terminals verfügbar. Die einzelnen Operationen, die durch das Programm durchgeführt werden sollen, stehen in Form von "Knoten" zur Verfügung. Sie werden untereinander und mit den Terminals über "Drähte" verbunden. Sie sind die Kanäle, die den Datenfluss leiten. Entsprechend des Datenflussprinzips werden Knoten erst ausgeführt, wenn alle verdrahteten Eingänge mit den benötigten Informationen versorgt wurden. Die Ergebnisse werden anschliessend über einen anderen Draht entsprechend weitergeleitet. Insofern keine Abhängigkeit eines Knotens von den Ergebnissen eines anderen besteht, werden sie simultan ausgeführt.

Die Entwicklung der Software folgte sofern möglich dem Prinzip des strukturierten Programmierens, welches auf den drei folgenden Grund-Bausteinen basiert^[166] : die Sequenz, die Fallunterscheidung und die Schleife. Sequenzen sind wichtige Strukturen, wenn sichergestellt werden soll, dass Prozesse in einer bestimmten Reihenfolge ablaufen sollen. Die simple Gleichung $a \cdot b + c$ könnte ohne Sequenz sowohl als $(a \cdot b) + c$, als auch $a \cdot (b+c)$ ablaufen. Die Sequenz lässt sich in zwei Darstellungsformen benutzen. An dieser Stelle sollen beide Darstellungen beschrieben werden, da sie beide verwendet werden. Die erste ist die flache Sequenz, die wie auf einem Filmstreifen alle Operationen nebeneinander zeigt. Daneben gibt es die gestapelte Sequenz, die eine platzsparende Alternative bietet, wenn es sich um viele aufeinanderfolgende Sequenzen handelt. Sie kann als aufeinandergestapelter Papierberg interpretiert werden, bei dem jedes Blatt eine andere Anweisung enthält. Sie hat allerdings den Nachteil, dass nicht der gesamte Code überblickt werden kann, für jede Sequenz muss ein Fenster weitergeblättert werden. Der zweite Grundbaustein, die Schleife, wiederholt eine Operation solange, bis eine Bedingung erfüllt wird. Diese Bedingung kann in Form einer festgelegten Zahl an Durchläufen oder einer bestimmten Dauer erfolgen. Dies wird als For-Schleife bezeichnet. Eine zweite Form stellt die While-Schleife dar. Sie läuft solange, bis ein Signal eingeht, welches die Abbruchbedingung erfüllt. Dies kann z.B. das Betätigen eines Stop-Knopfs durch den User auf dem Panel sein, oder der Abbruch wird durch einen anderen Prozess initiert, der ein entsprechendes Signal sendet. Schließlich als dritte wichtige Grundlage muss noch die Fallunterscheidung ("Case"-Struktur) genannt werden. Sie sorgt dafür, dass abhängig von den eingehenden Daten unterschiedliche Prozesse gestartet werden können. Als einfachste Unterscheidung gilt die Frage nach "ja" ("true") und "nein" ("false"), die Anzahl an zu unterscheidenden Fällen kann vom Programmierer selber festgelegt werden.

3.7.3 Struktur

Der hier vorgestellten Mess-Software liegt die Struktur eines Zustandsautomaten zugrunde (Abb. 3.29). Der Zustandsautomat als Grundstruktur unserer Software wurde noch von G. Ryseck programmiert, basierend auf der Beschreibung aus Ref.^[166]. Er setzt sich in diesem Fall, wie im folgenden beschrieben, aus einem Event-Case und einer Queue-Operation zusammen. Der Event-Case ist ein besonderer Fall der Case-Struktur. Programme haben die Möglichkeit auf jegliches Ereignis, erzeugt durch VIs, LabVIEW selber oder den Anwender zu reagieren. Änderungen von Parametern durch den Anwender werden auch Frontpanel-Aktivität genannt. Während der Programmierung kann über den Event-Case festgelegt werden, auf welches Ereignis und in welcher Art die Anwendung reagieren soll. Die Queue-Operation erzeugt eine Liste mit Elementen, die nacheinander abgearbeitet werden, in der Reihenfolge wie sie auch eingegangen sind. Für den Zustandsautomaten handelt es sich bei diesen Elementen um Zustände (states).



Abb. 3.29: Schematische Darstellung des Zustandsautomaten. Dieser dient als Grundgerüst für die Mess-Software.

Für unsere Software sieht die Grundstruktur wie folgt aus. Bei Start des Programmes wird als erster Zustand die Systeminitialisierung in die Warteschlange ("State-Queue") geschrieben. Es erfolgt eine Abfrage durch eine Case-Struktur (Abb. 3.29, Kasten "State"), welcher der oberste Zustand in der Warteschlange ist. Die Case-Struktur ruft den Case mit der gleichen Bezeichnung auf, zum Start also den Case "System Initialization". Im Rahmen der Initialisierung wird der Befehl gesendet, den Zustand "Idle" ('warten') in die Liste einzureihen. Wurden alle Prozesse des Case durchgeführt, wird das Element "System Initialization" aus der Liste gelöscht. Die Warteschlange erhält das neue Element "Idle". Die Case-Struktur fragt die Liste nun wieder nach dem obersten Element ab. Der Warte-Zustand führt solange wieder zum Warte-Zustand, in dem sonst nichts weiter passiert, bis eine Frontpanel-Aktivität einsetzt. Getriggert durch die Aktion des Anwenders wird der Event-Case aktiv und ruft den zur Anwender-Aktion passenden Case auf. Dieser beinhaltet ein oder mehrere (in festgelegter Reihenfolge) neue Element, die der State-Queue zugefügt werden. Die Case-Struktur wird nun nach der festgelegten Reihenfolge die Zustände abarbeiten und ggf. neue Zustände in die Liste einreihen, sofern der aktuell ausgeführte Zustand dies vorsieht. Drückt der Anwender den Stop-Knopf, wird ein Event-Case aktiviert, dass für den Abbruch und die Löschung der aktuellen State-Queue sorgt und das System in den Warte-Modus versetzt.

3.7.4 Funktionen

Dem Anwender stehen über die Bedienoberfläche (Abb. 3.30) einige Aktionen und Einstellungsmöglichkeiten für Messungen zur Verfügung. Die wichtigsten Programmfunktionen und der Aufbau des Frontpanel sollen im folgenden beschrieben werden. Zunächst ist das Panel in zwei große Bereiche geteilt. Auf der rechten Seite des Panels ist die Control-Box (CB) positioniert.



Abb. 3.30: Frontpanel der Mess-Software "momo". *Links*: Registerkarten für die unterschiedlichen Anwendungen (Live-Modus, Scan und Fehleranzeige). *Rechts*: Control-Box CB für Standard-Einstellungen.

Einstellung globaler Parameter in der Control-Box

In der CB erfolgen die Einstellungen der Messparameter, sie dient der direkten Kommunikation mit dem Detektor und der Verzögerungsschiene. Die Einstellungen, die hier gemacht werden können, gelten für alle Aufnahme-Arten des Programms. Als Aufnahme-Modi stehen der Einzelaufnahme- und Akkumulations-Modus zur Verfügung (E- bzw. A-Modus). Während der E-Modus das Ergebnis einer einzelnen Messung ausgibt, wird im A-Modus eine festgelegte Anzahl an Spektren aufgenommen und die Summe daraus als Ergebnis ausgegeben. Dies ist wichtig bei der Aufnahme von Spektren die Beiträge beinhalten, welche im Verhältnis zur Fluoreszenzbande sehr hoch sind. Bei solchen Banden sind für rauscharme Aufnahmen lange Integrationszeiten t_{int} nötig, was dazu führt, dass die hohen Beiträge den Detektor sättigen können. Dem wird durch Aufsummieren einzelner Spektren vorgebeugt. Ein weiterer Vorteil gegenüber hohen t_{int} liegt darin, da es sich um einzelne Aufnahmen handelt, dass das Programm dazu in der Lage ist, zwischen den Akquisitionen Befehle anzunehmen. Während einer Aufnahme ist das Programm nicht dazu in der Lage, es muss bis zum Ende der Akquisition gewartet werden. Durch diese Verzögerung macht dies die Bedienung, z.B. Umschalten zwischen Registerkarten, unkomfortabel. Im Falle hoher Integrationszeiten wird deshalb die Verwendung des A-Modus empfohlen. Die Anzahl der Spektren die im A-Modus aufgenommen werden, lässt sich im Feld "#Accumulations" festlegen. Eine virtuelle LED ("Acquiring") zeigt an, ob gerade ein Spektrum aufgenommen wird. Darunter können die Integrationszeit für ein Spektrum

und die Größe des Eingangsschlitzes bestimmt werden, daneben befinden sich (graue) Anzeigen, wie die aktuelle Einstellung aussieht. Weitere Einstellmöglichkeiten sind der Shutter-Modus (Eingang zum Detektor offen/geschlossen), und die Zentralwellenlänge der Messung.

Das untere Drittel der CB ist reserviert für die Ansteuerung der Verzögerungsstrecke. Es lassen sich die Verfahrgeschwindigkeit und die gewünschte Zielposition eingeben. Die Angabe der Position erfolgt in relativen Werten, ausgehend von der aktuellen Home-Position. Höhere Werte verkürzen die Verzögerungsstrecke, niedrigere Werte verlängern sie. Während die Schiene in Bewegung ist, leuchtet eine Signal-LED ("Moving?") unterhalb des Messfensters auf. Es gibt drei zusätzliche Buttons zur Ansteuerung. Mit *Go Home* fährt die Schiene von jeder Position aus direkt zurück zur Position 0. Wo 0 liegt, wird über *Define Home* definiert, die aktuelle Position wird mit diesem Button auf 0 gesetzt und als "Home"-Position gespeichert. Solange vom Anwender keine Position festgelegt wird, ist der Default-Wert die Mitte der Schiene. Die Mitte kann, wenn sie nicht mehr Home ist, wieder mit dem Button *Find Reference* angefahren werden. Die Ansteuerung der Hardware erfolgt dabei über Treiber, die von den Herstellern in Form von subVIs (Unterprogramme) zur Verfügung gestellt werden. Sie werden als Knoten mit ins Blockdiagramm eingefügt und die benötigten Anschlüsse entsprechend verdrahtet.

Das Live-Bild

Linksseitig im Panel befindet sich ein Register mit drei Registerkarten 'Spectrum', 'Scan' und 'Config'. Die dritte Registerkarte findet sich 'Config' wird hier nicht ausführlich behandelt. Sie beinhaltet lediglich die Fehlerausgaben der Hardware und Anzeige grundlegender Parameter wie Anzahl der Pixel, eingestelltes Gitter, usw. 'Spectrum' ist das Hauptarbeitsfenster, wenn kein Scan vorgenommen wird. Der größte Platz wird durch einen xy-Graphen (Abb. 3.30) eingenommen, der der Visualisierung des Spektrums dient. Hier kann zwischen zwei Aufnahme-Arten gewählt werden, dem Live-Modus (Button *Live*) und der Aufnahme eines einzelnen Spektrums (Button *Single Spectrum*).



Abb. 3.31: Schematische Darstellung des Datenflusses der verschiedenen Aufnahme-Modi. Wird *Live* gewählt, unterscheidet das Programm im nächsten Schritt, in welchem Akquisi-

tionsmodus (E- oder A-Modus, eingestellt in der CB) sich das Programm befindet (Abb. 3.31). Für eine Live-Ansicht des Spektrums, bei dem das Spektrum dauerhaft (entsprechend der eingestellten Integrationszeit t_{int}) aktualisiert wird, muss sich das Programm im E-Modus befinden. In beiden Modi wird in die Queue des Blockdiagramms der Zustand "Live" eingereiht und in der Case-Struktur aufgerufen. Im E-Modus wird nach der Ausgabe des Spektrums erneut der Wert "Live" in die Queue geschrieben, während im A-Modus das Programm nach der durchgeführten Operation in den Wartezustand übergeht. Die Kombination aus Live und und A-Modus, mit dem Wert "1" als Anzahl der akkumulierten Spektren (Feld "#Accumulations" in der CB), erfüllt im Prinzip eine ähnliche Funktion wie Single Spectrum, und zwar die Ausgabe eines einzelnen Spektrums ohne ständige Aktualisierung. Der Vorteil am zusätzlichen Button Single Spectrum liegt darin, dass der Anwender nicht erst zwischen den Aufnahme-Modi wechseln muss, wenn er sich in der Live-Ansicht befindet und sich ein aktuelles Standbild des Spektrum genauer ansehen möchte. Ebenso schnell wird die Live-Ansicht wieder per Live gestartet. Diese Ansicht ist eine unverzichtbare Funktion und wird benötigt damit sofortige Anderungen im Spektrum, beispielsweise bei der Justage oder der Suche nach dem zeitlichen Überlapp, erkannt werden können. Mit dem Beginn jeder Aufnahme, unabhängig vom Modus indem sich das Programm befindet, erhalten die Dioden das Signal ebenfalls mit der Messung zu starten. Sie stoppen zeitgleich mit Beendigung der Spektrenakquisition.

Zusatzfunktionen zum Live-Bild

Neben den Hauptaufnahmearten gibt es noch drei nützliche Funktionen in dieser Registerkarte: die Schalter Snapshot, Subtract und Balance. Snapshot funktioniert wie Single Spectrum, er sorgt allerdings dafür, dass ein Spektrum aufgenommen wird, welches als Standbild zusätzlich zum Live-Bild geplottet wird. Es dient als gute Orientierungshilfe, da direkt erkannt wird, ob sich das Spektrum während der Justage oder im Laufe der Zeit verändert, z.B. durch lange Bestrahlung der Probe. Diese Funktion wird am häufigsten bei der Optimierung des räumlichen sowie zeitlichen Überlapps verwendet. Das Standbild kann über Deaktivierung des Schalters wieder ausgeblendet werden. Ein erneutes Betätigen blendet ein neues, aktuelles Bild ein. Subtract stellt eine weitere Hilfe bei der Justage dar, seine Funktion steht aber nur zur Verfügung, wenn ein Snapshot aufgenommen wurde. Durch Aktivieren des Schalters wird das Standbild als Offset vom Live-Bild abgezogen. Gibt es keine zeitlichen Veränderungen des Spektrums, wird im Graphen eine Null-Linie angezeigt. Anderungen in der Intensität zeigen sich als Abweichungen von der Null-Linie. Auf diese Weise lassen sich kleine Veränderungen der Intensität bei der Optimierung des Uberlapps sehr gut beobachten. Deaktivierung von Subtract und Snapshot führt wieder zur Anzeige des standardmäßigen Live-Bildes. Der dritte Schalter, Balance, ist mit der

Ausgabe der Photodioden verknüpft. Wird er betätigt, wird das Live-Bild mit dem Wert verrechnet, der von der Referenzdiode im Anregungsstrahlengang geliefert wird. Diese Funktion ist nur interessant bei starken Intensitätsschwankungen der Anregung und ein damit einhergehendes sehr unruhiges Live-Bild. Die Werte, die von den Dioden ausgelesen werden, haben eine Anzeige auf der linken Seite des Graphen, direkt oberhalb den verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten des Plots. Sie dienen als Indikator, ob die Dioden richtig angeschlossen sind und sind hilfreich bei der Justage der beiden Strahlen auf die Photodioden.

Scan - Funktionen

Im Folgenden sollen nun die Funktionen der Registerkarte 'Scan' behandelt werden. Im Unterregister 'Setup/Stat Scan' wird definiert, welche Strecke die Verzögerungsschiene während eines Scans abfahren soll. Dazu wird angegeben, in welchem Zeitraum wie viele Schritte mit linearem Abstand auf einer linearen Skala angefahren werden sollen. Ebenso für den Bereich, in dem Schritte linear auf einer logarithmischen Skala verfahren werden sollen. Sollen keine Schritte auf der logarithmischen Skala verfahren werden, werden die dafür vorgesehenen Angaben auf 0 gesetzt. Als Start wird die Position auf der Delay (relativ von 0 gesehen) angegeben, wo der Scan anfangen soll. Da für die Korrekturen eine Untergundsmessung vor jedem Scan benötigt wird, wird eine Position Backgroundposition angefahren, die zeitlich vor dem eigentlichen Scan liegt. Die Angabe der Position wird in ps angegeben - als Default-Wert wird der Zeitpunkt 10 ps vor dem Scan angefahren, dies kann aber vom Anwender geändert werden. Die Vorgehensweise die Scan-Position als räumliche (Angabe in "Steps", 1 Step $= 1 \ \mu m$ auf der Verzögerungsschiene) und die Untergrundsmessing $(t = -\infty)$ als zeitliche Position anzugeben hat sich deshalb bewährt, weil bei der Justage mit den Angaben in "Steps" gearbeitet wird und deshalb nach der Zeitnullpunktsuche diese Werte vorliegen. Für die Messung bei $t = -\infty$ ist aber nicht die exakte Position auf der Schiene wichtig, so dass der Anwender nur den relativen Zeitpunkt angeben muss. Die Umrechnung auf die räumliche Position erfolgt progammintern. Der Button Generate erzeugt aus den gemachten Angaben eine Liste mit den Zeiten und speichert diese. Sie wird zur Kontrolle graphisch in Abhängigkeit von der Delay-Position als auch von der Verzögerungszeit (in ps) angezeigt. Bei der Änderung von Parametern bleibt die alte Liste noch aktuell, bis erneut Generate gedrückt wurde. Ein Drop-Down Menu ermöglicht es vorgefertigte Standardparameter für häufig gemachte Messungen einzulesen, so dass der Anwender diese nicht immer von Hand eingeben muss. Diese Liste ist über das Blockdiagramm beliebig erweiterbar.

Kontur-Darstellung "on the run"

Das Unterregister 'Contour' bietet die Möglichkeit "on the run" den Scan über einen Konturplot zu verfolgen. Dargestellt werden die Spektren in Abhängigkeit von Messpunkt und Pixel. Es sei explizit darauf hingewiesen, dass es sich hier nicht um die Verzögerungszeit und die Wellenlängen handelt. Der Farbcode für die Intensität lässt sich variabel einstellen. Über Scan Number wird definiert, ob die Anzeige eines einzelnen Scans (entsprechende Scan Nummer wird eingegeben, beginnend bei 0) oder alle Scans hintereinander gereiht (Wert=-1) erfolgt. Durch Aktivierung des Schalters Subtract 1st line wird von allen Spektren in der Graphik das erste angezeigte Spektrum als Untergrund abgezogen. So kann schon während des Scans eine erste Abschätzung erfolgen, ob der Scan gelungen und ein geschaltetes Signal zu erkennen ist. Insofern bei den Einstellungsmöglichkeiten für den Graphen die Pixel-Achse festgesetzt wurde ("Schloss offen"), lässt sich die Achse manuell per Doppelklick auf das untere bzw. obere Ende der Achse verändern und so in die Bande hinein "zoomen" oder das gesamte Spektrum betrachten. Für jedes Spektrum zum jeweiligen Messzeitpunkt wird über den in der Graphik eingestellten Pixel-Bereich integriert und die erhaltenen Integrale als Funktion des Messzeitpunkts im Unterregister 'ROI' (region of interest) dargestellt. Die ROI aktualisiert sich, sobald eine Veränderung welcher Art auch immer an der Konturdarstellung vorgenommen wird. Die ROI-Funktion ist z.B. dann nützlich, wenn über den Raman-Peak oder gestreutes Anregungslicht die IRF abgeschätzt werden soll. Die Daten aus dem Graphen lassen sich per Rechtsklick in der Zwischenablage speichern, so dass in Origin dann ein Gauß-Fit (oder eine andere passende Funktion) daran gefittet werden kann. Im Unterregister 'PD' werden die Werte der Photodioden graphisch als Funktion des Messzeitpunktes ausgegeben.



Abb. 3.32: Registerkarte 'Scan', Unterregister 'Single Spectra'.

Aufnahme einzelner Spektren

Das Unterregister 'Single Spectra' (Abb. 3.32) bietet die Möglichkeit, diverse unterschiedliche Spektren aufzunehmen und zu speichern. In einem Auswahlmenu wird festgelegt, unter welcher Bezeichnung ein Spektrum zwischengespeichert werden soll. Die Aufnahme erfolgt über Gol. Erneutes Drücken überschreibt das alte Spektrum mit der selben Bezeichnung. Die Bezeichnungen im Auswahlmenu sind zwar nicht bindend, da der Experimentator noch selbst die entsprechenden Strahlengänge blocken muss, aber eine falsche Verwendung des Speicherplatzes kann bei Auswertungen zu Problemen führen. Bei der Auswertung ist dann darauf zu achten, dass in der Routine angepasst wird, auf welche Speicherposition zugegriffen wird. Relevant für die Korrekturen eines Scans sind die Positionen closed only (Aufnahme des durchleckenden Untergrunds bei geschlossenen Polarisatoren, $=B_p(\lambda)$ bei den Korrekturen in Abschnitt3.5) und gate only (Spektrum der dritten Harmonischen, während die Anregung geblockt ist, $=B_g(\lambda)$). Parallel wird immer die entsprechende Ausgabe der Photodiode in einem separaten Array mitgeschrieben.



Abb. 3.33: Ablauf des Befehls Scan.

Globale Scan - Parameter

Neben den Unterregistern verfügt 'Scan' über einen allgemeinen Anwendungsbereich, der sichtbar ist unabhängig davon in welchem Unterregister sich der Anwender befindet. Bevor der Scan gestartet wird, muss der Anwender hier den Speicherpfad und den Dateinamen angeben. Über den Button Scan wird der Scan entsprechend den Parametern in 'Setup/ Stat Scan' und der CB gestartet. Stop bricht ihn ab, New Setup löscht alle Werte aus dem Zwischenspeicher und setzt sie auf 0. Im folgenden soll kurz der Ablauf eines gestarteten Scans (Abb. 3.33) beschrieben werden. Wurde die Messung gestartet, liest das Programm das erste Element im Array der erzeugten Zeiten $(t_{-\infty})$ aus und gibt den Wert an die Delay weiter, welche diese Position nun anfährt. Die erste Zeit wird dabei gelöscht und die zweite rutscht in Position 1. Es wird ein erstes Spektrum aufgenommen und geplottet. Das Spektrum wird als neue Zeile in einer Matrix gespeichert, die am Ende der Messung aus allen Spektren, sortiert nach dem Messzeitpunkt, besteht. Die Diodenwerte werden parallel in ein Array an die entsprechende Position geschrieben. Der Zwischenspeicher aller Daten erfolgt in einer Clustervariablen. Diese hat die Funktion, Elemente von verschiedenen Datentypen an einem gemeinsamen Ort zu bündeln. Die Delay fährt wieder zum (neuen) ersten Eintrag im Zeiten-Array (t_1) , ein Spektrum wird aufgenommen, usw., bis das Array keine Elemente mehr enthält und der Scan somit vollständig ist. Der gesamte Datensatz wird als externe Datei gespeichert. Im Anschluss wird automatisch ein neues Array mit Zeiten erstellt und der Ablauf beginnt von neuem.

Nach jedem vollständigen Scan wird der gesamte Datensatz (mit allen Scans) in einer neuen Datei gespeichert. Die Dateien erhalten durchgehend eine Nummerierung als Zusatz an den Dateinamen. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass bei einem Ausfall des Computers die Daten nicht verloren gehen.

Das Speicher - Format

Gespeichert wird im HDF5^[170,171] (hierarchical data format) Format, welches explizit auf das Speichern großer und komplexer Datenmengen ausgelegt ist. Der Speichervorgang erfolgt entweder automatisch während des Scannens, oder auch manuell durch den Anwender initiiert. Die erstellte HDF-Datei weist eine Ordner-ähnliche Struktur auf. Die Ordner, die in diesem Fall als Gruppen bezeichnet werden, enthalten eine Reihe an Unterordnern, die einem bestimmten Datensatz eines beliebigen Datentyps zugeordnet sind. Unsere Software erstellt Dateien, die nur eine Gruppe beinhaltet. Diese besteht aus Unterordnern, die folgende Datensätze beinhalten: Wellenlängenskala, Verzögerungszeit in ps und μ m, gescannte Spektren, dem Scan zugehörige Diodenwerte, Scandauer, Temperatur des Detektors während des Scans, einzeln aufgenommene Spektren und die dazugehörigen Diodenwerte. Die Struktur ist wichtig, da die Auswerte-Routinen genau darauf ausgelegt sind, weshalb bei der Akquisition der einzelnen Spektren darauf sorgfältig darauf geachtet werden muss, das richtige Spektrum im Auswahlmenu (Register 'Scan', Unterregister 'Single Spectra') zu markieren.

3.7.5 Zukunft

Natürlich ist die Struktur der HDF-Datei über das Blockdiagramm beliebig erweiterbar. Für die Zukunft ist geplant, auch eine Gruppe für die Mess-Parameter (z.B. t_{int}) hinzuzufügen. Dies beinhaltet auch neue Eingabefenster, in die der Anwender aktuelle Energie-Werte der Teilstrahlen eingeben kann, ebenso wie Anregungswellenlänge, Molekül, Lösungsmittel, und so weiter. Auch die Möglichkeit ein einzelnes Spektrum im Live-Modus per Button als ASCII-Datei zu speichern soll ergänzt werden.

Bisher wurde zur Abschätzung der IRF ein Scan der Raman-Bande oder des gestreuten Anregungslichtes verfahren. Die ROI die dabei erstellt wird wurde per Rechtsklick in die Zwischenablage kopiert und über Origin ausgewertet. Zur schnelleren Auswertung soll es zukünftig möglich sein per Knopfdruck programmintern eine Gauß-Funktion in die Kurve zu fitten und sich direkt die FWHM anzeigen zu lassen. Natürlich sollen sich auch diese Ergebnisse speichern lassen.

Weiterhin soll noch eine Ansteuerung und Visualisierung der Photodioden ohne gleichzeitige Ansteuerung des Detektors implementiert werden. Dies erfolgt derzeit noch über ein separates Programm vom Hersteller, welches nun noch in die Mess-Software integriert werden soll.

Zuletzt sollte noch über den Einbau von Shuttern nachgedacht werden, die bei der Aufnahme der Einzelspektren automatisch einzelne Strahlengänge blocken. Dies soll sicher stellen, dass es bei der Aufnahme der Einzelspektren zu keinen Verwechselungen der Speicherplätze durch den Experimentator kommt und so mögliche Komplikationen bei der Auswertung verhindern.

4 Material und weitere Methoden

4.1 Chemikalien

Zur Erstellung dieser Arbeit wurde mit folgenden Chemikalien gearbeitet:

Thioxanthon TX ($\geq 97\%$, Sigma Aldrich), N,N-Dimethyl-4-nitroanilin DPNA ($\geq 98\%$, Tokyo Chemical Industry Co.), Cyclohexan CX ($\geq 99,5\%$, VWR Chemicals), Acetonitril MeCN ($\geq 99,9\%$, VWR Chemicals)

2,6-Pyridinedicarboxylic Acid *Dipicolinsäure*, *DPA* (\geq 99,99% Fluka Analytical); Thymidin dT (\geq 99%, Sigma Aldrich); H₂O (\geq 99%, VWR Chemicals); D₂O (99,9% Sigma Aldrich); Ca(OH)₂ (p. A., AppliChem GmbH)

Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet und die einzelnen Lösungen wie folgt angesetzt. Alle Angaben gelten für Raumtemperatur.

Thioxanthon

Für die Messungen von TX am Kerr-Schalter und an der Femtosekunden - Transienten Absorptions - Anlage, sowohl in MeCN als auch in CX, wurden Proben mit einer optischen Dichte OD von 0,5 - 1 bei einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 370 nm und einer Schichtdicke von 1 mm erstellt. Dies entspricht einer Konzentration von ~ 1 mM. Für die ns-Messungen wurde die Konzentration von TX in CX auf 80 µM eingestellt. Es wurden N₂- und O₂-gesättigte Lösungen hergestellt. Die OD von DPNA in MeCN lag bei 1 (Test-System für TX, siehe Abschnitt3.6).

DPA

Zur Herstellung der CaDPA-Lösung wurden äquimolare Mengen von DPA und Ca(OH)₂ in D₂O (bzw. H₂O für transiente Absorption) gelöst. Durch eine geringe Zugabe der reinen Stoffe wurde der pD- bzw. pH-Wert auf ~ 8 eingestellt. Der pD-Wert für D₂O entspricht dabei dem gemessenen pH-Wert + 0,4.^[172] Die erhaltene OD ($\lambda_{exc} = 266$ nm) für die transienten Absorptionsmessungen lag bei ~3, für Fluoreszenzmessungen immer bei ~ 1. Dies entspricht Konzentrationen von ~ 2-6 mM. Die Bestimmung der OD erfolgte immer in einer Küvette mit einer Schichtdicke von 1 mm. Für die ns-Messungen wurden CaDPA-Proben mit einer Konzentration von ~ 0,2 mM hergestellt (OD = 1 in 1 cm Schichtdicke). Die Lösungen von dT in H₂O lagen ebenfalls im Bereich von 1 OD (Test-System für DPA, hier nicht gezeigt).

Die Proben der zeitaufgelösten Messungen wurden durch ein Kreislaufsystem mit Durchflussküvette gepumpt. Bei den fs-Messungen war die Schichtdicke 1 mm (Fluoreszenz) bzw. 0,5 mm (TA), bei den ns-Messungen 1 cm.

4.2 UV/Vis - Absorption

Stationäre Absorption

Stationäre Messungen der Absorption erfolgten mit einem Einkanal-Absorptionsspektrometer Specord S600 (analytikjena). Für die Messungen wurde eine Standküvette der Firma Hellma Analytics mit einer Schichtdicke von 1 mm verwendet. Vor jeder Messung wurde eine Referenzmessung mit einer baugleichen Küvette und dem reinen Lösungsmittel vorgenommen.

Femtosekunden - Transiente Absorption

Die Femtosekunden-Transienten Absorptionsmessungen (fs-TA) basieren auf dem Anrege-Abfrage-Prinzip ("Pump-Probe").^[11] Sie beginnen damit, dass ein Teil der Probenmoleküle durch einen Anregungsimpuls in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt werden. Ein zweiter Impuls, die Abfrage, wird durch die Probe geleitet. Er ist in Bezug auf die Anregung zeitlich verzögerbar. Beide Impulse sollten schwach genug sein, dass sie keine Multi-Photonen-Prozesse in der Probe induzieren. Aus der Differenz zwischen der absorbierten Lichtmenge durch das angeregte Molekül und das Molekül im Grundzustand lässt sich ein Differenzabsorptionsspektrum ΔA berechnen. Durch Variation der Zeitverzögerung t_d zwischen den beiden Impulsen und Aufnahme eines Absorptionsspektrums zu jedem Verzögerungszeitpunkt kann das zeitaufgelöste Absorptionsspektrum erstellt werden. Im Folgenden soll erläutert werden, wie dieses Prinzip bei uns experimentell realisiert wird.^[79,95,173,174]



Abb. 4.1: Aufbau der transienten Absorption im fs-Bereich.

Die beiden für Anregung und Abfrage benötigten Impulse stammen aus der selben Laserquelle, wie sie für den Kerr-Schalter verwendet wird. Der Ausgangsstrahl (Fundamentale) wird ebenfalls mittels Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt, die jeweils in den Anregungs- bzw. Abfragezweig des Experiments geleitet werden (Abb. 4.1). Auch hier wird zur Anregung die Fundamentale (rot) frequenzverdoppelt bzw. -verdreifacht oder mit einem NOPA (TOPAS) die Fundamentale erst geeignet konvertiert und anschliessend frequenzverdoppelt (blau). Bevor es zur Frequenzvervielfachung der Fundamentalen bzw. des TOPAS-Ausgangslichts kommt, wird die Verzögerungsstrecke durchlaufen, welche für die relative Verzögerung von Anregung und Abfrage notwendig ist. Durch einen Höhenversatz in dieser Strecke kann sie doppelt durchlaufen werden, so dass eine Wegstreckenverlängerung um etwa einen Meter möglich ist, was sich zu einer maximalen Verzögerung von rund 3,3 ns umrechnen lässt. Analog zur fs-Fluoreszenz erfolgt je nach eingestellter Wegstrecke die Abfrage der Absorption zu einem definierten Zeitpunkt nach der Anregung. Nach Durchlaufen dieser Strecke und der Frequenzkonversion wird die Anregung in die Probe fokussiert (f = 200 mm). Die Polarisation der Anregung wird zuvor mittels einer $\lambda/2$ -Platte auf den magischen Winkel (54,7°) im Verhältnis zur Abfrage eingestellt. Dies verhindert störende Beiträge durch zeitabhängige Rotationsdiffusion.^[67] Räumlich trifft der Strahl unter einem kleinen Winkel in der Probe auf die Abfrage, so dass er nach Durchgang der Probe unanbhängig von der Abfrage geblockt werden kann.

Als Abfrage wird ein Superkontinuum (Weißlicht, Darstellung in grün) verwendet. Dies wird dadurch erzeugt, dass der zweite Teilstrahl der Fundamentalen auf eine sich konzentrisch drehende CaF₂-Scheibe (Dicke = 5 mm) fokussiert (f = 150 mm, Position der Linse in Strahlrichtung variabel) wird.^[175–177] Die Rotation der Scheibe schützt vor laserinduzierten Schäden und sorgt für ein regelmäßiges bzw. gleichbleibendes Weißlicht-Signal. Die Intensität des einfallenden Lichtes wird dabei mit einer Kombination aus $^{\lambda}/_2$ -Platte und Polarisator eingestellt^[40], der Bündeldurchmesser wird durch eine Blende vorgegeben. Durch die Kombination aus Intensität und Durchmesser wird ein möglichst stabiles Weißlicht mit einem breiten Spektrum erhalten. Damit die Auswirkungen durch die Dispersion minimiert werden, wird das Material im Strahlengang ab der Weißlichterzeugung so gering wenig möglich gehalten. Die Polarisation der Abfrage wird mittels Drahtgitterpolarisator (PPL04C Moxtek) eingestellt und der Strahl über einen sphärischen Spiegel (f = 200 mm) in die Probe fokussiert. Der nicht-absorbierte Anteil des Lichts wird über zwei Linsen (f = 150 mm, Achromat von LensOptics) in den Spektrographen eingekoppelt. Es wird über ein Gitter in seine spektralen Komponenten aufgespalten, welche von einer Diodenzeile (NMOS linear image sensor) detektiert werden. Das Setup erlaubt breitbandige Messungen im Spektralbereich von ~ 300 - 800 nm. Vor dem Bereich für die Detektion der roten Spektralkomponenten ist noch ein 400 nm Langpass-Filter positioniert, der die zweite Beugungsordnung der kurzwelligen Komponenten blocken soll.

Über das modifizierte Lambert-Beersche Gesetz^[53,61] (4.1)

$$\Delta A(\lambda, t_d) = -\log_{10} \frac{I(\lambda, t_d)}{I_0(\lambda)} = \Delta \varepsilon(\lambda) c^* d$$
(4.1)

lässt sich das Differenzabsorptionssignal ΔA bestimmen. Bei $I_0(\lambda)$ im mittleren Term dieser Gleichung handelt es sich hier um die Menge des Abfragelichts, die von der Probe im Grundzustand transmittiert wird. $I(\lambda, t_d)$ stellt das von der angeregten Probe zu einer Verzögerungszeit t_d transmittierte Abfragelicht dar. Der rechte Term gilt für den Fall, dass nur eine transiente Spezies vorliegt und beinhaltet den molaren Differenzabsorptionskoeffizienten $\Delta \varepsilon(\lambda)$, die Konzentration c^* der angeregten Moleküle und die Schichtdicke d der Probe.

Rauschen in den Messdaten ist zum Großteil Schwankungen des Weißlichts geschuldet, die trotz sorgfältiger Justage nicht zu vermeiden sind. Es werden rauschärmere Daten erhalten, wenn die Detektion beider Signale (mit und ohne Anregung) sehr schnell hintereinander erfolgt. Zu diesem Zweck wird ein Chopper im Anregezweig eingesetzt. Hierbei handelt es sich um schnell rotierende Scheiben mit regelmäßigen Aussparungen in der Fläche. Sie sind mit dem Laser synchronisiert, so dass jeder zweite Anregungsimpuls geblockt wird. $I(\lambda)$ und $I_0(\lambda)$ können auf diese Weise im Abstand von nur 1 ms gemessen werden. Durch den Einsatz von zusätzlichen Choppern im Abfragearm ist es möglich, nur Anregungsstreulicht zu messen und so Streubeiträge $I_{exc}(\lambda)$ in der Messung zu entfernen. In Gl. (4.1) wird dazu entsprechend Gl. (4.2) $I(\lambda)$ durch $I(\lambda)$ - $I_{exc}(\lambda)$ ersetzt.

$$\Delta A(\lambda, t_d) = -\log_{10} \frac{I(\lambda, t_d) - I_{exc}(\lambda, t_d)}{I_0(\lambda)}$$
(4.2)

Nanosekunden - Transiente Absorption

Die Messungen mit der ns-Transienten Absorption^[178,179] (ns-TA) wurden von C. Torres Ziegenbein durchgeführt. Für die Messungen der ns-TA wird ein LKS.60 Spektrometer der Firma Applied Photophysics verwendet. Die Anregung erfolgt mit frequenzverdreifachten Impulsen (355 nm, 7 ns FWHM) aus einem Nd:YAG Laser (Innolas, Spitlight 600, 1 Hz Repetitionsrate). Die Anregungsenergie liegt im Bereich von 2 mJ, der Durchmesser des Strahls beträgt etwa 1 cm. Die Abfrage erfolgt in "Cross Beam" Konfiguration, also im rechten Winkel zur Anregung. Für eine genaue Messung der Absorptionsänderung wird als Quelle des Abfragelichts eine gepulste Xenon-Lampe (L2273, Hamamatsu, 150 W) verwendet, welche hohe Intensitäten liefert. Nach Transmission durch die Probe wird das Abfragelicht über ein Gitterspektrometer (Bandbreite 4,7nm) monochromatisiert. Die Detektion erfolgt mittels Photomultiplier R5108 (Hamamatsu) mit anschliessender Digitalisierung durch ein Oszilloskop (Agilent Infiniium).

4.3 Auswerteverfahren

Alle Auswertungen erfolgen in IDL (Interactive Data Language) von Exelis VIS. Die nötigen Korrekturen der Daten vor einer Auswertung werden durch selbstgeschriebene Routinen durchgeführt. Die Auswertung der vorbereiteten Daten erfolgt dann unter Anwendung des Programmpakets Z20. Dieses Paket wurde am Institut für Biomolekulare Optik der LMU München entwickelt.

Die Messdaten werden über die Globale Analyse mittels multiexponentieller Anpassung ausgewertet.^[180–184] Hierbei wird der korrigierte Datensatz $S(\lambda, t_d)$ durch *n* monoexponentielle Zerfälle charakterisiert. Die 1/e-Zeit (τ_i) der monoexponentiellen Zerfälle beschreibt die zeitliche Komponente der Daten. Zu jedem Zerfall gehören Amplitudenspektren $\Delta A_i(\lambda)$ ("Decay-associated Spectra", DAS). Diese beschreiben die spektralen Komponenten, die an dem Zerfall *i* beteiligt sind.

$$S(\lambda, t_d) = IRF \otimes \sum_{i=1}^n \Delta A_i(\lambda) \cdot exp[-\frac{t_d}{\tau_i}]$$
(4.3)

Gleichung (4.3) gibt an, wie das Signal $S(\lambda, t_d)$ über die DAS $\Delta A_i(\lambda)$ und die zugehörigen Zerfallszeiten τ_i ausgedrückt werden kann.^[185] Der Term $IRF \otimes$ gibt an, dass zusätzlich

eine Faltung der Spektren mit der IRF erfolgt, sodass die Zeitauflösung mit einbezogen wird.

Die DAS werden über eine lineare Regression bestimmt,^[186] die τ_i der monoexponentiellen Zerfälle über einen Levenberg-Marquardt-Algorithmus.^[187] Dies erfolgt im Wechsel, solange bis ein konstantes minimales Abstandsquadrat von den experimentellen Daten zum Fit erhalten wird. Für einen "perfekten" Fit lässt sich eine beliebig hohe Anzahl an $\Delta A_i(\lambda)$ verwenden. Je höher die Anzahl, desto besser werden die Daten beschrieben. Allerdings ist nur eine bestimmte Anzahl physikalisch zu erklären, so dass die Anwendung des Sparsamkeitsprinzips^[182] gilt und zur Beschreibung der Daten so wenig $\Delta A_i(\lambda)$ wie nötig verwendet werden sollten. Bei Problemfällen kann eine Hauptkomponentenanalyse nach Ref.^[188,189] durchgeführt werden, dies war aber im Zuge dieser Arbeit nicht notwendig.

Aus den DAS können nun die SAS ("species associated spectra") bestimmt werden.^[184] SAS stellen die Differenzspektren der Zustände dar, die in Folge der Anregung eines Moleküls transient besetzt werden. Für diese Transformation ist es zunächst unumgänglich ein kinetisches Modell für die Vorgänge zu formulieren. Basierend auf diesem Modell wird eine quadratische Matrix erzeugt, deren Elemente sich aus den elementaren Ratenkonstanten k_i dieses Modells zusammensetzen. Es folgt eine numerische Bestimmung der Eigenwerte und -vektoren der Matrix. Da die Eigenwerte Funktionen der Ratenkonstanten sind, stehen sie auch im Zusammenhang mit den gemessenen Zeitkonstanten τ_i . Aus den Eigenwerten und festgelegten Startbedingungen (z.B. dass sich zum Zeitnullpunkt sämtliche Population in einem bestimmten Zustand befinden) wird nun die Tranformationsmatrix moduliert, mit welcher die DAS in die SAS konvertiert werden.

4.4 Quantenchemische Rechnungen

Thioxanthon

Die quantenchemischen Rechnungen an Thioxanthon wurden von V. Rai-Constapel am Lehrstuhl für Theoretische Chemie und Computerchemie von Prof. Marian durchgeführt.

Die Optimierung des Grundzustandes und angeregter Zustände erfolgte mit dem Programm Turbomol^[190] (DFT und TDDFT, B3-LYP Funktional). Entsprechend Ref.^[191–193] wurde für die Beschreibung der C, H und O-Zentralatome ein TZVP und für S ein TZVPP Basis-Satz verwendet. Die Cyclohexan-Umgebung wurde mittels COSMO^[194,195] (conductor-like screening model) als Kontinuum behandelt ($\varepsilon = 2$).

Die Berechnungen der vertikalen Anregungsenergien, Dipolübergangsmomente und Oszillatorenstärke erfolgten mittels kombinierter DFT/MRCI nach der Methode von Grimme und Waletzke^[196]. Die linear interpolierten Energieprofile (LIP) zwischen den relevanten Minimumsgeometrien wurden mit dem Programm DISTORT erstellt.^[197] Dazu wurde zu jeder Geometrie eine Single Point DFT/MRCI Rechnung durchgeführt, woraus dann die Energieprofile erstellt werden konnten.

Die Berechnung der Ratenkonstanten k_{isc} erfordert zunächst die Bestimmung der Schwingungsmoden. Diese erfolgte über das Programm SNF^[198]. Daraus wurden dann, durch die zeitabhängige Version des Programms VIBES welches in der Gruppe von Prof. Marian entwickelt wurde, die Ratenkonstanten k_{isc} berechnet. Hiermit ist auch die Berechnung temperaturabhängiger Ratenkonstanten möglich.

Weiterhin erfolgte eine Bestimmung der Dichte an Schwingungszuständen des ${}^{1}n\pi^{*}$ - auf der Höhe des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Minimums. Dazu wurde dere zeitunabhängige Teil des VIBES^[197] verwendet. Die δ -Funktion wurde zu diesem Zweck durch eine Stufen-Funktion mit der Breite 2η ersetzt, welche um das ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Minimum zentriert ist. Die Dichte zwischen den Zuständen wurde durch einen analytischen Ausdruck von Haarhoff abgeschätzt^[199]. Dabei wurden nur Schwingungsmoden mit starker Kopplung miteinbezogen. Für die Abschätzung von Temperatureffekten wurde Schwingungsanregung durch mehr als ein Quantum einbezogen. Die erhaltene Zustandsdichte ist stark davon abhängig, wie groß η gewählt wird, wieviele Quanten erlaubt sind und wieviele aktive Moden berücksichtigt werden. Hier erfolgte die Anregung mit 10 Quanten und alle 63 Moden wurden berücksichtigt.

Dipicolinsäure

Die Berechnungen zur Dipicolinsäure wurden von O. Weingart ebenfalls am Lehrstuhl für Theoretische Chemie und Computerchemie durchgeführt und orientieren sich an Studien zum verwandten Molekül Pyridin^[200–202].

Die Geomtrieoptimierung des neutralen CaDPA Monomers, sowohl für Singulett als auch Triplett-Zustände, erfolgten mit dem Programm Gaussian09^[203]. Lösungsmitteleffekte wurden durch das "polarizable continuum model" (PCM) einbezogen^[204]. Die Geometrien angeregter Zustände wurden mittels TD-DFT erhalten. Für Berechnung der Strukturen wird von Ref.^[205] die Verwendung des CAM-B3LYP Funktionals empfohlen, weshalb alle Geometrieoptimierung mit diesem Funktional in Kombination mit einem 6-311++G** Basis-Satz durchgeführt wurden. Die LIPs wurden auf analoge Weise wie beim Thioxanthon erstellt. Spektrale Eigenschaften wurden mit der DFT-MRCI Erweiterung des Programms Turbomole bestimmt (BH-LYP Funktional, TZVP Basis Satz)^[190,196,206]. Bei der Berechnung des Absorptionsspektrums, unter Berücksichtigung der Nullpunkts-Korrekturen und Temperatureffekten, wurden von den berechneten Normalmoden 200 verzerrte Strukturen generiert, wobei eine Temperatur von 300 K angenommen wurde. Verwendet wurde die Local Mode Sampling Routine des Programms Gaussian
09. $^{[203]}$

Die Abschätzung der ISC-Zeitkonstanten erfolgte unter Verwendung des klassischen Limits für FC-Faktoren^[84].

5 TX in aprotischen Lösungsmitteln

5.1 Allgemeines

Als erstes Molekül, welches am Kerr-Schalter untersucht wurde, soll das Thioxanthon (TX) vorgestellt werden. Als aromatisches Carbonyl hat es die Eigenschaft, nach Anregung effizient den Triplettzustand zu bevölkern. Aufgrund dessen kann es ein breites Spektrum an Anwendungen aufweisen, u.a. in der Entwicklung von OLEDs,^[207] als Katalysator bei photoaktivierten Synthesen,^[208] als Photoinitiator bei Polymerisationsreaktionen^[209,210] oder als Teil photolabiler Schutzgruppen (PPG).^[211,212] Der Einsatz von PPGs ist von großer Relevanz bei der Herstellung von DNA-Chips über das photolithographische Verfahren.^[213,214]

In Untersuchungen von Wöll et al. haben sich die o-Nitrobenzol-Gruppe (oNB) und deren Derivate als gute PPGs herausgestellt, besonderes Interesse hat dabei die 2-(2-Nitrophenyl)Propoxycarbonyl-Gruppe (NPPOC) erweckt.^[215] Ein Nachteil in der Verwendung als PPG besteht allerdings in der schlechten Absorption der ersten UV-Bande, so dass zusätzlich ein Triplett-Sensibilisator eingeführt wurde. In weiteren Studien hat sich Thioxanthon (TX) als effektivster Sensibilisator herauskristallisiert.^[216] Es fungiert hier als intramolekulare Antenne.^[217] Dies soll im Folgenden kurz (Abb. 5.1) verdeutlicht werden. Der Prozess beginnt mit der Photoanregung von Thioxanthon und effizienter Bevölkerung des Tripletts, welcher sich ein Triplett-Energietransfer zur NPPOC-Gruppe anschliesst. Es folgt die Abspaltung von CO₂ (β -Elimination) und das geschützte Molekül (in diesem Beispiel Thymidin, dT) wird freigesetzt.^[217]



Abb. 5.1: TX (grün) als Sensibilisator gebunden an eine photolabile Schutzgruppe (NPPOC, blau). Dargestellt ist die photo-induzierte Freisetzung von Thymidin (rot) unter Abspaltung von CO₂ (schwarz). Graphik angelehnt an Ref.^[217]

Im Zuge der Studien zur Funktion als Sensibilisator^[217] hat sich herausgestellt, dass TX gelöst in Methanol (MeOH) ein ungewöhnliches, chimärenhaftes Verhalten aufweist: es kann zeitgleich fluoreszieren und als Triplettenergie-Donor fungieren. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits beim verwandten Xanthon^[78,218] beobachtet. Dieses Verhalten wurde wie folgt gedeutet. Nach der initialen Anregung in den ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustand erfolgt innerhalb von 10 ps die schnelle Einstellung eines Gleichgewichts zwischen einem hellen ${}^{1}\pi\pi^{*}$ - und einem dunklen ${}^{3}n\pi^{*}$ -Zustand (Abb. 5.2). Dies ist möglich, da sich die beiden Zustände in nahezu isoenergetischer Lage befinden. Quantenchemische Rechnungen von Rai-Constapel et al.^[192] unterstützen diese Annahme. Das Gleichgewicht bleibt für 2 ns bestehen, sodass sich die anschliessende IC zwischen ${}^{3}n\pi^{*}$ - und ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Zustand auf einer überraschend langen Zeitskala abspielt. In einer kooperativen Studie, die experimentelle und quantenchemische Arbeiten verbindet, vertiefen T. Villnow^[79] und V. Rai-Constapel^[193] die Untersuchung des Gleichgewichts in protisch polaren Lösungsmitteln (MeOH und 2,2,2-Trifluoroethanol TFE). Sie konnten das vorgeschlagene Ratenschema bestätigen und zusätzlich zeigen, dass es sich bei der IC zwischen den Triplettzuständen um einen aktivierten Prozess handelt.



Abb. 5.2: Ratenschema TX in MeOH, angelehnt an Ref.^[79]

In einer apolaren Lösungsmittelumgebung ergibt sich für TX eine Änderung des Energie-Schemas. Mit sinkender Polarität und Protizität des Lösungsmittels werden $\pi\pi^*$ -Zustände von Carbonyl-Systemen destabilisiert, ihre energetische Lage steigt. Umgekehrt werden Zustände mit $n\pi^*$ -Charakter stabilisiert, sie sinken energetisch also herab.^[219,220] Dies führt im Fall von TX dazu, dass sich beim Wechsel des Lösungsmittels von einem protischpolaren zu einem aprotisch-unpolaren der Energieabstand zwischen ${}^1\pi\pi^*$ - und ${}^3n\pi^*$ -Zustand vergrößert. Im Gegensatz zum protisch-polaren Lösungsmittel kann die Energielücke im aprotisch-unpolaren so groß sein, dass das Gleichgewicht vollkommen auf der Seite des ${}^3n\pi^*$ -Zustandes liegt. Desweiteren kann die adiabatische Energie des ${}^1n\pi^*$ -Zustandes soweit abgesenkt sein, dass sie nun unterhalb des ${}^1\pi\pi^*$ -Zustandes liegt und somit auch für photophysikalische Prozesse zur Verfügung stehen kann.

Eben diese Situation liegt im Falle von Cyclohexan (CX) - einem unpolaren, aprotischen Lösungsmittel - vor und wurde bereits intensiv von Angulo et al.^[221] untersucht. Mit Hilfe transienter Absorptionsdaten und quantenchemischer Rechnungen stellten sie ein Ratenschema auf, bei dem das Molekül ebenfalls zunächst in den ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustand angeregt wird, wobei es sich noch in der Minimumsgeometrie des S_0 Zustands befindet. Dies ist in Abbildung 5.3 (links) dargestellt. Es relaxiert in die Minimumsgeometrie (rechts) des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustands. Von hier aus kann es laut dem Modell von Angulo et al. via IC strahlungslos in den ${}^{1}n\pi^{*}$ - (k_{ic} , orange) oder fluoreszierend (k_{Fl} , grau) zurück in den Grundzustand gelangen. Während der Relaxation zur Minimumsgeometrie des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustandes gibt es eine Kreuzung mit dem ${}^{3}n\pi^{*}$, so dass ISC (k_{isc} , hellblau) möglich sein soll. Der ISC-Prozess weist eine Zeitkonstante von 5,5 ps auf. Dies ist die kürzeste von ihnen experimentell beobachtete Zeitkonstante. Es schließt sich eine IC in den tiefstliegenden Triplett (k_{TT} , violett) an.


Abb. 5.3: Vereinfachtes Ratenschema TX in CX, adaptiert von Ref.^[221]

Im Anschluss an die Studien von T. Villnow^[79] über TX in protisch-polaren Lösungsmitteln wurden von ihm Messungen in verschiedenen aprotischen Lösungsmittel durchgeführt. In dieser Arbeit sollen Ergebnisse zu den Lösungsmittel CX (wegen seines aprotischunpolaren Charakters) und MeCN (als aprotisch-polarer Vertreter) präsentiert werden. Der betrachtete Spektralbereich wurde im Vergleich zu Angulo et al.^[221] ins Ultraviolette ausgedehnt und um zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen am Kerr-Schalter ergänzt. Die überraschendste Beobachtung konnte an CX gemacht werden, da eine zusätzliche, kurze Zeitkonstante auf einer 100 fs Zeitskala entdeckt wurde,^[32] die in der früheren Studie übersehen wurde. Mithilfe neuer quantenchemischer Berechnungen wird diese Zeitkonstante einem Prozess zugeschrieben, der - in Hinblick auf bekannte Ergebnisse in protisch polaren Lösungsmitteln - nicht zu erwarten war. Daraus resultiert eine neue Möglichkeit, über welchen Pfad die Bevölkerung des finalen Triplett-Zustandes stattfindet. Die Resultate aus Messungen und Rechnungen, sowie die Zuordnung der Prozesse sollen die Hauptkomponente dieses Kapitels sein.

Für in MeCN gelöstes Thioxanthon wurde von Angulo et al.^[221] folgendes kinetisches Model vorgeschlagen. Nach Anregung in den ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustand erfolgt ISC ($k_{isc} = 8 \cdot 10^{9} s^{-1}$) in den ${}^{3}n\pi^{*}$ -Zustand. Berücksichtigung einer Rückreaktion verbesserte den Fit nicht und wurde deshalb ausgeschlossen. Von hier aus soll schnelle IC ($k_{TT} > 10^{12} s^{-1}$) in den ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Zustand stattfinden. Da die Summe der Quantenausbeuten (Triplett und Fluoreszenz) kleiner 1 war, wurde ein weiterer Desaktivierungskanal angenommen. Die Rechnungen zeigten, dass es eine konische Durchschneidung der beiden angeregten Singulett-Zustände gibt, sodass eine IC ($k_{SS} = 4 \cdot 10^9 s^{-1}$) zwischen den Zuständen vorgeschlagen wurde. Obwohl die über ihr Model ermittelten Zerfallszeiten mit 83 ps und < 1 ps sehr nah an den von uns ermittelten Werten liegt, verwundert doch die hohe Geschwindigkeitskonstante für die IC zwischen den Triplett-Zuständen, da von der Quantenchemie keine Kreuzung der Zustände vorhergesagt wurde.

T. Villnow hat in seiner Dissertation^[95] versucht die experimentellen Daten wie folgt zu interpretieren. Er ging davon aus, dass die Bevölkerung des ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Zustand vom ${}^{1}\pi\pi^{*}$ über einen $n\pi^{*}$ -Zustand erfolgt, da dieser energetisch geringfügig unterhalb des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ liegt. Dies soll mit der längeren Zerfallszeit geschehen. Als Prozess für die kurze Zerfallszeit schloss er, aufgrund energetischer Betrachtungen, den Übergang in den ${}^{3}n\pi^{*}$ -Zustand und die Gleichgewichtseinstellung mit diesem aus. Stattdessen schlug er als Alternative den IC-Übergang vom initialen angeregten Zustand in den ${}^{1}n\pi^{*}$ -Zustand vor, mit dem ein Gleichgewicht ausgebildet werden soll. Im Anschluss an die IC findet dann ein erlaubter ISC-Übergang in den finalen ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Zustand statt. Die vorliegende Arbeit soll nun, basierend auf Ergebnissen von TX in CX, die Annahmen von T. Villnow untermauern. Dies soll in Abschnitt 5.3 erfolgen.

5.2 Thioxanthon in Cyclohexan

Vor der Präsentation und Diskussion der Ergebnisse soll an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen werden, dass diese auf gleiche oder ähnliche Weise kürzlich publiziert worden sind.^[32]

5.2.1 Stationäre Messungen

Die stationären Fluoreszenzspektren wurden am Kerr-Schalter aufgenommen. Die Polarisatoren befanden sich dazu im offenen Zustand, d.h. in paralleler Stellung. Es wurde der selbe Probenkreislauf wie für die zeitaufgelösten Messungen verwendet. Die Anregung wurde vor der Detektion mit einem Langpassfilter (LP385, Asahi) unterdrückt. Im Gegensatz zur zeitaufgelösten Messung wurde bei der stationären Messung zugunsten einer besseren spektralen Auflösung (2 nm) auf maximales Signal verzichtet und der Eingangsspalt in den Detektor auf 50 µm gesetzt. Die Integrationszeit betrug 5 s. Angeregt wurde nah am Absorptionsmaximum mit $\lambda_{exc} = 370$ nm (740 nm aus TOPAS, frequenzverdoppelt, 1 µJ). Als Gitter wurde eines mit $150\frac{1}{\text{mm}}$ gewählt. Für das Spektrum erfolgte sowohl die Korrektur des Offsets, als auch die Korrektur auf die spektrale Empfindlichkeit des Instruments.



Abb. 5.4: Stationäre UV/Vis Absorption (links) und Fluoreszenz (rechts) von TX in CX in Abhängigkeit von λ (unten) bzw. $\tilde{\nu}$ (oben). Es ist deutlich das spiegelbildliche Verhalten der Spektren sichtbar. Entnommen aus Ref.^[32]

Die niederenergetischste Bande des Absorptionsspektrum (Abb. 5.4, links) hat einen Peak bei ~ 377 nm (~26530 cm⁻¹). Der maximale Absorptionskoeffizient ε_{max} an dieser Stelle liegt bei 7600 M⁻¹cm⁻¹. Die Bande weist eine Schwingungsprogression mit einem Abstand von 1330 cm⁻¹ auf. Diese Schwingungsprogression findet sich dank der relativ hohen spektralen Auflösung auch im stationären Fluoreszenzspektrum (rechts) wieder. Die beiden Spektren zeigen deutliches Bild – Spiegelbild Verhalten.^[222] Das Fluoreszenzmaximum liegt bei ~ 393 nm (~ 25450 cm⁻¹). Daraus resultiert ein Stokes-Shift von ~ 1080 cm⁻¹. Die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{fl} wurde mittels einer Referenzmessung zu $\phi_{fl} = 3 \cdot$ 10^{-5} bestimmt und liegt damit etwa eine Größenordnung unter der in der Literatur^[221] berichteten Ausbeute. Als Referenz diente Coumarin 102 in Methanol (0.95).^[223]

Anhand beider stationärer Spektren wurde auch die 0-0 Übergangsenergie bestimmt. Dazu wurden die Spektren auf ihre Frequenzabhängigkeit (ν bei Absorption bzw. ν^3 bei Fluoreszenz)^[222] korrigiert und normalisiert. Aus der Kreuzung bei 383 nm ergibt sich dann eine 0-0 Energie von 26100 cm⁻¹ (3,24 eV). Desweiteren wurde eine Strickler-Berg-Analyse^[64] (Abschnitt 2.2.1) durchgeführt, aus der eine strahlende Ratenkonstante $k_{rad} = 4, 4 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$ resultiert. Über das Verhaltnis (2.19) lässt sich dann eine mittlere Lebensdauer $\langle \tau_{fl} \rangle^{sb}$ von 0.7 ps bestimmen.

5.2.2 Zeitaufgelöste Messungen

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden am Kerr-Schalter durchgeführt. Insgesamt wurde ein Zeitfenster von 20 ps vermessen. Die Schrittweiten für die Zeitauflösung wurden so festgelegt, dass innerhalb der ersten 3 ps 60 äquidistante und darauf folgend 20 logarithmische Schritte gemacht wurden. Die Anregung wurde wieder mit einem Langpassfilter (LP385, Asahi) unterdrückt. Der Eingangsspalt in den Detektor wurde auf Maximum (2500 µm) gesetzt, alle anderen Einstellungen waren im Vergleich zum stationären Spektrum unverändert. Die Integrationszeit pro Messpunkt betrug 5 s. Insgesamt wurden 20 Scans gemittelt.



Abb. 5.5: Zeitaufgelöste Fluoreszenz von TX/CX. *Links:* Zeitverläufe für 3 Wellenlängen. *Mitte:* Konturdarstellung. *Rechts:* transiente Spektren zu verschiedenen Zeiten. Entnommen aus Ref.^[32]

Die IRF (210 fs, Abb. 5.5 links, blauer Zeitverlauf) wurde anhand des Raman-Signals von Cyclohexan ermittelt. Im Spektralbereich der stationären Fluoreszenz steigt innerhalb der IRF ein Signal an (Verlauf (1)). Zum Zeitpunkt mit der höchsten Amplitude (rechts, unteres Spektrum) ist das transiente Spektrum dem stationären ähnlich. Lediglich der Peak bei 395 nm ist weniger stark ausgeprägt. Dies liegt wohl an der geringeren spektralen Auflösung im zeitaufgelösten Messung, bedingt durch die höhere Breite des Eintrittsspalts in den Detektor. Binnen weniger 100 fs zerfällt die Bande auf nur noch 20 % des Startsignals. Während die spektrale Lage der Bande erhalten bleibt, verschwindet der genannte Peak vollständig. Innerhalb weniger ps ist die Fluoreszenz komplett zerfallen. Dieser zweite Zerfall scheint dabei eine geringere Amplitude als der erste aufzuweisen.

Einen genaueren Einblick in die Zerfallskinetik bietet die Analyse mittels globalem Fit und die hieraus resultierenden Zeitkonstanten τ_i bzw. DAS $\Delta F_i(\lambda)$ (Abb. 5.6, für DAS siehe auch Kap.4.3). Für die Analyse wird die Anzahl kinetischer Komponenten als Vorgabe benötigt.

Hier sollen kurz die Möglichkeiten mit einer, zwei und drei Komponenten verglichen werden. Der Fit mit nur einer kinetischen Komponente (links, (B), rot) bildet die Messdaten nur unzureichend nach. Rein visuell ist bereits eine große Verbesserung zu erkennen, wenn die Analyse mit zwei Komponenten ((A), grün) durchgeführt wird. Für beide Modelle wurde die Summe der Abstandsquadrate (χ^2 -Werte^[224]) bestimmt. Durch Hinzunahme einer zweiten Komponente wird χ^2 im Vergleich zu einer Komponente um 82 % reduziert. Zufügen einer dritten Komponente führt nur zu einer minimalen Verbesserung (Reduktion um 84 % im Vergleich zu einer Komponente). Im Sinne des Sparsamkeitsprinzips^[182] werden für die Analyse deshalb nur zwei Komponenten angenommen. Aus der Analyse werden die Zeitkonstanten $\tau_1 = 0.4^{+0.02}_{-0.06}$ ps bzw. $\tau_2 = 3.2^{+0.48}_{-1.2}$ ps erhalten. Die dazugehörigen DAS zeigen Spektren, die dem stationären Spektrum ähnlich sind. Wie bereits in den transienten Spektren zu sehen, zeigt auch das erste DAS $\Delta F_1(\lambda)$ keinen klaren Peak bei 395 nm. Im $\Delta F_2(\lambda)$ fehlt er gänzlich. Die Amplitude ist hier - ebenfalls wie bei den transienten Spektren - auf etwa 1/5 der Amplitude des ersten DAS gesunken. Die beiden DAS sehen sich, mit Ausnahme dieses Peaks, sehr ähnlich. Dies lässt darauf schliessen, dass es sich hier um eine Form verzögerter Fluoreszenz handeln könnte. Für einen verlässlicheren Vergleich der Intensitäten, der von der Bandenform unabhängig ist, werden die (normalisierten) Bandenintegrale I berechnet.^[222] Daraus werden die Werte $I_1 = 0.8$ und $I_2 = 0.2$ für $\Delta F_1(\lambda)$ bzw. $\Delta F_2(\lambda)$ erhalten. Nach (5.1)

$$<\tau_{fl}>=I_1\tau_1+I_2\tau_2$$
 (5.1)

lässt sich nun eine mittlere Fluoreszenzlebendsdauer $\langle \tau_{fl} \rangle \approx 1$ ps abschätzen. Dies passt sehr gut zu $\langle \tau_{fl} \rangle^{sb}$ aus der Strickler-Berg-Analyse.



Abb. 5.6: DAS basierend auf Kerr-Schalter Messung in Abb. 5.5. Es werden zwei Zerfallszeiten $\tau_1 = 0.4$ ps und $\tau_1 = 3.2$ ps erhalten. Entnommen aus Ref.^[32]

Mittels transienter Absorption (Abschn. 4.2) wurden auch die weiteren Zustände untersucht, die nach Zerfall des primär angeregten Zustandes besetzt werden. Die Messungen wurden von T. Villnow durchgeführt. Wie bei den Fluoreszenzmessungen erfolgte die Anregung für die fs-TA Messungen mit $\lambda_{exc} = 370$ nm (1µJ, 160µm). Die Abfrage erfolgte mit einem in CaF₂ erzeugten Weißlicht (40 µm) und die relative Polarisation der beiden Strahlen stand zueinander im magischen Winkel. Die IRF (FWHM) des Systems lag bei 160 fs. Pro Scan erfolgten zwischen -2 und 1 ps 75 äquidistante Schritte, danach folgten bis 3,3 ns 89 logarithmische Schritte. Insgesamt wurden 4 Scans gemittelt.

Die Messung (Abb. 5.7, Konturdarstellung) weist zum Zeitnullpunkt in der Region um 700 nm eine starke Absorption durch angeregte Zustände (ESA, excited state absorption) auf, welche eine Struktur aufweist, die auf Schwingungsprogression schliessen lässt. Die ESA wird zu kürzeren Wellenlängen flacher und zeigt ab etwa 400 nm negatives Signal. Unter Zuhilfenahme der stationären Spektren (Abb. 5.4) wird dieses negative Signal der stimulierten Emission (SE), welche ihr Maximum bei 393 nm hat, und dem Grundzustandsausbleichen (GSB), mit einem Maximum bei 377 nm, zugeschrieben. Die beiden Beiträge überlagern sich und ergeben so das breite negative Signal. Der SE- sowie ESA-Beitrag bei 700 nm zerfallen schnell innerhalb weniger 100 fs (Zeitverläufe (1) und (3)), das dabei entstehende Spektrum weist nur noch flache ESA auf. Ausnahme bildet der GSB und eine neue, starke Bande bei 650 nm, welche innerhalb von 10 ps anwächst (Zeitverlauf (2)). Es scheint allerdings, dass die ESA zwischen dem Zerfall bei 700 nm und dem Entstehen der neuen Bande bei 650 nm eine "Lücke" aufweist (sichtbar neben der Markierung (2) in Abb. 5.4). Parallel zu dem Anstieg entsteht eine schwache Bande im UV bei 330 nm. Die darauf folgenden Spektren bleiben bis zur maximalen Verzögerungszeit von 3,3 ns unverändert. Messungen aus der ns-TA (durchgeführt von C. Torres) zeigen ein Spektrum (Abb. 5.7, rechts, rotes Spektrum), das sehr gut mit den späten Spektren der fs-TA überlagert. In sauerstoffbefreiter Lösung (N₂-gesättigt) wird ein Zerfall $\tau_3 = 64 \,\mu\text{s}$ beobachtet. Anwesenheit von Sauerstoff führt zu einer verringerten Lebensdauer von 1 µs, von der auch schon in der Literatur^[225] berichtet wurde. Aus Literaturspektren^[225,226] ist bekannt, dass es sich hierbei um den untersten Triplettzustand mit ${}^3\pi\pi^*$ -Charakter handelt. Die Experimente zeigen, dass die Prozesse, die zur Bevölkerung des Tripletts führen, innerhalb von 10 ps abgeschlossen sind.



Abb. 5.7: Transiente Absorption von TX in CX, durchgeführt von T. Villnow. Links: Zeitverläufe für verschiedene Wellenlängen. Die Verzögerungszeit t_d ist bis 1 ps linear, danach logarithmisch aufgetragen. Mitte: Konturdarstellung der Absorptionsänderung in Abhängigkeit von λ und t_d . Rot bedeutet hohe, blau negative Absorption. Rechts: transiente Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten. Das Offsetspektrum (Spektrum zu sehr später Zeit) wurde zum Vergleich mit dem invertierten stationären Absorptionsspektrum (blau) sowie dem Spektrum aus der ns-Absorption (rot, aufgenommen von C. Torres) überlagert. Entnommen aus Ref.^[32]

Wie für die zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung wurde eine Analyse der Kinetik mittels globalem Fit durchgeführt. Auch hier sind für eine gute Beschreibung der Messdaten nur zwei kinetische Komponenten nötig, zusätzlich wird allerdings noch das Offsetspektrum in die weiteren Betrachtungen mit einbezogen. Es stellt das Spektrum dar, das bei einer "unendlichen" Verzögerungszeit noch bestehen bleibt. Bei der Fluoreszenz war keine Diskussion eines Offsetspektrums notwendig, da dort kein Offset stehen geblieben ist. Aus dem Fit werden die beiden Zeitkonstanten $\tau_1 = 0.36 \pm 0.05$ ps und $\tau_2 = 3.6 \pm 0.36$ ps bestimmt. Diese passen sehr gut zu den aus der Fluoreszenz erhaltenen $\tau_{1,2}$, zudem spiegeln die spektralen Signaturen der dazugehörigen DAS $\Delta A_{1,2,\infty}(\lambda)$ (Abb. 5.8, links) das oben beschriebene Verhalten sehr gut wieder. $\Delta A_1(\lambda)$ zeigt einen Beitrag bei 700 nm, der den schnellen Zerfall der ESA Bande beschreibt, wie er schon im Zeitverlauf (3) (Abb. 5.7) zu vermuten war. Im Bereich von 390 bis 500 nm findet sich ein negatives Signal, dass der SE zugeordnet werden kann. Sowohl die spektrale Lage als auch die Zerfallszeit stimmen mit den Ergebnissen der zeitaufgelösten Fluoreszenz überein. $\Delta A_2(\lambda)$ weist noch zwei weitere negative Banden auf, eine schwache bei 320 nm und eine starke bei 650 nm. Beide finden sich in invertierter Form auch im Offsetspektrum $\Delta A_{\infty}(\lambda)$ wieder. Desweiteren treten noch zwei positive Signale um 360 und 720 nm in $\Delta A_2(\lambda)$ auf. Diese gehören zu dem Zerfall, der mit dem Anstieg des finalen ${}^3\pi\pi^*$ -Zustandes einhergeht. Wie $\Delta A_1(\lambda)$ zeigt auch $\Delta A_2(\lambda)$, wenn auch schwacher, einen negativen Beitrag durch die SE. $\Delta A_{\infty}(\lambda)$ ist identisch mit den Spektren zu späten Verzögerungszeiten, welche bereits dem ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand zugeordnet wurden.

Anhand des Offsetspektrums $\Delta A_{\infty}(\lambda)$ und dem Vergleich mit einer Messung einer Referenzsubstanz^[79] wird die Triplettquantenausbeute zu $\phi_{isc} = 0.95 \pm 0.05$ bestimmt. Dieser Wert ist etwas größer als in der Literatur^[227] berichtet (0,85), wo die Bestimmung mittels Thermal Lens Spectroscopy erfolgte. Allerdings wird die Analyse der SAS (Abb. 5.8, rechts) zeigen, dass der Wert nahe 1 realistischer ist.

Für die Modellierung der SAS (siehe Abschn. 4.3) wurden zwei verschiedene kinetische Modelle angenommen, eines mit konsekutiver Kinetik (a) und eines, das ein Gleichgewicht beinhaltet (b). Für beide Rechnungen wurden die gleichen Mess-Werte, d.h. Zeitkonstanten und DAS, als Eingabe verwendet. Als Startbedingung wurde festgelegt, dass sich zum Zeitnullpunkt die gesamte Population im ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustand befindet.



Abb. 5.8: Aus Abb. 5.7 erhaltene DAS (links) und SAS (rechts). Es wurde für die Berechnung der SAS zwei Modelle verwendet. Für Spezies II resultieren daraus zwei unterschiedliche Spektren, (a) konsekutive Kinetik (gestrichelt) und (b) Gleichgewicht (durchgezogen). Entnommen aus Ref.^[32]

Bei der konsekutiven Kinetik des Falles (a) werden nacheinander ablaufende Prozesse

$$I \xrightarrow{k_1} II \xrightarrow{k_2} III \tag{5.2}$$

angenommen. Die Spezies I, II, III sind über einfache Kinetiken mit den Ratenkonstanten k_i verknüpft, welche sich über

$$\tau_1 = \frac{1}{k_1}$$

$$\tau_2 = \frac{1}{k_2}$$

$$(5.3)$$

bestimmen lassen. Im Modell (b) hingegen wird der erste Prozess als reversibel angenommen, so dass die zusätzliche Ratenkonstante k_{-1} entsprechend (5.4) mit berücksichtigt werden muss.

$$I \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\longrightarrow}} II \xrightarrow{k_2} III \tag{5.4}$$

Der Zusammenhang zwischen den τ_i und k_i verkompliziert sich damit zu

$$\tau_1 = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$

$$\tau_2 = \frac{1}{(1 + \frac{k_{-1}}{k_1})k_2}.$$
(5.5)

Das Verhältnis $\frac{k_{-1}}{k_1}$ wurde dem Amplituden-Verhältnis $\frac{I_2}{I_1} = 0,25$ aus den Kerr-Schalter-Messungen gleichgesetzt. Die Gleichungen sind gültig, wenn die Zeitkonstanten weit auseinander liegen. Im vorliegenden Fall kann mit ihnen gearbeitet werden, da die Zeitkonstanten etwa eine Größenordnung auseinander liegen.

Welches der beiden Modelle verwendet wird, hat keinen Einfluss auf die Form der Spektren für Spezies I und III (Abb. 5.7, links), sie sind für beide Modelle jeweils identisch. Das Spektrum der ersten Spezies wird auch erhalten, wenn alle DAS aufsummiert werden. Es wird, wie auch die quantenchemischen Rechnungen (Abschn. 5.2.3) zeigen werden, dem $\pi\pi^*$ -Zustand zugeordnet. Das Spektrum, das für die dritte Spezies erhalten wurde, entspricht dem Offsetspektrum $\Delta A_{\infty}(\lambda)$ und gehört somit zum ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Zustand. Durch geeignete Skalierung des invertierten Grundzustandsspektrums (ähnlich wie in Abb. 5.7, rechts oben) lässt sich dieses mit dem GSB im SAS überlagern - daraus lässt sich die Amplitude ΔA des GSB (bei 377 nm) bestimmen (linke Skala der SAS). Diese liegt für die verschiedenen Spezies bei -29 (I), -24 (II) und -27 (III) mOD. Es zeigt sich, dass kaum bzw. keine Grundzustandserholung erfolgt, was auf $\phi_{isc} \approx 1$ hindeutet. Dies wurde bereits bei der Analyse der DAS beobachtet. Weiterhin kann die Skala der SAS auch in Einheiten des Differenzabsorptionskoeffizienten $\Delta \epsilon(\lambda)$ (rechts) dargestellt werden. Dies geschieht, indem das Minimum des GSB mit dem Peak des invertierten und skalierten stationären Absorptionsspektrums gleichgesetzt wird. Der Peak des konvertierten Spektrums stellt dann den Maßstab für die $\Delta \epsilon(\lambda)$ - Achse dar.

Aufgrund der Ergebnisse aus der Fluoreszenz scheint Weg (b) wahrscheinlicher. Das erhaltene SAS wird in Zusammenhang mit den nachfolgenden quantenchemischen Rechnungen ausführlicher diskutiert und zugeordnet werden.

5.2.3 Vergleich mit Quantenchemie

Die quantenchemische Rechnungen, die am Lehrstuhl von Prof. Marian durchgeführt wurden, sollen dabei helfen, Spektren und kinetische Prozesse nach Photoanregung verlässlich zuzuordnen. In diesem Sinne wurden (linear interpolierte) Energieprofile (LIP, linear interpolated path) der beteiligten Zuständen zwischen deren Minimumsgeometrien erstellt sowie deren transiente Absorptionsspektren der Zustände bestimmt. Für die ISC Prozesse konnten weiterhin die Ratenkonstanten berechnet werden. Grundlage der Rechnungen bilden die Ergebnisse aus vorherigen Arbeiten von V. Rai-Constapel^[191–193], welche sich mit polaren und protischen Lösungsmitteln sowie dem Verhalten in Vakuum beschäftigen. Für die vorliegende Arbeit wurden diese Rechnungen auf das Lösungsmittel CX erweitert. Die verwendeten quantenchemischen Methoden sind in Abschnitt 4.4 aufgeführt.

Die Berechnungen zeigen, dass potentiell vier Zustände nach der Photoanregung zugänglich sind, der $1\pi\pi^*$ -, $1n\pi^*$ -, $3n\pi^*$ - und $3\pi\pi^*$ - Zustand. Für diese Zustände erfolgte die Bestimmung der vertikalen und adiabatischen Energien und die Energien für die lineare Interpolation. Diese erfolgte für den Pfad vom initialen $1\pi\pi^*$ - über den $1n\pi^*$ -Zustand als angenommenes Intermediat bis zum final bevölkerten $3\pi\pi^*$ -Zustand. Startpunkte der linearen Interpolation sind die jeweiligen adiabatischen Minima. Die hieraus resultierenden Energieprofile (Abb. 5.9) ähneln stark denjenigen für TX im Vakuum (Ref.^[192]). Die Abweichungen vom Vakuum-Verhalten sind darauf zurückzuführen, dass mit steigender Lösungsmittelpolarität Zustände mit $n\pi^*$ -Charakter destabilisiert und jene mit $\pi\pi^*$ - Charakter stabilisiert werden. Die Destabilisierung der $n\pi^*$ -Zustände ist dabei stärker als die Stabilisierung von $\pi\pi^*$. Für CX wirkt sich dieses Verhalten so aus, dass $n\pi^*$ -Zustände im Vergleich zu Vakuum um 0,08 eV erhöht werden. Die Stabilisierung der $\pi\pi^*$ -Zustände führt zu einer Erniedrigung um etwa 0,02 eV.

Die adiabatische Energie des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustandes wurde zu 3,32 eV berechnet. Aus der Kreuzung der stationären Spektren (vgl. Abschn. 5.2.1) wurde eine 0-0 Übergangsenergie von 3,24 eV bestimmt. Unter der Annahme gleicher Nullpunktsenergien kann genähert angenommen werden, dass die adiabatische Anregung dem 0-0 Übergang entspricht. Damit liegt eine gute Übereinstimmung zwischen der Rechnung und dem Experiment vor. Auch ein Vergleich von Theorie und Experiment für den ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Zustand zeigt, dass die jeweiligen Ergbenisse sehr gut zusammen passen. Für ihn wurde eine Energie von 2,79 eV berechnet. In der Literatur^[228] lässt sich ein sehr ähnlicher Wert von 2,75 eV finden, welcher mittels Phosphoreszenz-Spektroskopie an TX in Dichlormethan ermittelt wurde. Aufgrund der punktuellen Übereinstimmungen von QC und Experiment aus verschiedenen Quellen wird im weiteren Verlauf auch für die übrigen Werte davon ausgegangen, dass die Rechnungen eine verlässliche Vorraussage liefern. Die Energieprofile zeigen, dass nach der Anregung vom S_0 -Grundzustand in den ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand sowohl $n\pi^*$ -Zustände mit Singulett-, als auch mit Triplettcharakter energetisch zugänglich sind. Beide $n\pi^*$ -Energieprofile kreuzen das Profil des ${}^1\pi\pi^*$ sehr nah an dessen Minimumsgeometrie (Abb. 5.9, "-1"). Dies bedeutet, dass für beide nur geringe Energiebarrieren für Übergänge bestehen. Der ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand kann also entweder über einen IC Prozess entvölkert werden, bei dem die Population in den ${}^1n\pi^*$ -Zustand übergeht oder über ISC, wobei der ${}^3n\pi^*$ -Zustand besetzt wird.



Abb. 5.9: Linear interpolierte DFT/MRCI Energieprofile der potenziell beteiligten Zustände zwischen den Gleichgewichtsgeometrien von ${}^{1}\pi\pi^{*}(-1)$ -, ${}^{1}n\pi^{*}(0)$ - und ${}^{3}\pi\pi^{*}(1)$ - Zustand. Der Weg wurde zu beiden Seiten (<-1, >1) extrapoliert. Entnommen aus Ref.^[32]

Die Unterscheidung, welcher der beiden Wege tatsächlich gegangen wird, ist alleine experimentell nicht möglich. Zu diesem Zweck wurde ein Vergleich vom Experiment mit berechneten transienten Spektren dieser Zustände vorgenommen (Abb. 5.10). In diesem Sinne erfolgte die Berechnung der vertikalen Anregungsenergien und Oszillatorstärken der entsprechenden Zustände. Damit sichergestellt ist, dass in den Rechnungen das ganze experimentell bestimmte Spektrum abgedeckt ist, werden sowohl für die Berechnung der Singulett- als auch Triplettzustände bis zu 50 Zustände in die Rechnung mit einbezogen. Das Resultat sind Strichspektren (Abb. 5.10), die sich noch nicht gut mit den SAS aus dem Experiment (Abb. 5.8) vergleichen lassen. Dazu werden diese Strichspektren mit einer Gauß-Funktion (50 nm FWHM) gefaltet (Kurven, die die Striche überlagern). Außerdem müssen die so erhaltenen Spektren mittels der Definition der Oszillatorstärke transformiert werden^[61], und zwar in den Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Auf diese Weise ist nun ein erleichterter Vergleich der absoluten Bandenhöhe mit den experimentellen SAS möglich.

Die Berechnung des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Spektrums erfolgte für zwei Varianten (Abb. 5.10, I). Zunächst wurde die Gleichgewichtsgeometrie des S_{0} -Grundzustandes angenommen, was einem Übergang entspricht, der vom Franck-Condon (FC) Punkt aus startet. Dies wird durch das Spektrum mit der durchgezogenen Linie dargestellt. Die gepunktete Linie entspricht dem Spektrum bei Gleichgewichtsgeometrie des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustands, Relaxation hat also schon stattgefunden. Beide vorausgesagten Spektren passen gut zum experimentell bestimmten SAS (Darstellung durch graue Fläche). Aus den Experimenten ist bereits bekannt, dass die Lebensdauer des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustands im Vergleich zu Schwingungsrelaxation^[57,164] sowie dielektrische Relaxation^[75] kurz ist. Daher scheint die Betrachtung am FC Punkt (Variante 1) sinnvoller. Das Spektrum zeigt eine ausgeprägte Bande bei 700 nm, allerdings keine Schwingungsprogression wie sie im Experiment zu sehen war. Dies ist der verwendeten Rechenmethode geschuldet. Weiterhin wird eine sehr schwache Bande zwischen 400 und 500 nm vorhergesagt. Die ESA, GSB und die positive Bande im Spektralbereich von 340 nm wird reproduziert. Die Zuordnung des SAS I zum ${}^{1}\pi\pi^{*}$ --Zustand ist also gerechtfertigt.

Im Folgenden wird zunächst das SAS III behandelt, die aufwändigere Zuordnung des SAS II erfolgt im Anschluss. Das Experiment zeigt in SAS III eine deutliche Bande bei 650 nm. Die Rechnungen platzieren diese um etwa 50 nm blau-verschoben. Diese Abweichung der spektralen Position liegt aber noch innerhalb der Rechenfehlergrenze. Die Absorptionskoeffizienten beider Spektren sind mit $\varepsilon \approx 30000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ annähernd gleich. Wie auch im Experiment treten im Spektrum der GSB, ESA und eine schwache Absorption zwischen 400 und 600 nm auf. Auch hier unterstützt die Ähnlichkeit der Spektren die Zuordnung zum ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Zustand.

Für den Vergleich des experimentellen SAS II wurden $n\pi^*$ -Zustandsspektren sowohl für Singulett- (II, grün) als auch Triplettmultiplizität (II, beige) berechnet. Das SAS II wurde, wie in Abschnitt 5.3.2 erläutert, für zwei verschiedene kinetische Modelle berechnet, sowohl für konsekutive Kinetik als auch für eine Kinetik mit Gleichgewichtseinstellung. Dabei wurde für das Spektrum unter Einbezug des Gleichgewichts, im Vergleich zur konsekutiven Kinetik, im Spektralbereich zwischen 600 und 800 nm ein schwächerer Absorptionskoeffizient bestimmt (vgl. Abb. 5.8). Da für beide $n\pi^*$ -Zustandsspektren in diesem Spektralbereich ebenfalls eine schwache Absorption vorausgesagt wird (Abb. 5.10, II), wird sich im weiteren Verlauf der Diskussion auf das SAS II beschränkt, welches basierend auf dem kinetischen Modell mit der Gleichgewichtseinstellung erstellt wurde. Von 200 bis etwa ~400 nm werden für beide $n\pi^*$ -Zustände starke Übergänge vorhergesagt, deren Höhen ähnlich sind zu denen aus SAS I und SAS II, während das SAS III eine Absorption von nur etwa $5000 \,\mathrm{M^{-1} cm^{-1}}$ aufweist. Ab 400 nm in Richtung IR werden die Höhen beider berechneten Spektren aber ähnlich flach wie die des SAS II.



Abb. 5.10: Vergleich berechneter SAS (graue Flächen) mit berechneten transienten Spektren des ${}^{1}\pi\pi^{*}-(I)$, ${}^{1,3}n\pi^{*}-(II)$ und ${}^{3}\pi\pi^{*}-$ (III) Zustandes. Entnommen aus Ref. [32]

Die berechneten Spektren der beteiligten Zustände sprechen also, aufgrund der Ähnlichkeit mit dem Experiment, beim Zerfall des angeregten TX für die Besetzung eines intermediären Zustandes mit $n\pi^*$ -Charakter. Allerdings ist weiterhin keine Aussage darüber möglich, welche Multiplizität dieser Zustand aufweist. Eine Zuordnung soll unter Zuhilfenahme der Ratenkonstanten für ISC ermöglicht werden.

Übergang	$k_{isc/s}-1$	τ/ps
$^{1}\pi\pi^{*} \rightarrow ^{3}n\pi^{*}$	$3 \cdot 10^{10}$	33
$^1n\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$	$1, 8 \cdot 10^{11}$	5,5
$^{1}\pi\pi^{*} \rightarrow ^{3}\pi\pi^{*}$	$\approx 10^9$	1000
$^1n\pi^* \rightarrow {}^3n\pi^*$	$\approx 10^{10}$	100

Tab. 5.1: Berechnete ISC Ratenkonstanten für El-Sayed erlaubte und verbotene Übergänge sowie daraus resultierende Lebensdauern.

Die Vorgehensweise zur Berechnung der ISC Ratenkonstanten k_{isc} erfolgte analog zu den Rechnungen in Ref.^[193]. Für die Berechnungen wurde thermische Anregung miteinbezogen und die Temperatur auf 298 K festgesetzt. Berechnungen wurden sowohl für El-Sayed erlaubte (${}^{1}\pi\pi^{*} \rightarrow {}^{3}n\pi^{*}$, ${}^{1}n\pi^{*} \rightarrow {}^{3}\pi\pi^{*}$) als auch verbotene (${}^{1}\pi\pi^{*} \rightarrow {}^{3}\pi\pi^{*}$, ${}^{1}n\pi^{*} \rightarrow {}^{3}n\pi^{*}$) Übergänge durchgeführt. Die wegen der Änderung des Orbitalcharakters El-Sayed-verbotenen Übergänge sind aufgrund von Schwingungseffekten dennoch relevant für Prozesse in organischen Molekülen.^[92,102] Die erhaltenen Werte sind in mit 10⁹ – 10¹⁰ s⁻¹ etwa eine Größenordnung kleiner als jene für erlaubte Vorgänge, die im Bereich von $10^{10} - 10^{11}$ s⁻¹ liegen. Anhand dieser Werte soll nun im nächsten Abschnitt die Zuordnung der Prozesse im angeregten TX erfolgen.

5.2.4 Diskussion

Wie sehen nun also die Prozesse aus, die vom der initialen Anregung zum finalen Zustand führen? Dafür sollen die bisherigen Erkenntnisse zunächst kurz zusammengefasst werden. Wie sich bereits durch den Vergleich der SAS zeigte, erfolgt die Anregung in den ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustand. Die Zuordnung des finalen Zustands zum ${}^{3}\pi\pi^{*}$ erfolgte durch Experiment, Theorie und Vergleich mit Literatur. Der direkte Weg ${}^{1}\pi\pi^{*} \rightarrow {}^{3}\pi\pi^{*}$ ist nicht möglich, da die berechnete Ratenkonstante mit $\approx 10^{9} \text{ s}^{-1}$ zu gering ist. Auch die experimentellen Daten weisen auf ein Intermediat hin, z.B. durch die "Lücke" in der fs transienten Absorption (Abb. 5.7). Die Energieprofile (Abb. 5.9) zeigten, dass beide $n\pi^{*}$ -Zustände den ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustand nahe seines Minimums kreuzen und deshalb potentiell zugänglich sind. Die Zuordnung des SAS zu den berechneten Spektren ist nicht eindeutig, da beide dem SAS ähnlich sind und soll nun anhand der Ratenkonstanten für die ISC Prozesse erfolgen. Für den Zerfall ${}^{1}\pi\pi^{*} \rightarrow {}^{3}n\pi^{*}$ wird eine Ratenkonstante erhalten, die umgerechnet einer Lebensdauer von 30 ps entspricht. Dies liegt aber 2 Größenordnungen über dem, was in den Experimenten (~400 fs) beobachtet wurde. Einbezug von Schwingungsanregung durch Überschussenergie (T = 323 K) zeigt kaum Einfluss auf die Lebensdauer (29 ps). Dies steht im Einklang damit, dass sich die Energieprofile in Nähe der ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Minimumsgeometrie kreuzen und damit keine Aktivierungsenergie erwartet wird. Die hohe Geschwindigkeit des Zerfalls kann nicht über die ISC-Ratenkonstante erklärt werden. Es muss sich also um den IC Prozess ${}^{1}\pi\pi^{*} \rightarrow {}^{1}n\pi^{*}$ handeln (Abb. 5.11). Die nahe Kreuzung der Energieprofile bei ${}^{1}\pi\pi^{*}$ unterstützt den sehr schnellen Zerfall. Die berechnete Ratenkonstante für das anschliessende ISC ${}^{1}n\pi^{*} \rightarrow {}^{3}\pi\pi^{*}$ entspricht einer Zerfallszeit von 6 ps und liegt damit sehr nah an den 4 ps aus den Experimenten. Dies ist eine sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment.



Abb. 5.11: Kinetisches Schema für TX in CX. Entnommen aus Ref.^[32]

Was nun noch geklärt werden muss, ist das Auftreten eines zweiphasigen Fluoreszenzzerfalls. Die erste Zeitkonstante τ_1 wurde dem Übergang vom hellen ${}^1\pi\pi^*$ – in den dunklen ${}^1n\pi^*$ – Zustand zugeordnet. Dennoch wurde die zweite Zeitkonstante τ_2 , die dem Zerfall des dunklen Zustandes zugeordnet wurde, in den Fluoreszenzdaten beobachtet, wenn auch mit geringerer Amplitude. Die Ähnlichkeit der DAS aus der Fluoreszenz (Abb. 5.6) weist darauf hin, dass die Fluoreszenz nur von einem Zustand stammt. Ermöglicht wird dies durch verzögerte E-Typ Fluoreszenz (Abschn. 2).^[52] Zunächst soll eine effektive "Gleichgewichtskonstante" K aus den Daten errechnet werden. Experimentell lässt sich K wie folgt abschätzen. Der erste Fluoreszenzzerfall, mit welchem gleichzeitig die Bevölkerung des dunklen Zustandes stattfindet, weist die Amplitude I_1 (Absch.5.2.2) auf. Deshalb gilt für die folgenden Betrachtungen, dass die Konzentration $[{}^1n\pi^*]$ im dunklen Zustand proportional zur Amplitude $I_1 = 0, 8$ ist. Die zweite Amplitude $I_2 = 0, 2$ wird dann $[{}^1\pi\pi^*]$ zugeordnet. Daraus ergibt sich ein experimentell abgeschätztes Verhältnis der Zustandsdichten $K = \frac{[{}^1n\pi^*]}{[{}^1\pi\pi^*]} = \frac{0.8}{0.2} = 4$. Der Wert von K sollte mit der adiabatischen Energiedifferenz ΔE_{ad} verknüpft sein. Die quantenchemischen Rechnung (Abb. 5.9) ergibt hierfür einen Wert von -0,24 eV. Der negative Wert sagt aus, dass der dunkle Zustand in seiner Minimumsgeometrie energetisch unterhalb des relaxierten hellen Zustandes liegt. Aus dieser Differenz lässt sich nach (5.6) die Gleichgewichtskonstante K bestimmen:

$$K = \frac{[{}^{1}n\pi^{*}]}{[{}^{1}\pi\pi^{*}]} \approx e^{-\frac{\Delta E_{ad}}{k_{B}T}}.$$
(5.6)

Wird auf der rechten Seite des Terms T gleich der Raumtemperatur gesetzt, ergibt sich $K \approx 10^4$. Damit wäre die meiste Population im dunklen ${}^1n\pi^*$ -Zustand.

Unter Einbezug von Entropie und Nullpunktsenergien in Gl. (5.6)

$$K = \frac{Q_{1_{n\pi^*}}(T)}{Q_{1_{\pi\pi^*}}(T)} e^{-\frac{\Delta E_{00}}{k_B T}}$$
(5.7)

kann das theoretisch bestimmte Verhältnis verfeinert werden. Die Zustandsfunktionen $Q^{[92]}$ stellen dabei den Beitrag der Entropie dar. Sie lassen sich aus den Schwingungsfrequenzen berechnen, die über die quantenchemischen Rechnungen erhalten wurden. ΔE_{00} ist die um die Nullpunktsenergie korrigierte adiabatische Energiedifferenz und ist mit -0,16 eV etwas geringer als ΔE_{ad} . Die "Gleichgewichtskonstante" "verbessert" sich damit zu Gunsten des experimentellen Wertes, ist aber mit $K \approx 600$ immer noch zwei Größenordnungen darüber. Was im Folgenden aber noch beachtet werden muss ist die Tatsache, dass zum Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung ${}^{1}\pi\pi^{*} \rightleftharpoons {}^{1}n\pi^{*}$ noch kein thermisches Gleichgewicht vorliegt, da die Schwingungsrelaxation noch nicht abgeschlossen ist. Die Schwingungsenergie, die durch Photoanregung über den ${}^{1}\pi\pi^{*}$ generiert wurde sowie die Schwingungsenergie, die während des IC Prozesses entsteht, sind zum Teil noch im Molekül vorhanden. Welche Konsequenzen daraus resultieren, soll über die folgenden zwei Ansätze abgeschätzt werden. (a) Die IVR (internal vibrational redistribution) sei komplett abgeschlossen, aber es hat

(a) Die IVR (internal vibrational redistribution) sei komplett abgeschlossen, aber es hat noch kein Transfer von Schwingungsenergie an das Lösungsmittel stattgefunden. Basierend auf dieser Annahme lässt sich eine effektive Temperatur T_{eff} bestimmen. Dazu werden die Schwingungsbeiträge zur inneren Energie $E_{n\pi^*}$ des ${}^{1}n\pi^*$ -Zustands nach^[92]

$$E_{n\pi^*}(T) = \sum_{j=1}^{63} \frac{hc\tilde{\nu}_i}{e^{\frac{hc\tilde{\nu}_i}{k_BT}} - 1}$$
(5.8)

berechnet, mit $\tilde{\nu}_i$ = Wellenzahl der berechneten 63 Normalmoden. Wird diese innere Energie mit der Summe aus ΔE_{00} und der thermischen Energie bei Raumtemperatur gleichgesetzt, ergibt sich T_{eff} = 375K. Hiermit wird K = 30 und nähert sich dem experimentellen Wert an. Generell gilt, dass der Wert sehr sensitiv auf die berechneten Energiedifferenzen reagiert. So bewirken bereits kleine Änderungen (~0.1 eV), dass eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment möglich ist.

(b) Die IVR sei noch nicht abgeschlossen. Zu dem Zeitpunkt, an dem noch keine IVR stattgefunden hat, sind nur jene Schwingungszustände des ${}^{1}n\pi^{*}$ -Zustands relevant, die isoenergetisch mit denen des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustands sind. Desweiteren gilt die Annahme, dass alle Schwingungszustände in einem Band thermisch zugänglich sind, wenn sie etwa isoenergetisch mit der thermischen Energie sind. In diesem Modell sollte $\frac{I_{1}}{I_{2}}$ abhängig von der Anzahl der Schwingungszustände sein. Für den ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustand werden diese über $Q_{1}\pi\pi^{*}$ genähert. Für RT entspricht dies einer Anzahl von etwa 4000 Zuständen bei einer Energiebreite von $k_{B}T=200 \text{ cm}^{-1}$.

Für das gleiche Energieintervall wurden im ${}^{1}n\pi^{*}$ – Zustand 13000 Zustände berechnet. Das Verhältnis $\frac{13000}{4000} \approx 3$ passt sehr gut zum Amplitudenverhältnis (=4) aus den Fluoreszenzmessungen. Diese Abschätzung unterstützt die Annahme eines Gleichgewichts zwischen den Singulettzuständen und rechtfertigt damit den beobachteten, zweiphasigen Fluoreszenzzerfall.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die fs-Experimenten an TX in CX zwei kurze Zerfälle im Bereich von 0,4 und 4 ps zeigen. Diese können in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen einem schnellen IC und anschliessendem ISC zugeordnet werden. Für die Lösungsmittelabhängigkeit des TX bedeuten diese Ergebnisse, dass bei der Diskussion der Abhängigkeit von Polarität und Protizität nicht nur quantitative, sondern auch qualitative Effekte berücksichtigt werden müssen. Aufgrund der (De-)Stabilsierung von elektonischen Zuständen ändern sich nicht nur die Ratenkonstanten von Prozessen. Es können auch Zustände in den energetisch relevanten Bereich hinein- oder herausgeschoben werden, so dass sich die Reihenfolge der photophysikalischen Prozesse im angeregten Molekül verändern kann. Sowohl in der vorangegangen Studie über die polar-protischen Lösungsmittel^[79] als auch im hier vorliegenden Fall des unpolaren, aprotischen CX wird ein zweiphasiger Fluoreszenzzerfall beobachtet, der aber in den beiden Fällen einen unterschiedlichen Ursprung hat.

5.3 Thioxanthon in Acetonitril

Im Rahmen der Arbeiten am Kerr-Schalter wurden mehrere Messreihen an TX in MeCN durchgeführt. Die Verbesserungen des Systems im Zusammenhang mit dem Einbau der Photodioden (Kap.3.3) wurden bereits an einer Konturdarstellung von TX in MeCN demonstriert (Abb. 3.26). Ein Datensatz, der in einer frühen Entwicklungsphase des Kerr-Schalters aufgenommen wurde, diente bereits in der Dissertation von T. Villnow^[95] als Unterstützung bei der Interpretation der photophysikalischen Vorgänge im angeregten TX. Unter Verwendung des verbesserten Datensatzes und dem neu erlangten Wissen durch CX sollen die Vorgänge in MeCN in den folgenden Abschnitten nocheinmal beleuchtet werden.

5.3.1 Stationäre Messungen



Abb. 5.12: Stationäre UV/Vis Absorption (links) und Fluoreszenz (rechts) von TX in MeCN in Abhängigkeit von λ (unten) bzw. $\tilde{\nu}$ (oben).

Die stationären Fluoreszenzspektren wurden am Kerr-Schalter aufgenommen, mit den Polarisatoren in paralleler Stellung. Die Anregung erfolgte nah am Absorptionsmaximum mit $\lambda_{exc} = 370$ nm (740 nm aus TOPAS, frequenzverdoppelt, 0,8 µJ). Es wurde der selbe Probenkreislauf für stationäre und zeitaufgelöste Messungen verwendet. Gestreutes Licht der Anregung wurde vor Eintritt in den Detektor mit zwei Langpassfiltern (Cutoff 385 nm) unterdrückt. Der Eintrittspalt in den Detektor war maximal weit geöffnet (2500 µm) und ein Gitter mit 150 $\frac{l}{mm}$ gewählt. Die spektrale Auflösung betrug ~ 4 nm und die Integrationszeit 1 s. Der Detektor wurde auf -40° C gekühlt. Es wurden jeweils 10 Spektren gemittelt. Es erfolgte die Korrektur der Rohspektren um den Offset und die Korrektur auf die spektrale Sensitivität des Instruments.

Die niederenergetischste Absorptionsbande (Abb. 5.12, links) weist ein Maximum bei ~ 378 nm (~26450 cm⁻¹) auf. Der Absorptionskoeffizient ε_{max} beträgt an dieser Stelle 5710 M⁻¹ cm⁻¹. Das Spektrum hat eine Schulter bei ~ 365 nm (~27400 cm⁻¹), welche bedingt durch die spektrale Auflösung im Fluoreszenzspektrum (rechts) nicht zu beobachten ist. Ansonsten verhalten sich die Spektren spiegelbildlich. Das Fluoreszenzmaximum liegt bei ~ 420 nm (~ 23800 cm⁻¹). Daraus resultiert ein Stokes-Shift von ~ 2650 cm⁻¹. Aus der Kreuzung bei 390 nm (25640 cm⁻¹) der korrigierten Spektren resultiert eine 0-0 Übergangsenergie von 3,18 eV. Die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{fl} wurde über einen Vergleich mit TX in Methanol $(0,12)^{[95]}$ zu $4 \cdot 10^{-3}$ bestimmt und stimmt damit mit der Literatur^[221,229] überein. Über eine Strickler-Berg-Analyse^[64] und das Verhältnis aus (2.19) wird eine strahlende Ratenkonstante $k_{rad} = 3, 6 \cdot 10^7 \,\mathrm{s}^{-1}$ und eine mittlere Lebensdauer $< \tau_{fl} >^{sb} = 110$ ps erhalten.

5.3.2 Zeitaufgelöste Messungen

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden ebenfalls am Kerr-Schalter durchgeführt. Die Anregungsenergie betrug 1 µJ bei $\lambda_{exc} = 370$ nm. Das gesamte Zeitfenster eines Scans betrug 700 ps. Der Abstand der Messpunkte wurde so festgelegt, dass zwischen -1 und 4 ps 40 äquidistante Schritte gemacht wurde. Über das verbleibende Zeitfenster wurden 40 logarithmisch verteilte Schritte gemacht. Die weiteren Messparameter sind im Vergleich zu den stationären Messungen nicht verändert worden. Insgesamt wurden 26 Scans gemittelt.



Abb. 5.13: Zeitaufgelöste Fluoreszenz von TX/MeCN ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$). Links: Zeitverlauf des Fluoreszenzmaximums (420 nm). Die Verzögerungszeit t_d ist bis 1 ps linear, danach logarithmisch aufgetragen. Mitte: Konturdarstellung. Rechts: transiente Spektren zu den Zeiten 0,2/5/50/500 ps. Die Konzentration betrug ~ 2mM.

Eine vergleichende Aussage über den Fluoreszenzanstieg und der IRF wird im Fall von TX in MeCN nicht vorgenommen, da das gestreute Anregungslicht durch die Filter vor der Detektion komplett unterdrückt wurde und aus diesem Grund nicht im Spektrum auftritt. Auch der Raman Peak des Lösungsmittel wurde im Spektrum nicht beobachtet und stellt deshalb keinen Störbeitrag in den Fluoreszenzspektren bzw. im zeitlichen Verhalten der Fluoreszenz dar. Der Zeitverlauf der Fluoreszenz weist bei ~ 200 fs die maximale Amplitude (Abb. 5.13) auf. Das transiente Spektrum zu diesem Zeitpunkt gleicht fast dem stationären Spektrum. Die Amplitude scheint im Zeitverlauf (links) während der ersten Pikosekunde ein Plateau aufzuweisen. Im Zeitraum von ~ 100 ps ist die Fluoreszenz vollständig zerfallen. Während des gesamten Zerfalls ändert das Spektrum seine Form fast nicht. Zudem ist keine deutliche spektrale Verschiebung durch dynamische Solvatation zu beobachten.

Über die DAS $\Delta F_i(\lambda)$ (Abb. 5.14), die mittels globalem Fit (Kap.4.3) erhalten werden, soll nun ein detaillierterer Einblick in die Zerfallskinetik erfolgen. Da die FWHM der IRF als Eingabe für die Anpassung nötig ist, aber bei dieser Messung fehlt, wurde wie folgt vorgegangen. Bei Messungen unter ähnlichen Bedingungen wurden wiederholt IRFs mit $FWHM \approx 210$ fs beobachtet, weshalb dieser Wert bei der Analyse mittels globalem Fit verwendet wurde. Für eine zufriedenstellende Anpassung an die experimentellen Daten werden zwei Exponentialfunktionen benötigt. Aus dem Fit werden die zwei Zeitkonstanten $\tau_1 = 4, 4^{+1.5}_{-2.4}$ ps und $\tau_2 = 74 \pm 7, 4$ ps erhalten. Mit beiden Zeitkonstanten wird ein Zerfall beobachtet. Beide DAS zeigen eine gute Übereinstimmung in Form und Lage mit dem stationären Spektrum. Die Übereinstimmung der beiden DAS lässt auf verzögerte Fluoreszenz schliessen. Weiterhin wurde der Beitrag beider Zerfallskomponenten am Gesamtzerfall bestimmt. Dazu wurde, analog zu TX in CX, das Amplitudenverhältnis der beiden DAS über die Bandenintegrale bestimmt. Demnach trägt das $\Delta F_1(\lambda)$ mit etwa 32 %, $\Delta F_2(\lambda)$ mit 68 % bei. Sowohl die Zeitkonstanten, als auch das Amplitudenverhältnis liegen nah beim Ergebnis aus alten Messungen am Kerr-Schalter.^[95]

Über (5.1) wird eine mittlere Fluoreszenzlebensdauer $\langle \tau_{fl} \rangle$ von ~ 52 ps bestimmt. Sie liegt in der gleichen Größenordnung wie die hier abgeschätzte $\langle \tau_{fl} \rangle^{sb}$, weicht allerdings um den Faktor 2 ab. In der Literatur^[229] findet sich für die Fluoreszenzlebensdauer ein Wert von ~ 70 ps.



Abb. 5.14: DAS basierend auf Kerr-Schalter Messung in Abb. 5.13. Es werden zwei Zerfallszeiten $\tau_1 = 4, 4$ ps und $\tau_1 = 74$ ps erhalten.

Die fs-TA Messungen, durchgeführt von T. Villnow,^[95] erfolgten ebenfalls unter Anregung mit $\lambda_{exc} = 370$ nm und 1 µJ. Die IRF des Systems lag bei 160 fs (FWHM). Pro Scan erfolgten von -2 bis 1 ps 75 äquidistante Schritte, danach bis 3,3 ns 89 logarithmisch verteilte Schritte. Es wurden 4 Scans gemittelt.



Abb. 5.15: Transiente Absorption von TX in MeCN, durchgeführt von T. Villnow. Die Konzentrationbei der Messung betrug ~ 2 mM. Links: Zeitverläufe für verschiedene Wellenlängen. Die Verzögerungszeit t_d ist bis 1 ps linear, danach logarithmisch aufgetragen. Mitte: Konturdarstellung der Absorptionsänderung in Abhängigkeit von λ und t_d . Die Farbkodierung entspricht der in Abb. 5.7. Rechts: transiente Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten. Das Offsetspektrum (Spektrum zu sehr später Zeit) wurde zum Vergleich mit dem Literaturspektrum^[221] für TX/MeCN bei 450 ps (rot) überlagert. Adaptiert aus Ref.^[95]

Die Messung (Abb. 5.15) zeigt transiente Spektren, die qualitativ ähnlich zu denen in CX sind (vgl. Abb. 5.7). Aus diesem Grund soll an dieser Stelle keine detaillierte Beschreibung der Bandenformen erfolgen, sondern nur auf Unterschiede hingewiesen werden. So sind die positiven Beiträge > 600 nm geringfügig (~10 nm) zu kürzeren Wellenlängen verschoben, wohingegen die SE zu größeren Wellenlängen verschoben ist. Die Verschiebung der SE war, bezugnehmend auf die stationären Spektren (Abb. 5.12), zu erwarten. Die größte Abweichung stellt der offensichtliche Unterschied in den Zeitkonstanten dar. Der Zerfall der ESA ~ 690 nm und der SE laufen auf einer Zeitskala von ~ 100 ps ab. Dies reproduziert das Ergebnis der Fluoreszenzmessungen. Entsprechend spät beginnt erst der Anstieg der ESA-Beiträge bei ~ 630 und ~ 330 nm. Ist der Anstieg abgeschlossen, bleiben die folgenden Spektren bis zur maximalen Verzögerungszeit unverändert. Die späten Spektren sind in guter Übereinstimmung mit dem Literaturspektrum aus Ref.^[221] bei 450 ps. Die Signatur kann wieder dem ³ππ^{*}-Zustand zugeordnet werden.

Weiterhin wurden aus den Daten in Abb. 5.15 DAS $\Delta A_i(\lambda)$ erstellt. Für eine gute Anpassung an die Messdaten werden zwei kinetische Komponenten und der Offset benötigt (Abb. 5.16). Aus dem Fit werden zwei Zeitkonstanten $\tau_1 = 2,5$ ps und $\tau_2 = 63$ ps erhalten. Diese passen gut zu den Zeitkonstanten, welche über die Fluoreszenzmessungen bestimmt wurden. Das Offsetspektrum (unten) entspricht dem transienten Spektrum zu späten Verzögerunsgzeiten und wird deshalb ebenfalls dem final bevölkerten ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand zugeordnet. Das $\Delta A_2(\lambda)$ ähnelt dem DAS für CX bei der langen Zerfallszeit. Das DAS mit der kurzen Zerfallszeit τ_1 jedoch zeigt Abweichungen von dem in CX. Es hat zwei negative



Banden > 600 nm, die in CX nicht zu beobachten sind.

Abb. 5.16: Aus Abb. 5.15 erhaltene DAS. Adaptiert von Ref.^[95]

5.3.3 Diskussion

Als nächster Schritt soll aus den vorliegenden Daten und den Erkenntnissen aus CX die Identifizierung des Reaktionspfades in MeCN erfolgen. Nach der Photoanregung sind potentiell die vier Zustände mit ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -, ${}^{1}n\pi^{*}$ -, ${}^{3}n\pi^{*}$ - und ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Charakter zugänglich. Die initiale Anregung erfolgt in den ${}^{1}\pi\pi^{*}$ - Zustand. Dem final bevölkerten Zustand wurde bereits im vorangegangenen Abschnitt erneut ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Charakter zugeschrieben. Er wird mit der Zeit τ_{2} bevölkert wird. Die weitere Zuordnung dieser Zustände erfolgt unter Zuhilfenahme quantenchemischer Rechnungen (Abb. 5.17) des Lehrstuhls von Prof. Marian aus Ref.^[192] Hier gezeigt sind die linear interpolierten Energieprofile der energetisch erreichbaren angeregten Zustände (${}^{1}\pi\pi^{*}$ -, ${}^{1}n\pi^{*}$ -, ${}^{3}n\pi^{*}$ - und ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Zustand) in TX/MeCN. Im Vergleich zu Cyclohexan sind die Zustände mit $n\pi^{*}$ -Charakter energetisch angehoben und die $\pi\pi^{*}$ -Zustände abgesenkt. Das ${}^{3}n\pi^{*}$ -Energieprofil kreuzt das Profil des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustandes

sehr nah an dessen Minimumsgeometrie (Abb. 5.17, "-1"), das Profil des ${}^{1}n\pi^{*}$ -Zustandes kreuzt den ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustand erst auf "halber Strecke" zur $n\pi^{*}$ -Geometrie ("0"). Der Übergang vom ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustand in den ${}^{1}n\pi^{*}$ -Zustand weist damit eine höhere Energiebarriere auf als der Übergang in den ${}^{3}n\pi^{*}$ -Zustand.



Abb. 5.17: Linear interpolierte Energieprofile von TX in CX. Interpoliert wurde der Pfad von der ${}^{1}\pi\pi^{*}$ – zur ${}^{3}\pi\pi^{*}$ –Grundzustandsgeometrie für die Zustände, die energetisch erreichbar sind. Adaptiert von Ref.^[192]

Unter der Annahme, dass eine Gleichgewichtseinstellung zwischen dem ${}^{1}\pi\pi^{*-}$ und einem $n\pi^{*-}$ Zustand Ursache des bi-exponentiellen Fluoreszenzzerfalls ist, sowie final die Bevölkerung des ${}^{3}\pi\pi^{*-}$ Zustandes vorliegt, wird folgende Interpretation vorgenommen. Damit zugeordnet werden kann, welche Multiplizität der bevölkerte $n\pi^{*-}$ Zustand aufweist, wird das Amplitudenverhältnis aus den Fluoreszenzmessungen (vorangegangener Abschnitt) zu Rate gezogen. Dieses sagte aus, dass der Prozess mit τ_1 zu 32% und der mit τ_2 zu 68% am Fluoreszenzzerfall beteiligt ist. Wird – analog zur Diskussion in Cyclohexan (Abschnitt 5.2.4) – der Anteil von τ_1 als proportional zur Konzentration des $n\pi^{*-}$ und τ_2 zur Konzentration des ${}^{1}\pi\pi^{*-}$ Zustand betrachtet, bedeutet dies für das Gleichgewicht entsprechend Gl. (5.6) eine Gleichgewichtskonstante von $\frac{[n\pi^{*}]}{[{}^{1}\pi\pi^{*}]} = \frac{32}{68} = 0,47$. Das Gleichgewicht liegt also auf der Seite des ${}^{1}\pi\pi^{*-}$ Zustandes, was impliziert, dass der involvierte $n\pi^{*-}$ Zustand liegt

aber 0,16 eV unterhalb des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustandes. Gegen den ISC-Übergang spricht zudem, dass in den Experimenten ein schneller Übergang < 10 ps beobachtet wird, die Rechnungen aus Ref.^[192] allerdings für das ISC eine Dauer von ~ 100 ps voraussagen. Diese Werte geben Hinweis darauf, dass der beteiligte Zustand möglicherweise nicht der ${}^{3}n\pi^{*}$ -Zustand ist. Zur experimentelle Überprüfung dieser These wurde von T. Villnow ein Lösch-Experiment mit 1-Methyl-Naphthalin als Triplettlöscher durchgeführt. Die Interpretation der Daten erfolgt nicht mehr im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Es gilt diese in naher Zukunft durchzuführen.

Als alternativer Übergang steht IC in den ${}^{1}n\pi^{*}$ -Zustand zur Diskussion. Der ${}^{1}n\pi^{*}$ -Zustand ist mit einer Energiedifferenz von nur 0,02 eV nahezu isoenergetisch mit dem ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustand. Der Übergang zwischen den beiden Singulett-Zuständen weist eine geringe Energiebarriere $\Delta E = 0,05 \text{ eV}$ (Abb. 5.17) auf. Diese kleine Barriere kann dafür verantwortlich sein, dass der IC-Prozess in MeCN langsamer abläuft als in CX. Zur Überprüfung, ob dies plausibel ist, soll die Aktivierungsenergie E_a berechnet werden, welche für die Gleichgewichtseinstellung in MeCN erwartet wird und mit der Energiebarriere verglichen werden. Die Abschätzung erfolgt anhand eines Vergleiches mit dem Übergang in CX ($\tau_{1,CX} = 0, 4 \text{ ps}$), welcher im Folgenden als aktivierunglos angenommen wird. Dazu wird die Beziehung

$$k_{ic} = \frac{1}{\tau_{1,CX}} \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right]$$
(5.9)

verwendet. Wenn die beiden beteiligten Zustände als isoenergetisch betrachtet werden $(\Delta E \approx 0)$, gilt für die Ratenkonstanten der Hin- und Rückreaktion $k_{ic} = k_{-ic}$. Für die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung gilt dann nach Gl. (5.5) $\frac{1}{\tau_{1,MeCN}} \approx 2k_{ic}$. In Gl. (5.9) eingesetzt $\left(\frac{1}{2\cdot4,4\,\mathrm{ps}} = \frac{1}{0,4\,\mathrm{ps}}\exp\left[-\frac{E_a}{200\,\mathrm{cm}^{-1}}\right]\right)$ ergibt sich daraus für die Aktivierungsenergie $E_a \approx 0,077$ eV. Dies liegt nah an der aus den Energieprofilen erhaltenen Energiebarriere. Eine Gleichgewichtseinstellung erscheint also plausibel.

Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen wird in dieser Arbeit der Ubergang in den ${}^{1}n\pi^{*}$ -Zustand favorisiert. Was nicht in das Bild passt, ist die Geschwindigkeit des sich daran anschliessenden ISC in den ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Zustand. Die quantenchemischen Rechnungen aus Ref.^[192] sagen für das ISC eine Dauer von 1000 ps voraus. In den Experimenten hingegen wurde eine zweite Zerfallszeit von $\tau_{2} \approx 70$ ps gemessen. Dazu sei angemerkt, dass die Berechnungen für T = 0 K gelten. In unveröffentlichten Rechnungen wurden die Ratenkonstanten von V. Rai-Constapel für Raumtemperatur erneut berechnet. Bei Raumtemperatur wurde für das ISC eine Ratenkonstante von $8 \cdot 10^{9}$ ps⁻¹ bestimmt, was einer Dauer von 125 ps entspricht. Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie die experimentellen Ergebnisse, mit einem Unterschied um den Faktor 2.

Die vorangegangene Diskussion unterstützt damit die Vermutung von T. Villnow^[95], dass

sich zunächst ein Gleichgewicht zwischen den beiden Singulettzuständen ausbildet, woran sich dann ISC in den finalen Triplettzustand anschließt. Allerdings ist noch das spektrale Verhalten der DAS ungeklärt. Aus den Messungen in CX (Abschnitt 5.2.2, Abb. 5.8) ist bekannt, dass bei der Bevölkerung des ${}^{1}n\pi^{*}$ -Zustandes eine Abnahme in der transienten Absorption erwartet wird. In MeCN (Abb. 5.16) allerdings wird eine Zunahme beobachtet. Mit den vorliegenden Daten kann dieses Verhalten noch nicht erklärt werden.

6 Dipicolinsäure

6.1 Allgemeines

Als weiteres großes Projekt am Kerr-Schalter wurde die Fluoreszenz der Dipicolinsäure (DPA, Abb. 6.1 links) untersucht. DPA ist in allen bakteriellen Sporen, bis auf wenige mutierte Ausnahmen, vorhanden und zudem auch in einigen sporenbildenden Schimmeln aufzufinden.^[230] Darauf basierend soll im Folgenden die Relevanz dieses Moleküls hervorgehoben und die Notwendigkeit spektroskopischer Untersuchungen motiviert werden.

Häufig werden Ausbrüche von Krankheiten, die auch den Tod zur Folge haben können, durch Mikroben verursacht.^[231,232] Darunter befinden sich einige sporen-bildende Bakterien, zu den schädlichsten zu zählen sind *Clostridium botulinum*, *C. perfringens*, *C. tetani* und *Bacillus antrathis*.^[232] Weniger schwerwiegend, aber verantwortlich für Lebensmittelvergiftungen sind u.a. *B. cereus* in der Milch- und Reisproduktion, *B. subtilis* in Backwaren, Fleisch, Apfelsaft, Meeresfrüchten und Reis.^[233] Steht die Bakterie aufgrund schädlicher Umwelteinflüsse unter großem Stress, verfällt sie in einen Zustand reduzierten Stoffwechsels. Dieser Zustand wird Dormanz genannt. Es kommt zur Sporulation in der Mutterzelle. Die gebildeten Sporen weisen im Vergleich zur Mutterzelle eine erhöhte Resistenz gegenüber diversen schädlichen Umwelteinflüssen, z.B. Hitze^[234–237] und UV-/ γ - Strahlung^[238,239], auf, weshalb sie mitunter Jahrzehnte lang überleben können.

Während der Sporulation wird in der Mutterzelle DPA gebildet. Dieses siedelt sich dann im Verlauf der Sporulation ausschließlich im Sporenkern an.^[240] Dabei ist es kovalent an spezielle Makromoleküle in den Sporen gebunden oder in der DNA interkaliert.^[241] DPA macht mit 5 - 15% des Trockengewichts den Hauptbestandteil sowohl aerober als auch anaerober bakterieller Sporen aus.^[242] Zusätzlich findet es sich in der Natur auch als Nebenprodukt bei der oxidativen Zersetzung von Vitaminen, Co-Enzymen und Alkaloiden und ist Bestandteil der Fulvinsäure.^[243,244] In der Spore ist es normalerweise in äquimolaren Mengen mit Calcium vorhanden^[245], welches im Gegensatz zu DPA auch in den vegetativen Zellen gefunden wird. In der Spore ist die Konzentration 2-10 mal höher.^[246] Die Anreicherung in den Sporen findet wahrscheinlich wegen der Affinität des DPA zur Komplexbildung mit Metallionen statt (Struktur von CaDPA in Abb. 6.1). So kann es auch komplexiert mit anderen Metallionen auftreten. Der tatsächliche Anteil an Metallionen in der Spore ist dabei abhängig von der Konzentration der Ionen in der Umgebung während der Sporenbildung.^[247]

Die Komplexbildungsaffinität des DPA wird bereits bei der Entwicklung von Detektionsverfahren genutzt. Studien zum Nachweis von Lanthaniden (Tb, Eu, Dy)^[248] zeigen, dass sie an Komplex-Ligand-Systeme wie DPA binden. Durch nicht-strahlenden Energietransfer wird die Fluoreszenzintensität der Lanthanide erhöht und so ihr Nachweis und auch eine Konzentrationsbestimmung ermöglicht.



Abb. 6.1: Struktur der Dipicolinsäure DPA (links) und des Calcium-Komplexes (rechts).

Der Komplex mit Calcium (CaDPA) wurde, aufgrund der Vermutung, dass er an den oben erwähnten Resistenzen der Spore beteiligt sein soll, zum Gegenstand vieler wissenschaftlicher Untersuchungen^[239,241,249–255]. In den 1950er Jahren wurde nachgewiesen, dass Ca²⁺-Ionen einen Einfluss auf die Hitzeresistenzeigenschaften von Sporen haben.^[247,256] Nun vermuteten Young et al., dass Calcium und DPA in Kombination stabilisierend auf Proteine und Nukleinsäuren wirken.^[257] Sie konnten zwar keinen direkten Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Calcium oder DPA in der Zelle und der Hitzeresistenz herstellen, aber Levinson et al.^[246] zeigten eine scheinbare Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis DPA:Ca. Je größer dieses Verhältnis ist, desto höher ist die Resistenz. Eine weitere Studie von Black et al.^[258] zeigt eine erhöhte Resistenz mit steigender Konzentration von unkomplexierter Dipicolinsäure, allerdings machen sie keine Angaben zur Calciumkonzentration. Die genaue Funktion von CaDPA konnte jedoch nicht bis zum Ende des letzten Jahrhunderts geklärt werden.^[241]

Mittlerweile ergibt sich ein klareres Bild über die Beteiligung von CaDPA beim Schutz bakterieller DNA gegenüber zerstörerischer Umwelteinflüsse, vor allem die erhöhte Strahlungsund Hitzeresistenz innerhalb der Spore.^[259–261] In Bezug auf die Hitzeresistenz beispielsweise wurde berichtet, dass aufgrund der Anhäufung von CaDPA im Sporenkern, und der damit einhergehenden Reduktion des Wassergehaltes im Kern, die Widerstandsfähigkeit gegenüber nasser Hitze erhöht wurde. Desweiteren soll die Wechselwirkung zwischen CaD-PA und DNA die Spore vor DNA-Schäden schützen, welche durch trockene Hitze und Austrocknung hervorgerufen werden.^[259,261,262] In Bezug auf die Strahlungsresistenz wurde festgestellt, dass sich die Photobiologie der DNA in der Spore von derjenigen in der vegetativen Zelle unterscheidet. Während in der vegetativen Form, sowie auch in anderen Organismen, als Photoschäden hauptsächlich das Cyclobutan-Pyrimidin-Dimer (CPD) und der (6-4) Schaden (6-4PP) auftreten^[263], wird in der Spore überwiegend das Sporen Photoprodukt (SP)^[260,263] gebildet (Abb. 6.2).



Abb. 6.2: DNA-Photoschäden.

Die molekularen Mechanismen, die zur Bildung des Sporen Photoprodukts führen, sind auch heute noch nicht vollständig verstanden.^[261,263] Die Bildung scheint aber damit zusammen zu hängen, dass die DNA im Sporenkern A-Form annimmt, wohingegen in der vegetativen Zelle die flexiblere B-Form vorliegt.^[261] Die A-Form im Sporenkern wird durch den geringen Wassergehalt im Kern begünstigt.^[264,265] Desweiteren ist es möglich, dass CaDPA die Grundzustandskonformation der DNA beeinflusst oder auch über angeregte Zustände mit ihr wechselwirkt. Da die Absorptionsspektren von CaDPA (Abschnitt 6.2) und DNA Basen^[266] überlappen, ist es möglich, dass CaDPA als eine Art "Sonnencreme" für die DNA fungiert. In diesem Zusammenhang wurde bereits vermutet, dass angeregtes CaDPA (Triplett-)Energie an Thymin-Basen zur Verfügung stellt.^[267–269] Es scheint also durchaus denkbar, dass CaDPA bei der Photobiologie der DNA innerhalb der Spore eine Rolle spielt. Wie bereits von Desnous et al.^[263] festgestellt wurde, erfordert eine vollständige Aufklärung diesbezüglich genauere Kenntnisse über den angeregten CaDPA-Komplex.

In der hier vorliegenden Arbeit erfolgt eine erste Charakterisierung der Fluoreszenzeigenschaften des CaDPA-Komplexes. Dazu zählen sowohl das stationäre Emissionssignal als auch sein zeitlicher Verlauf. Hameka et al.^[270] berichten zwar von Fluoreszenzmessungen mit einem Fluoreszenzmaximum bei 333 nm, jedoch zeigen sie kein Spektrum und geben keine weiteren Details zur Messung. Die Bemühungen von Nudelmann et al.^[271] ein derartiges Spektrum zu messen scheiterten. Was sie sehen konnten war ein Fluoreszenzsignal mit einem Maximum bei 406 nm, welches sie nach Umbelichtungsexperimenten aber einem DPA-Photoprodukt zuschrieben. Im Rahmen der hier präsentierten Arbeit war es möglich, in Kombination mit UV/Vis transienten Absorptionsmessungen sowie quantenchemischen Rechnungen, ein Schema über die photophysikalischen Abläufe im angeregten CaDPA-Komplex herzuleiten. Zum Abschluss wird eine erste Prognose erstellt, welche Konsequenzen auf die Wechselwirkung zwischen CaDPA und DNA sich daraus ergeben können.

6.2 Stationäre Messungen

Vor der Präsentation und Diskussion der Ergebnisse soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Veröffentlichung der Ergebnisse zur Publikation in einer Fachzeitschrift eingereicht ist, diese aber noch begutachtet werden.

Im Rahmen der Untersuchungen an CaDPA wurden zunächst stationäre Fluoreszenz-(D₂O, $\lambda_{exc} = 255$ nm) und Absorptionsmessungen (H₂O, $\lambda_{exc} = 266$ nm) durchgeführt (Abb. 6.3).



Abb. 6.3: Stationäre Absorption (links, in H₂O, $\lambda_{exc} = 266$ nm) und Fluoreszenz (rechts, in D₂O, $\lambda_{exc} = 255$ nm) von CaDPA. Der pH- bzw. pD-Wert lag bei ~8, die spektrale Auflösung der Fluoreszenzmessung bei ~5 nm. Die graue Fläche markiert den Bereich, in dem die Fluoreszenzbande eines CaDPA-Photoproduktes beginnt.

Die niederenergetischste Absorptionsbande hat ihr Maximum bei ~ 270 nm. Sie weist einen Absorptionskoeffizienten von $5170 \,\mathrm{M^{-1} cm^{-1}}$ auf. Die Bande weist eine ausgeprägte Schwingungsprogression mit einem Abstand von 1081 cm⁻¹ auf. Das Spektrum des Di-Anion DPA²⁻ in Abwesenheit von Ca²⁺ (z.B. Ref.^[272]) weist eine weniger deutliche Struktur auf. Es wird in der Literatur^[250] angenommen, dass sich beim CaDPA-Komplex die ausgeprägte Struktur ausbildet, da es sich hierbei um einen relativ starren Chelatkomplex handelt.

Die Wahl von D_2O als Lösungsmittel in der Fluoreszenz sowie die Anregungswellenlänge von 255 nm liegt darin begründet, dass das Raman-Signal von Wasser bei der Anregungswellenlänge von 266 nm mit der Fluoreszenz von CaDPA überlappt. Die Änderungen stellen sicher, dass das Raman-Signal und die kurzwellige Flanke der Fluoreszenz gut voneinander getrennt sind. Die Wahl des Lösungsmittels und der Anregungswellenlänge zeigen keinen Einfluss auf die Fluoreszenzdaten. Für ein Fluoreszenzspektrum wurden 30 Spektren zu jeweils 1 s Integrationszeit akkumuliert. Der Eingangsspalt in den Detektor wurde auf Maximum (2500 µm) gesetzt.

Das Fluoreszenzspektrum hat sein Maximum bei ~ 292 nm. Daraus resultiert ein Stokes-Shift von 2790 cm⁻¹. Das Spektrum weist, anders als die Absorption, keine Schwingungsstruktur auf. Dies ändert sich auch nicht, wenn, durch Einengung des Eingansspaltes in den Detektor, die spektrale Auflösung erhöht wird. Ab etwa 330 nm wird der Anstieg einer zweiten Bande beobachtet, welche dem Photoprodukt von CaDPA zugeordnet wird (grauer Bereich in Abb. 6.3). Begründet wird diese Zuordnung damit, dass der Anstieg spektral zur kurzwelligen Flanke des stark fluoreszierenden Photoproduktes von CaDPA passt, welches von Nudelman et. al^[271] identifiziert wurde. Außerdem wurde bei sinkender Durchflussrate der Probe ein Anstieg des Signals >330 nm beobachtet. Der Anstieg kommt zustande, da sich bei langsamerer Fließgeschwindigkeit mehr Photoprodukt im fokalen Volumen befindet. Ist die Durchflussrate zu niedrig, wird das Fluoreszenzsignal des CaDPA von dem des Photoproduktes überlagert. Dies zeigt die Notwendigkeit, die Probe mit hoher Geschwindigkeit durch den Probenkreislauf zu pumpen.

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{fl} erfolgte über einen Vergleich mit Thymidin (dT) in H₂O. Dazu wurden die Bandenintegrale der Fluoreszenzspektren bestimmt. Da beide Proben die gleiche OD aufwiesen, wurde keine Normierung der Bandenintegrale auf die absorbierte Lichtmenge durchgeführt. Der Vergleich der Integrale zeigt, dass der Wert für CaDPA um einen Faktor 5,8 kleiner ist als für dT. Mit einem Referenzwert $\phi_{fl,dT}$ von ~ 10^{-4} ^[156,273] folgt $\phi_{fl,CaDPA} = 1, 7 \cdot 10^{-5}$.

Die Strickler-Berg-Analyse^[64] (Abschnitt 2.2.1) der stationären Spektren in Abb. 6.3 resultiert in einer Ratenkonstante $k_r = 9, 8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Mit k_r und ϕ_{fl} wird über das Verhältnis (2.19) eine mittlere Fluoreszenzlebensdauer $\langle \tau_{fl,sb} \rangle = 170$ fs bestimmt.

6.3 Zeitaufgelöste Messungen

Zur weiteren Charakterisierung von CaDPA erfolgten zeitaufgelöste transiente Absorptionsund Fluoreszenzmessungen.

Aus den im vorangegangenen Abschnitt genannten Gründen wurde die Probe für die Fluoreszenzmessungen bei 255 nm angeregt. Dazu wurden mit dem TOPAS Impulse mit $\lambda = 510$ nm erzeugt und anschließend frequenzverdoppelt. Die Anregungsenergie der Messungen am Kerr-Schalter betrug 0,75 mJ, die Energie des Schaltimpulses 12 mJ. Die Anregung wurde nicht vor der Detektion mit einem Langpassfilter unterdrückt, da sie spektral vom Fluoreszenzsignal ausreichend weit entfernt war. Pro Messpunkt wurden 30 Spektren zu je 1 s Integrationszeit akkumuliert. Insgesamt wurde ein Zeitfenster von 3 ps mit 60 äquidistant verteilten Messpunkten gescannt. Die Messparameter waren im Vergleich zum stationären Spektrum unverändert. Insgesamt wurden 15 Scans gemittelt. Der Datensatz wurde entsprechend Kap. 3.5 korrigiert.



Abb. 6.4: Zeitaufgelöste Fluoreszenz von CaDPA in D₂O (pD ≈ 8 , $\lambda_{exc} = 255$ nm) als Funktion von λ und t_d . Links: Zeitverläufe bei 300 nm (blau, durchgezogene Linie) und IRF (grau, gestrichelte Linie). Mitte: Konturdarstellung. Rechts: transientes Spektrum bei $t_d = 100$ fs.

Die IRF (Abb. 6.4, links, grau) für das Instrument wurde anhand des Raman Signals von D_2O zu 270 fs (FWHM) bestimmt. Das transiente Spektrum zum Zeitpunkt der maximalen Amplitude (links) passt gut zum stationären Spektrum (Abb. 6.3). Die Form ändert sich nicht mit der Zeit, ebenso wird keine Verschiebung aufgrund von Relaxationsprozessen beobachtet. Die Bande des Photoprodukts >330 nm, welche im stationären Spektrum sichtbar ist, findet sich in den zeitaufgelösten Daten nicht wieder.

Für die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer wurde ein globaler Fit durchgeführt. Dieser benötigt für eine zufriedenstellende Anpassung an die experimentellen Daten nur eine Zeitkonstante $\tau_1 = 108 \pm 11$ fs. Für die Anpassung wird der exponentielle Zerfall mit der IRF gefaltet. Der Fit ist in Abb. 6.3, rechts, als blaue Kurve dargestellt. Da er im Gegensatz zur IRF verbreitert ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich tatsächlich um einen Beitrag der Fluoreszenz handelt und kein Artefakt durch die Anregung. Der Wert für τ_1 wurde wiederholt im Bereich von etwa 100 ± 10 fs bestimmt, sowohl in D₂O, als auch in H₂O und Anregung mit 266 nm. Die Lebensdauer liegt in der gleichen Größenordnung wie der über die Strickler-Berg Analyse erhaltene Wert für $< \tau_{fl,sb} > .$

Die fs TA-Messungen wurden von S. Fröbel durchgeführt und erfolgten mit einer Anregungsenergie von 0,9 mJ (180 µm FWHM in der Probe). Die Anregung für die Absorptionsmessungen erfolgte nahe dem Absorptionsmaximum mit 266 nm, da diese Wellenlänge gut über Frequenzverdreifachung der Fundamentalen (800 nm) erzeugt werden kann. Analog zu den Untersuchungen an TX erfolgte die Abfrage mit einem in CaF₂ erzeugten Weißlicht (25 µm FWHM), die relative Polarisation der beiden Strahlen stand zueinander im magischen Winkel. Die IRF (FWHM) des Systems lag bei 180 fs. Pro Scan erfolgten zwischen -2 und 1 ps 75 äquidistant verteilte Messpunkte, danach folgten bis 3,3 ns 89 logarithmisch verteilte Punkte. Insgesamt wurden 4 Scans gemittelt.



Abb. 6.5: Transiente Absorption von CaDPA in H₂O (pH ≈ 8 , $\lambda_{exc} = 266$ nm), durchgeführt von S. Fröbel. *Links:* Zeitverläufe für verschiedene Wellenlängen. Die Verzögerungszeit t_d ist bis 1 ps linear, danach logarithmisch aufgetragen. *Mitte:* Konturdarstellung der Absorptionsänderung in Abhängigkeit von λ und t_d . Rot bedeutet hohe, blau negative Absorption. *Rechts:* transiente Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten.

In den fs TA-Daten (Abb. 6.5) ist kein offensichtlicher Beitrag im 100 fs-Bereich erkennbar, wie er aus den Messungen am Kerr Schalter zu erwarten gewesen wäre. Zum Zeitnullpunkt zeigt sich starke Absorption am kurzwelligen Rand des Messbereichs und eine weitere, etwas schwächere Bande um 440 nm. Zudem lässt sich noch ein schwaches, breites Signal > 600 nm beobachten. Alle drei Beiträge zerfallen innerhalb von ~ 100 ps. Bis dahin zeigen sich kaum Veränderungen in der Absorption. Es bleibt über den gesamten Spektralbereich ein geringer Offset (rechts, oben) stehen, mit einem etwas stärkeren Beitrag < 400 nm.

Die Daten aus Abb. 6.5 wurden einer globalen Analyse mittels multiexponentieller Anpassung unterworfen. Mit der folgenden Begründung wurden als Eingabe drei kinetische Komponenten gewählt. Eine Komponente muss den offensichtlichen Zerfall von ~ 100 ps beschreiben. Weiterhin legen die Zeitverläufe (links) nahe, dass eine Komponente < 10 ps existiert. Aus den Fluoreszenzmessungen wird eine Komponente ~ 100 fs erwartet. Daraus resultieren zusätzlich zum Offset als Vorgabe für die Analyse drei Komponenten. Diese Anzahl reicht für eine zufriedenstellende Anpassung an die experimentellen Daten aus.

Aus der Analyse werden die drei Zerfallszeiten $\tau_1 = 110^{+60.5}_{-44}$ fs, $\tau_2 = 1, 1^{+0.5}_{-0.33}$ ps und $\tau_3 = 92 \pm 9, 2$ ps erhalten. Die Summe $\sum \Delta A_i$ (Abb. 6.6, oberstes Spektrum) der zu den τ_i gehörigen DAS $\Delta A_i(\lambda)$ in Abb. 6.6 entspricht dem Zeitnullpunktsspektrum, welches um die Zeitauflösung korrigiert wurde. τ_1 passt sehr gut zu der Zeit, die in den Fluoreszenzmessungen beobachtet werden konnte. Das entsprechende $\Delta A_1(\lambda)$ weist negative Absorptionsbanden < 350 nm und um 450 nm auf. Aufgrund der spektralen Lage lassen sich diese Beiträge weder dem GSB des CaDPA, noch seiner SE zuordnen, sondern dem Anstieg der Absorption eines angeregten Zustandes. Der Anstieg lässt sich nur schwer vom instrumentell bedingten Anstieg unterscheiden. Dies erklärt, warum keine Anzeichen für einen solchen Anstieg in Abb. 6.5 beobachtet werden konnte.

Das $\Delta A_2(\lambda)$ zeigt ein sigmoides Muster ("S"-Funktion), mit einem 0-Durchgang bei 450 nm. Diese Form kann eine spektrale Verschiebung durch Relaxationsprozesse bedeuten, ^[274,275] in diesem Fall eine Verschiebung der Bande bei 450 nm in den kurzwelligen Bereich. Ein ähnliches Verhalten deutet sich um 340 nm an. Mit dem $\Delta A_3(\lambda)$ wird der Zerfall der drei Banden (< 350 nm, ~ 450 nm, > 600 nm) beschrieben, für den bereits aus den Zeitverläufen (Abb. 6.5) eine Zerfallszeit von ~ 100 ps abgeschätzt wurde. Das Offsetspektrum entspricht den transienten Spektren zu späten t_d (Abb. 6.5).

Anschließend an die fs Messungen wurden von C. Torres transiente Absorptionsmessungen Messungen an der Nanosekunden-Anlage durchgeführt. Die Anregungsimpulse hatten eine Wellenlänge von 266 nm und eine Impulsdauer von 7 ns. Die Abfrage erfolgte mit einer gepulsten Xenon-Lampe. Aus der globalen Analyse der Daten wurde das DAS $\Delta A_{ns}(\lambda)$ erhalten.



Abb. 6.6: Aus Abb. 6.5 erhaltene DAS. Das oberste Spektrum $\sum \Delta A_i$ stellt die Summe aus allen $\Delta A_i(\lambda)$ dar. Die Farb-Kodierung basiert auf den Zuordnungen in Abb. 6.12. Blaue Spektren sind dem initial angeregten ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand (S₃) zuzuordnen, das grüne dem Zerfall des Spektrums mit $n\pi^*$ -Charakter (S₂, S₁) und das rot dem finalen ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand (T₁).


Abb. 6.7: Amplitudenspektrum aus der ns-Absorptionsmessung (durchgezogene rote Kurve), durchgeführt von C. Torres. Zusätzlich ist sowohl ein Spektrum aus der fs-Messung zu späten Zeiten (3 ns) überlagert (rot gestrichelte Linie), als auch das invertierte Grundzustandsspektrum (schwarz). Das korrigierte Triplettspektrum ist als rot-gepunktete Linie gezeichnet.

Das ns Spektrum weist im Vergleich zum fs Spektrum einen erweiterten Spektralbereich auf. Der Bereich von 320-400 nm des $\Delta A_{ns}(\lambda)$ (Abb. 6.7, rote durchgezogene Linie) lässt sich mit dem Offset-Spektrum aus den fs Messungen (rote, gestrichelte Linie) überlagern. Das $\Delta A_{ns}(\lambda)$ weist ein Maximum bei ~ 290 nm und ein Minimum um 270 nm auf. Hier überlagert der GSB eine positive Differenzabsorption.

Es wurde festgestellt, dass die Lebensdauer der transienten Spezies vom Sauerstoffgehalt des Lösungsmittels abhängig ist. In sauerstoffbefreiter Lösung wurde eine Lebensdauer von 6,8 µs bestimmt. Sie verkürzt sich in luftgesättigter Lösung ($[O_2] = 0,29 \text{ mM}^{[276]}$) auf $\tau_4=1,3$ µs. Die Lösung, die mit reinem Sauerstoff gespült wurde ($[O_2] = 1,39 \text{ mM}$), wies eine noch kürzere $\tau_4=0,3$ µs auf. Entsprechend (6.1)

$$\frac{1}{\tau_{fl}} = k_0 + k_q[O_2] \tag{6.1}$$

wurde aus den Konzentrationen und zugehörigen Lebensdauern eine unimolekulare Zerfallskonstante $k_0 = 1, 7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ und eine Quenchkonstante $k_q = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ bestimmt. Beide Werte sind in guter Übereinstimmung mit typischen Werten für organische Tripletts.^[276] Für die Bestimmung der Triplettquantenausbeute ϕ_t waren zwei Schritte nötig. Als erster Schritt wurde der Differenzabsorptionskoeffizient des $\Delta A_{ns}(\lambda)$ bestimmt. Dazu wurde das stationäre Absorptionsspektrum von CaDPA ($\varepsilon(\lambda)$, Abb. 6.3) neugezeichnet, so dass die spektrale Auflösung der Auflösung im ns-Experiment entspricht. Das Spektrum wurde invertiert, verschoben und so skaliert, so dass es mit dem Minimum des $\Delta A_{ns}(\lambda)$ überlagert (schwarze Kurve in Abb. 6.7). Der Peak dieses konvertierten Spektrums weist einen Absorptionskoeffizienten von 4808 M⁻¹cm⁻¹auf. Er wird symbolisiert durch den grauen Pfeil in Abb. 6.7 und stellt den Maßstab für die neue Achse des $\Delta A_{ns}(\lambda)$ (Differenzabsorptionskoeffizient $\Delta \varepsilon$) dar. Das Grundzustandsspektrum wurde vom $\Delta A_{ns}(\lambda)$ subtrahiert. Als Resultat wurde das Triplett-Spektrum erhalten. Es ist als rot-gepunktetete Linie dargestellt und weist einen Peak bei 280 nm auf.

Die Bestimmung von ϕ_t erfolgte dann anhand eines Vergleichs von CaDPA mit Naphthalin in CX ($\phi_{t,r} = 0, 75^{[277]}$). Die Vermessung beider Substanzen erfolgte mit gleicher Anregungsenergie und optischer Dichte der Proben bei der entsprechenden Anregungswellenlänge. Über das Verhältnis (6.2)

$$\phi_t = \phi_{t,r} \frac{\Delta A_{300\text{nm}}}{\Delta \varepsilon_{300\text{nm}}} \frac{\Delta \varepsilon_{r,414\text{nm}}}{\Delta A_{r,414\text{nm}}} = 0,8$$
(6.2)

lässt sich dann die Triplettquantenausbeute bestimmen, mit $\Delta \varepsilon_{r,414\text{nm}} = 24500 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $\Delta \varepsilon_{300\text{nm}} = 4861 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (entnommen aus Abb. 6.3). Gemessene Werte für die Differenzabsorption lagen bei $\Delta A_{300\text{nm}} \approx 7,5$ OD bzw. $\Delta A_{r,414\text{nm}} \approx 35,4$ OD. Das Verhältnis (6.2) ergibt damit für ϕ_t den Wert $0, 8 \pm 0, 2$.

6.4 Quantenchemie

Die Rechnungen zu CaDPA wurden von O. Weingart aus dem Institut für Theoretische Chemie und Quantenchemie von Prof. Marian durchgeführt. Die im Zuge dessen verwendeten quantenchemischen Methoden sind in Abschnitt 4.4 aufgeführt.

Wie in Abschnitt 4.4 bereits erwähnt wurde, orientieren sich die Rechnungen an denen für das verwandte Molekül Pyridin. Hieran konnte bereits festgestellt werden, dass ${}^{1}n\pi^{*}$ -Zustände eine große Rolle beim Zerfall des initial angeregten Zustandes sowie beim ISC spielen.^[200,201] Bei der Betrachtung der Anregung von CaDPA müssen allerdings die folgenden zusätzlichen Punkte beachtet werden. Für Pyridin muss bei einer $n\pi^{*}$ -Anregung nur das freie Elektronenpaar am Stickstoff-Atom berücksichtigt werden, wohingegen bei CaDPA neben dem freien Elektronenpaar am Stickstoff auch jene an den Carboxyl-Substituenten einbezogen werden müssen. Zudem werden für das Di-Anion DPA²⁻ diffusere Molekülorbitale erwartet als für ein neutrales Molekül, was die Verwendung größerer Basis-Sätze notwendig macht.^[202]

Da die genaue Struktur des CaDPA-Moleküls in Lösung nicht bekannt ist, wird für die Rechnungen zunächst von der Geometrie ausgegangen, wie sie in der Kristallstruktur vorliegt (Abb. 6.8).^[261,278]



Abb. 6.8: CaDPA-Dimer als Basis-Einheit in der Kristallstruktur von CaDPA.^[278] Das Ca²⁺-Ion ist 8-fach koordiniert (dreimal zu einem DPA, einmal zur Carboxylgruppe eines weiteren DPA und zu vier H₂O-Molekülen). Das Dimer weist eine planare Struktur auf, die H₂O-Moleküle stehen ausserhalb der Dimer-Ebene (ein Paar oberhalb und ein Paar unterhalb der Ebene). Jedes H₂O-Molekül-Pärchen ist an das Ca²⁺-Kation eines weiteren Komplex-Dimers koordiniert. Die Graphik ist entnommen aus Ref.^[261].

Für die Rechnungen wird das Monomer des CaDPA-Komplexes verwendet (Abb. 6.9). Das Ca²⁺-Ion ist hier dreifach koordiniert, durch die beiden Carboxyl-Sauerstoffe und das Stickstoff-Atom. Der optimierte Grundzustand für dieses Monomer weist C_{2v}-Symmetrie auf, besitzt also eine zwei-zählige Hauptdrehachse und zwei vertikale Spiegelebenen, die die Achse beinhalten. Eine Normalmoden-Analyse zeigt, dass für die Eigenwerte der Hesse-Matrix nur positive Werte vorliegen und die Struktur deshalb eine Gleichgewichtsstruktur darstellt. Bei den energetisch relevanten Molekülorbitalen ist die Elektronendichte am DPA²⁻ zentriert (Abb. 6.9). Am Ca²⁺-Ion findet sich keine nennenswerte Elektronendichte. Dass am Ca²⁺ zentrierte Orbitale keinen Einfluss auf die Photophysik haben, kann erklären, warum es in photophysikalischen Untersuchungen kaum Unterschiede darin bestehen, ob das Zentralatom ein Calcium- oder Natriumatom darstellt (Ergebnisse von Na₂DPA werden in der vorliegenden Arbeit nicht gezeigt).

Die DFT/MRCI Rechnungen zeigen, dass die initiale Anregung einen $S_0 \rightarrow S_3$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) Übergang darstellt, an welchem das HOMO und LUMO-Orbital beteiligt sind (Tab. 6.1/ Abb. 6.9). Energetisch geringfügig unterhalb des S_3 -Zustandes finden sich zwei weitere, nahezu isoenergetische Singulett-Zustände (S₁ und S₂) mit $n\pi^*$ -Charakter. Dies trifft ebenso auf die adiabatischen Energien (runde Klammern in Tab. 6.1) zu. Zur Berechnung der adiabatischen Energien wurden die Geometrien der entsprechenden Singulett-Zustände optimiert.



Abb. 6.9: Molekülorbitale (BH-LYP) des CaDPA-Komplexes, die zu den Anregungen in Tab. 6.1 beitragen.

Zustand	Anregung	Gewichtung	vert. $(ad.)$ [eV]	$[\mathrm{cm}^{-1}]$	f	Тур
S_0	GS (-1301.920946 H)	0.99	-	-	-	
S_1	$H-2 \rightarrow L$	0.50	4.76 (4.45)	38387	0.003	$n \to \pi^*$
	$\text{H-1} \rightarrow \text{L+1}$	0.34				$n \to \pi^*$
S_2	$\text{H-1} \rightarrow \text{L}$	0.47	4.79 (4.52)	38595	0.000	$n \to \pi^*$
	$\text{H-2} \rightarrow \text{L+1}$	0.35				$n \to \pi^*$
S_3	$H \rightarrow L$	0.66	4.86 (4.69)	39164	0.100	$\pi \to \pi^*$
	$\text{H-5} \rightarrow \text{L+1}$	0.13				$\pi \to \pi^*$
	$\text{H-3} \rightarrow \text{L+1}$	0.11				$\pi \to \pi^*$
T_1	$H \rightarrow L+1$	0.81	4.03(3.95)	32504	-	$\pi \to \pi^*$
T_2	$H-2 \rightarrow L$	0.49	4.19	33795	-	$\pi \to \pi^*$
T_3	$H-3 \rightarrow L$	0.43	4.48	36134	-	$\pi \to \pi^*$
	$H-3 \rightarrow L$	0.37				$\pi \to \pi^*$
T_4	$H-2 \rightarrow L$	0.53	4.52	36457	-	$n \to \pi^*$
	$\text{H-1} \rightarrow \text{L+1}$	0.29				$n \to \pi^*$
T_5	$\text{H-1} \rightarrow \text{L}$	0.46	4.59	37021	-	$n \to \pi^*$
	$\text{H-2} \rightarrow \text{L+1}$	0.35				$n \to \pi^*$
T_6	$\text{H-3} \rightarrow \text{L+1}$	0.50	5.01	40409	-	$\pi \to \pi^*$
	$\text{H-4} \rightarrow \text{L}$	0.28				$\pi \to \pi^*$

Tab. 6.1: Energie des Grundzustandes S_0 sowie optische Eigenschaften der ersten drei angeregten Singulett-Zustände und der ersten sechs angeregten Triplett-Zustände. Es sind die Orbitale angegeben, die hauptsächlich zum Übergang beitragen, sowie deren Gewichtung. Die vertikalen Anregungsenergien sind relativ zum S_0 angegeben, in runden Klammern sind die adiabatischen Energien hinzugefügt. fbezeichnet die Oszillatorstärke.

Der S₃-Zustand ist der niedrigste angeregte Singulett-Zustand, der eine deutliche Oszillatorstärke (f = 0, 1) aufweist. Aus dem stationären Absorptionsspektrum (Abb. 6.3) lässt sich für den Übergang in den S₃-Zustand, nach Umrechnung auf eine Frequenzachse, über Gl. (2.11) eine Oszillatorstärke von 0,09 bestimmen. Theorie und Experiment weisen eine sehr gute Übereinstimmung auf. Die vertikale Anregungsenergie wurde zu 39164 cm⁻¹ berechnet. Sie weicht damit um 2127 cm⁻¹ vom experimentell gemessenen Absorptionsspektrum ab, welches sein Absorptionsmaximum bei 270 nm (37037 cm⁻¹) hat. In der Literatur^[200] finden sich für Pyridin Korrekturen für Nullpunkts-Schwingungen, die in der gleichen Größenordnung liegen, allerdings Lösungsmittel-Effekte vernachlässigen.

Unter Berücksichtigung von Nullpunktskorrekturen und Temperatureffekten wird das Spektrum in Abb. 6.10 (schwarze Kurve) bestimmt. Damit aus den berechneten Anregungsenergien und Oszillatorstärken das Spektrum erhalten wird, wurden diese mit einer Gauß-Funktion (FWHM = 5 nm) gefaltet. Es sei darauf hingewiesen, dass mit der verwendeten Methode keine Schwingungsprogressionen reproduziert werden können. Der Graphik sind ebenfalls die vertikale Anregungsenergie (blau) und das experimentelle Spektrum (dunkelrot) aus Abb. 6.3 beigefügt. Das berechnete Spektrum weist zwei Banden mit hoher Intensität bei etwa 230 bzw. 260 nm auf. Die niederenergetische Bande kann dem Übergang in den S₃-Zustand zugeordnet werden. Die Bande weist im Vergleich zur vertikalen Anregungsenergie eine Verschiebung um 7 nm (1000 cm⁻¹) zu geringeren Energien auf. Die zweite Bande, welche eine höhere Intensität aufweist, wird einem höheren Singulett-Zustand mit $\pi\pi^*$ -Charakter zugeordnet (S₇₋₉), wobei Übergänge von tiefergelegenen π -Orbitalen (HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5) zum LUMO und LUMO+1 beitragen. Für das berechnete vertikale Spektrum findet sich unter den berechneten Zuständen kein Übergang mit ausreichender Oszillatorstärke. Möglicherweise wird ein höher gelegener angeregter Zustand durch thermisch zugängliche Geometrieverzerrungen energetisch abgesenkt.



Abb. 6.10: Gezeigt ist das berechnete UV Spektrum von CaDPA in H₂O (schwarze Kurve). Die Achse, die die Oszillatorstärke zeigt (links) gehört ausschließlich zur vertikalen Anregungsenergie des S₃, dargestellt in blau. Das experimentelle Spektrum (Abb. 6.3) wurde zum besseren Vergleich in dunkelrot hinzugefügt (rechte Achse).

Zur Berechnung der vertikalen Emissionsenergie wird eine Geometrie-Optimierung der Struktur des hellen S₃-Zustands durchgeführt, wobei die C_{2v} -Symmetrie erhalten bleibt. Die berechnete Energie ist mit 36049 cm⁻¹ vergleichbar mit der experimentell bestimmten

Energie (34247 cm⁻¹). Aus der Differenz zwischen vertikaler Anregungs- und Emissionsenergie lässt sich eine Stokes Verschiebung von 3115 cm⁻¹ errechnen. Diese ist etwas größer als der experimentelle Wert von 2790 cm⁻¹. Der Unterschied könnte dadurch erklärt werden, dass bei den Berechnungen von einem vollständig relaxierten S₃-Zustand ausgegangen wird. Die Experimente hingegen deuten daraufhin, dass der Zerfall des Zustandes vor der vollständigen Relaxation abgeschlossen ist. Ist dies der Fall, ist die kleinere Stokes Verschiebung nicht überraschend. Die Änderungen der Zustandsenergien der drei tiefstliegenden Singulett-Zustände während der Relaxation vom Franck-Condon-Punkt des S₃-Zustands (S₀-Grundzustandsgeometrie) zur S₃-Minimumsgeometrie werden durch die linear interpolierten Energieprofile (LIPs, Abb. 6.11) dargestellt. Während der Relaxation kommt es zu einer Kreuzung des S₃-Zustands mit beiden energetisch nah liegenden $n\pi^*$ -Zustände möglich. Nach Tab. 6.1 sind auch fünf Triplett-Zustände in energetischer Reichweite des S₃-Zustands. Die untersten drei Triplett-Zustände weisen $\pi\pi^*$ -Charakter, die nächsten beiden, etwas höher gelegenen Zustände $n\pi^*$ -Charakter auf.



Abb. 6.11: Linear interpolierte Energieprofile (LIPs) für die drei niedrigsten angeregten Singulett-Zustände (S₁ - S₃) von CaDPA in H₂O. Punkt 0 entspricht der S₀-Geometrie (Franck-Condon-Punkt des S₃-Zustands) und der letzte Punkt der S₃-Minimumsgeometrie.

6.5 Diskussion

Im Folgenden soll aus den vorliegenden experimentellen Daten und quantenchemischen Rechnungen ein Schema (Abb. 6.12) für die photophysikalischen Prozesse im angeregten CaDPA hergeleitet werden.



Abb. 6.12: *Rechts*: Schematische Darstellung der Photophysik von CaDPA. Die zugeordneten Zeitkonstanten sind den Experimenten entnommen. Die berechneten adiabatischen Energien der Zustände sind in cm⁻¹ hinzugefügt. *Links*: Die Molekülorbitale und die farblich kodierten, geschwungenen Pfeile (Zuordnung entsprechend dem Schema rechts) sollen den Charakter der angeregten Zustände verdeutlichen.

Die erste Bande des Absorptionsspektrums (Abb. 6.3) wurde bereits im vorangegangenen Kapitel dem $S_0 \rightarrow S_3$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) Übergang zugeordnet (blaue Farb-Kodierung in Abb. 6.12). Die Experimente zeigen, dass dieser helle ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand eine kurze Lebensdauer von 110 fs aufweist. Da eine sehr hohe Triplettquantenausbeute (Abschnitt 6.3) vorliegt, kann der schnelle Zerfall des ${}^1\pi\pi^*$ -Zustands nicht (nur) durch schnelle IC in den S_0 erfolgen. Energetisch mögliche Alternativen zu diesem IC sind sowohl ISC in die fünf niedrigsten angeregten Triplett-Zuständen, als auch IC in die beiden niedrigsten angeregten Singulett-Zustände.

Basierend auf SOC-Konstanten für Pyridin^[200], welche in der Größenordnung von 10 cm⁻¹ liegen, lassen sich über Gl. (2.24) die ISC-Zeitkonstanten bestimmen. Die Berechnung benötigt neben einigen Naturkonstanten die adiabatische Energiedifferenz zwischen dem

 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustand und dem jeweiligen Triplettzustand, in den der Übergang erfolgen soll. Die Werte lassen sich Tab. 6.1 entnehmen. Weiterhin wird die Reorganisationsenergie benötigt. Diese lässt sich aus der Energiedifferenz zwischen der adiabatischen Energie des $^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustandes und der vertikalen Anregungsenergie des entsprechenden Triplettzustandes berechnen. Bei der Berechnung der ISC-Zeitkonstanten werden untere Grenzen von 1-10 ps vorausgesagt, welche damit noch um einiges größer sind, als die experimentell bestimmte Zeitkonstante für den ersten Prozess. Aufgrund dessen erscheint ein direktes ISC vom ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustand unwahrscheinlich. Es deutet darauf hin, dass der Zerfall des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustands über IC in einen der beiden tieferliegenden Singulett-Zustände mit $n\pi^*$ -Charakter abläuft. Die Energieprofile in Abb. 6.11 zeigen, dass während der Relaxation des ${}^{1}\pi\pi^{*}$ -Zustands ein Barriere-freier Übergang in beide ${}^{1}n\pi^{*}$ -Zustände möglich ist. Eine Aussage darüber, welcher der beiden Zustände besetzt wird, ist derzeit noch nicht möglich. Die Experimente zeigen, dass der Zerfall des ${}^{1}n\pi^{*}$ -Zustands mit etwa 90 ps abläuft. Die Ergebnisse der ns-Messung zeigen, dass während dieses Zerfalls die Besetzung des tiefstliegenden angeregten Triplett-Zustandes stattfindet. Dieser weist $\pi\pi^*$ -Charakter auf und der Übergang von einem der beiden ${}^{1}n\pi^{*}$ -Zustände ist damit El-Saved erlaubt (Abschnitt 2.2.2).

Im Folgenden soll darauf eingegangen werden, welche möglichen Rückschlüsse die gezeigten Ergebnisse auf die Wechselwirkungen zwischen angeregtem CaDPA und DNA zulassen. Die Aussagen gelten unter der Annahme, dass die DNA mit CaDPA wechselwirkt, welches im Wasser des Sporenkerns gelöst ist oder sich CaDPA als Feststoff ähnlich zum gelösten Komplex verhält. Aufgrund der kurzen Lebensdauer des $1\pi\pi^*$ -Zustands werden Transferprozesse (Energie, Elektron, Loch) zur DNA ausgeschlossen. Der besetzte $1n\pi^*$ -Zustand hingegen weist eine Lebensdauer auf, die lang genug ist, damit solch ein Prozess stattfinden kann. Voraussetzung dafür ist, dass CaDPA und DNA dabei in Kontakt zueinander stehen. Die adiabatische Energie des $1n\pi^*$ -Zustands ist mit ~ 36000 cm⁻¹ hoch genug, damit ein Energietransfer stattfinden kann. Die adiabatischen Energien der $1\pi\pi^*$ -Zustände der DNA-Basen wurden für diesen Vergleich aus dem Mittelpunkt zwischen Absorptions- und Emissionsspektren^[279] abgeschätzt und liegen im Bereich von ~34000 cm⁻¹.

Die Lebensdauer des final bevölkerten, angeregten Tripletts ist hoch genug, dass durch Diffusion angeregtes CaDPA und DNA zueinander finden können, insofern die Diffusion im Sporenkern möglich ist. Auch die adiabatische Energie des Tripletts ist mit ~ 32000 cm⁻¹ ausreichend hoch, damit ein Energietransfer möglich ist. Die Triplett-Energien von DNA-Basen liegen entsprechend Ref.^[280] zwischen ~ 26000 cm⁻¹ und ~ 28000 cm⁻¹. Es sollte also ein exergonischer Triplett-Energietransfer möglich sein.

7 Resümee

Eine Zielstellung dieser Arbeit war es, ein System für die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie basierend auf dem optischen Kerr-Effekt zu bauen. Mit diesem sollte es möglich sein, kurzlebige UV-Chromophore zu untersuchen, deren spektraler Emissionsbereich für traditionelle CCD-Detektoren schwer zugänglich ist. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass durch eine geeignete Wahl von Optiken und Detektionseinheit (CCD, Gitter) die Detektion von Emissionen ab einer Wellenlänge von etwa 270 nm möglich ist. Durch den Einbau von zwei Photodioden, welche synchronisiert mit dem Detektor die Intensitäten von Schalt- und Anregungsimpuls erfassen, wurde es möglich, die Intensitätsschwankungen beider Impulse, die während eines Mess-Tages auftreten, zu ermitteln und den Datensatz darauf hin zu korrigieren. Es wurde gezeigt, dass auf diese Weise rauschärmere Zeitverläufe erhalten werden. Eine hausintern entwickelte Software ermöglicht eine komfortable, automatisierte Ansteuerung von Detektor, Photodioden und Verzögerungsschiene. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein System aufgebaut wurde, welches die gestellten Anforderungen voll erfüllt. Ein nächster Schritt sollte sein, die fehlenden Zusatzfunktionen in der Software zu ergänzen, sowie die Anwendbarkeit des System bei der Vermessung langlebiger Emissionen (mehrere hundert Pikosekunden) zu optimieren.

Mit dem präsentierten System wurde das Emissionsverhalten von TX in den aprotischen Lösungsmitteln CX und MeCN (~400 nm) untersucht. Es konnte für beide Lösungsmittel ein zweiphasiger Fluoreszenzzerfall beobachtet werden, wobei die Zeitkonstanten für CX und MeCN um eine Größenordnung auseinanderlagen. Für CX konnte im Verlauf der vorliegenden Arbeit, in Kombination mit transienten Absorptionsmessungen und quantenchemischen Rechnungen, der Ursprung des zweiphasigen Zerfalls aufgedeckt werden. Hier wurde als erster Prozess ein IC-Prozess identifiziert, welchem dann ein ISC-Prozess folgt. In wiefern sich dieser Weg zur Bevölkerung des ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Zustandes auch auf die Prozesse in MeCN auswirkt, bleibt weiterhin zu klären. Quantenchemische Rechnungen deuten darauf hin, dass als initialer Prozess die IC durchaus plausibel ist.

Im Hinblick auf die UV-Resistenz bakterieller Sporen wurden erste Untersuchungen zu den angeregten Zuständen im Calcium-Komplex der Dipicolinsäure CaDPA in wässriger Lösung durchgeführt. Aufgrund der sehr kurzen Lebensdauer und dem Emissionsmaximum im UV (~290 nm) wurde bisher noch kein Fluoreszenzspektrum von CaDPA in der Literatur publiziert. Mit dem hier verwendeten Kerr-Schalter-System war es möglich, erstmalig zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren dieses Komplexes zu präsentieren. Die experimentellen Daten und quantenchemischen Berechnungen erlauben es, ein Zerfallsschema für CaDPA aufzustellen. Bisher wird angenommen, dass sich einem sehr schnellen IC-Prozess ein ebenfalls schneller ISC-Prozess anschließt. Hinsichtlich der Interaktion zwischen CaDPA und DNA zeigen die quantenchemischen Rechnungen, dass ein Energietransfer (sowohl Singulett- als auch Triplettenergie), wie er in der Literatur vermutet wird, durchaus im Rahmen des Möglichen liegt.

Auch wenn sicherlich noch Verbesserungen am Kerr-Schalter-System möglich sind, zeigen die präsentierten Studien, dass es sich als sehr nützliches Instrument bei der Erforschung ultrakurzer Prozesse angeregter Zustände erwiesen hat.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Signalbeiträge in der transienten Absorption	6
2.1	Elektromagnetische Welle.	11
2.2	Polarisationszustände von Licht	12
2.3	Drahtgitterpolarisatoren	13
2.4	Normale Dispersion.	15
2.5	Nichtlineare Kennlinie eines Elektrons.	17
2.6	Jablonski-Diagramm	18
2.7	Vertikale Anregungsenergie und adiabatische Energiedifferenz	21
2.8	Mirror-Image-Rule	25
2.9	Schematische Darstellung der dynamischen Solvatation	26
2.10	Mechanismus der verzögerten Fluoreszenz vom E-Typ (TADF, thermally	
	activated delayed fluorescence). $F = normale Fluoreszenz.$	27
2.11	Einfluss des Bahndrehimpuls operators (rot) bei Übergang von einem $\pi\pi^*$ -	
	in ein $n\pi^*$ - Orbital. Graphik entnommen aus Ref. ^[95]	33
2.12	El-Sayed Regel	36
3.1	Prinzip des optischen Tors	38
3.2	Schematische Darstellung eines Kerr-Schalters	39
3.3	Index-Ellipsoid	41
3.4	Phasenverschiebung bei Durchgang durch eine Verzögerungsplatte	42
3.5	Schematische Darstellung der Signalbeiträge zu einem beliebigen Zeitpunkt	
	$\mathbf x$ des Fluoreszenzzerfalls	47
3.6	Konfigurationen der Polarisatoren.	48
3.7	Gekreuzte Polarisatoren: Geometrischer Effekt	49
3.8	Querschnitt durch ein Cassegrain-Objektiv	51
3.9	Reflektivität von Al für s- und p-polarisiertes Licht.	52
3.10	Medium im Gaußschen Strahlenbündel.	53
3.11	Phasenfehlanpassungsbedingung bei der THG	55
3.12	Skizze des Kerr-Schalter Systems	57
2 1 2		00

3.14	Über verschiedene Methoden ermittelte Sensitivität des Kerr-Schalters	62
3.15	Sensitivität und Korrektur für TX in CX	63
3.16	Spektrale Sensitivität des Instruments im UV (Gitter Blaze300)	63
3.17	Angewendete Korrekturfunktion. Thymidin in Wasser.	64
3.18	Kontrast und Schalt-Effizienz	66
3.19	Transmission durch PA-Paar	66
3.20	Spektrum THG des Schalt-Impulses	67
3.21	Zuverlässigkeit der Photodioden	68
3.22	Bestimmung des Exponenten für die Abhängigkeit der THG von I_g	69
3.23	Internal Response Function für Cyclohexan und D_2O	70
3.24	Dispersion des Weißlichts.	72
3.25	Maxima der Zeitverläufe aus Abb. 3.24	73
3.26	Einfluss der Korrekturen unter Einbezug der Photodioden.	76
3.27	Konturplot DPNA/MeCN	78
3.28	Schematische Darstellung des Datenflussprinzip am Beispiel von drei Ope-	
	rationen mit anschliessender Ausgabe.	80
3.29	Schematische Darstellung des Zustandsautomaten. Dieser dient als Grund-	
	gerüst für die Mess-Software	82
3.30	Frontpanel von <i>momo.</i>	83
3.31	Datenfluss Aufnahme-Modi.	84
3.32	Registerkarte 'Scan', Unterregister 'Single Spectra'.	88
3.33	Ablauf des Befehls Scan.	89
4.1	Aufbau der transienten Absorption im fs-Bereich.	94
5.1	TX als Schutzgruppe	101
5.2	Ratenschema TX/MeOH, angelehnt an Ref. ^[79]	102
5.3	Ratenschema TX/CX, adaptiert von Ref. ^[221]	103
5.4	stationäre Spektren TX/CX	105
5.5	Zeitaufgelöste Fluoreszenz von TX/CX	106
5.6	DAS aus zeitaufgelöster Fluoreszenz für TX in CX	108
5.7	Transiente Absorption von TX/CX	109
5.8	DAS/SAS von TX/CX aus fs TA	111
5.9	DFT/MRCI Energie profil für TX/CX, linear interpoliert zwischen ${}^{1}\pi\pi^{*},$	
	${}^{1}n\pi^{*}$ und ${}^{3}\pi\pi^{*}$ (Gleichgewichtsgeometrien).	114
5.10	Vergleich berechneter SAS von TX in CX mit berechneten transienten	
	Spektren.	116
5.11	Kinetisches Schema für TX in CX.	118
5.12	Stationäre Spektren von TX/MeCN.	121

5.13	Zeitaufgelöste Fluoreszenz von TX/MeCN
5.14	DAS von TX/MeCN aus Fluoreszenz
5.15	Transiente Absorption von TX/MeCN
5.16	DAS von TX/MeCN aus fs TA
5.17	LIPs für TX in MeCN
6.1	Struktur von DPA und CaDPA
6.2	DNA-Photoschäden
6.3	Stationäre Spektren von CaDPA
6.4	fs-Fluoreszenz von CaDPA in D ₂ O
6.5	fs-TA von CaDPA
6.6	DAS von CaDPA aus fs TA
6.7	Amplitudenspektrum aus der ns-Absorptionsmessung
6.8	Kristallstruktur von CaDPA
6.9	Molekülorbitale (BH-LYP) des CaDPA-Komplexes
6.10	Berechnetes UV Spektrum von CaDPA in $H_2O.$
6.11	LIPs für die drei niedrigsten angeregten Singulett-Zustände von CaDPA. $$. 145
6.12	Schematische Darstellung der Photophysik von CaDPA

Tabellenverzeichnis

2.1	Zeitskalen von photophysikalischen Prozessen.	19
3.1	Nicht-linearer Brechungsindex verschiedener Materialien. Gelistet sind nur Materialien, bei denen gilt $\lambda_c \leq 320 \text{ nm}$ (λ_c ist die Absorptionskante auf der UV-Seite, bei der die Absorption 50% beträgt). Entnommen aus Ref. ^[125] , ^{a)} aus Ref. ^[116]	45
5.1	ISC Ratenkonstanten für TX/CX	117
6.1	Berechnungen zu CaDPA.	143

Literaturverzeichnis

- P. Atkins, *Physikalische Chemie*, *Dritte Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
- [2] R. Brückner, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2003, 2, 235–236.
- [3] M. Eigen, Angewandte Chemie, 1968, 80, 892–906.
- [4] R. Norrish and G. Porter, *Nature*, 1949, **164(4172)**, 658.
- [5] G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London), 1950, **200**, 284–300.
- [6] Femtosecond laser pulses: principles and experiments, ed. C. Rullière, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2nd edn., 2005.
- [7] Ultrashort Laser Pulse Phenomena, Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale, ed. J. Diels and W. Rudolph, Academic Press Inc. / Elsevier Inc., 2nd edn., 2006.
- [8] Raman/IR Atlas of Organic Compounds, ed. B. Schrader and W. Meier, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- [9] N. Turro, V. Ramamurthy and J. Scaiano, Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules, University Sciences Books, Sausalito, California, 2010.
- [10] A. Zewail, J. Phys. Chem. A, 2000, **104**, 5560–5694.
- [11] R. Berera, R. van Grondelle and J. T. M. Kennis, *Photosynth. Res.*, 2009, **101**, 105–118.
- [12] Time Correlated Single Photon Counting, ed. D. O'Connor and D. Phillips, Academic Press, London, 1984.
- [13] M. P. Heitz, and M. Maroncelli, The Journal of Physical Chemistry A, 1997, 101, 5852–5868.
- [14] S. Shapiro, Topics in Applied Physics, 1977, 18, year.
- [15] S. Saha, P. K. Mandal and A. Samanta, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6, 3106–3110.

- [16] A. Takahashi, M. Nishizawa, Y. Inagaki, M. Koishi and K. Kinoshita, Proc. SPIE, 1994, 2116, 275–284.
- [17] C. Belzile, J. Kieffer, C. Cote, T. Oksenhendler and D. Kaplan, *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, 73, 1617–1620.
- [18] G. H. Kassier, K. Haupt, N. Erasmus, E. Rohwer, H. Von Bergmann, H. Schwoerer, S. M. Coelho and F. D. Auret, *Rev. Sci. Instrum.*, 2010, 81, 105103.
- [19] S. Arzhantsev and M. Maroncelli, Appl. Spectrosc., 2005, 59, 206–220.
- [20] I. Eom and T. Joo, J. Chem. Phys., 2009, 131, year.
- [21] A. Douhal, M. Sanz, M. Carranza, J. Organero and L. Santos, *Chemical Physics Letters*, 2004, **394**, 54 60.
- [22] M. Sajadi, M. Quick and N. P. Ernsting, Appl. Phys. Lett., 2013, 103, year.
- [23] X.-X. Zhang, C. Wuerth, L. Zhao, U. Resch-Genger, N. P. Ernsting and M. Sajadi, *Rev. Sci. Instrum.*, 2011, 82, year.
- [24] H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, B. Valeur, J.-i. Hotta, M. Ameloot, N. P. Ernsting, T. Gustavsson and N. Boens, *Pure Appl. Chem.*, 2014, 86, 1969–1998.
- [25] T. Gustavsson, L. Cassara, V. Gulbinas, G. Gurzadyan, J.-C. Mialocq, S. Pommeret, M. Sorgius, and P. van der Meulen, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102, 4229–4245.
- [26] J. Takeda, K. Nakajima, S. Kurita, S. Tomimoto, S. Saito and T. Suemoto, *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 10083–10087.
- [27] S. Tomimoto, H. Nansei, S. Saito, T. Suemoto, J. Takeda and S. Kurita, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81, 417–420.
- [28] R. Schanz, S. Kovalenko, V. Kharlanov and N. Ernsting, Appl. Phys. Lett., 2001, 79, 566–568.
- [29] S. Kinoshita, H. Ozawa, Y. Kanematsu, I. Tanaka, N. Sugimoto and S. Fujiwara, *Rev. Scientific Instruments*, 2000, **71**, 3317–3322.
- [30] B. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth and P. Gilch, Appl. Phys. B, 2003, 76, 809–814.
- [31] R. Nakamura and Y. Kanematsu, Rev. Sci. Instrum., 2004, 75, 636–644.
- [32] R. Mundt, T. Villnow, C. T. Ziegenbein, P. Gilch, C. Marian and V. Rai-Constapel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 6637–6647.
- [33] N. K. Schwalb and F. Temps, *Science*, 2008, **322**, 243–245.
- [34] N. K. Schwalb, T. Michalak and F. Temps, J. Phys. Chem. B, 2009, 113, 16365– 16376.

- [35] D. Markovitsi, T. Gustavsson and I. Vaya, J. Phys. Chem. Lett., 2010, 1, 3271–3276.
- [36] T. Gustavsson, A. Banyasz, E. Lazzarotto, D. Markovitsi, G. Scalmani, M. J. Frisch, V. Barone, and R. Improta, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 607–619.
- [37] J. Janesick and G. Putnam, Annu. Rev. Nucl. Part. Sci., 2003, 53, 263–300.
- [38] D. Meschede, Optik, Licht und Laser, Teubner B.G. GmbH, 1999.
- [39] H. Niedrig, *Optik*, 1993, **3**, 9.
- [40] W. Zinth and U. Zinth, Optik: Lichtstrahlen-Wellen-Photonen, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2013.
- [41] G. A. Reider, in *Photonik: Eine Einführung in die Grundlagen*, Springer Vienna, Vienna, 2012, ch. Licht als elektromagnetische Welle, pp. 1–34.
- [42] C. Gerhard, in *Tutorium Optik*, Springer, 2016, pp. 81–120.
- [43] S.-W. Ahn, K.-D. Lee, J.-S. Kim, S. H. Kim, J.-D. Park, S.-H. Lee and P.-W. Yoon, *Nanotechnology*, 2005, 16, 1874.
- [44] P. Yeh, A. Yariv and C.-S. Hong, *JOSA*, 1977, **67**, 423–438.
- [45] A. Yariv and P. Yeh, JOSA, 1977, 67, 438–447.
- [46] P. Yeh, Opt. Commun., 1978, 26, 289–292.
- [47] L. Bergmann, H. Niedrig and C. Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik: Wellenund Teilchenoptik, Walter de Gruyter, 2004.
- [48] M. Hesse, H. Meier and B. Zeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme Verlag, 2005, vol. 7.
- [49] A. Jabłoński, Zeitschrift für Physik, 1935, 94, 38–46.
- [50] P. W. Atkins and R. Friedman, 2011.
- [51] G. Wedler and H.-J. Freund, Lehrbuch der physikalischen Chemie, John Wiley & Sons, 2012.
- [52] P. Klán and J. Wirz, Photochemistry of organic compounds: From concepts to practice, John Wiley & Sons, 2009.
- [53] N. Turro, V. Ramamurthy and J. Scaiano, Principles of Molecular Photochemistry. An Introduction, University Sciences Books, Sausalito, California, 2009.
- [54] M. Hesse, H. Meier and B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, 2011.
- [55] P. W. Atkins, A. Höpfner, A. Schleitzer and M. Bär, *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim, 1987.

- [56] W. Demtröder, Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken, Springer-Verlag, 2007.
- [57] T. Elsaesser and W. Kaiser, Annu. Rev. Phys. Chem., 1991, 42, 83–107.
- [58] J. Owrutsky, D. Raftery and R. Hochstrasser, Annu. Rev. Phys. Chem., 1994, 45, 519–555.
- [59] R. M. Stratt and M. Maroncelli, The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100, 12981–12996.
- [60] A. Einstein, *Physikalische Zeitschrift*, 1917, **18**, 121–128.
- [61] W. W. Parson, Modern Optical Spectroscopy, With Exercises and Examples from Biophysics and Biochemistry, Student Edition, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2009.
- [62] G. N. Lewis and M. Kasha, Journal of the American Chemical Society, 1945, 67, 994–1003.
- [63] T. Förster, Zeitschrift Naturforschung Teil A, 1951, 6, 470.
- [64] S. Strickler and R. Berg, J. Chem. Phys., 1962, 37, 814–822.
- [65] J. B. Birks and D. J. Dyson, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1963, 275, 135–148.
- [66] R. T. Ross, *Photochemistry and Photobiology*, 1975, **21**, 401–406.
- [67] Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition, ed. J. Lakowicz, Springer, New York, 2006.
- [68] M. Kasha, Discuss. Faraday. Soc., 1950, 14–19.
- [69] M. Beer and H. Longuet-Higgins, The Journal of Chemical Physics, 1955, 23, 1390– 1391.
- [70] W. Leupin and J. Wirz, J. Am. Chem. Soc., 1980, **102**, 6068–6075.
- [71] W. Leupin, D. Magde, G. Persy and J. Wirz, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 17–22.
- [72] E. Thyrhaug, P. Hammershøj, K. S. Kjær, T. J. Sørensen, N. H. Harrit, M. M. Nielsen and K. Bechgaard, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2014, **13**, 1093–1105.
- [73] B. Bagchi, Annu. Rev. Phys. Chem., 1989, 40, 115–141.
- [74] B. Bagchi and B. Jana, Chem. Soc. Rev., 2010, **39**, 1936–1954.
- [75] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan and M. Maroncelli, J. Phys. Chem., 1995, 99, 17311–17337.
- [76] G. von Bünau and T. Wolff, *Photochemie*, VCH, Weinheim, 1987.

- [77] C. Parker and C. Hatchard, Transactions of the Faraday Society, 1963, 59, 284–295.
- B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, H. Satzger, F. Milota, B. Fierz, T. Kiefhaber,
 W. Zinth and P. Gilch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 3432–3439.
- [79] T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, C. M. Marian and P. Gilch, J. Phys. Chem. A, 2014, 118, 11696–11707.
- [80] B. Nickel, *Helv. Chim. Acta*, 1978, **61**, 198–222.
- [81] B. Nickel and H.-J. Karbach, *Chem. Phys.*, 1990, **148**, 155–182.
- [82] P. A. Dirac, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1927, 243–265.
- [83] R. D. Miller, G. McLendon, A. Nozik, W. Schmickler and F. Willig, 1995.
- [84] A. Nitzan, Chemical Dynamics in Condensed Phase, Oxford University Press, Oxford, New York, 2006.
- [85] R. A. Marcus, J. Chem. Phys., 1956, 24, 966–978.
- [86] M. Etinski, J. Tatchen and C. M. Marian, The Journal of chemical physics, 2011, 134, 154105.
- [87] F. Duschinsky, Acta Physicochim. URSS, 1937, 7, 551–566.
- [88] F. G. Mehler, Journal für die reine und angewandte Mathematik, 1866, 66, 161–176.
- [89] J. J. Markham, Reviews of Modern Physics, 1959, **31**, 956.
- [90] D. Halliday, R. Resnick and J. Walker, Fundamentals of Physics., New York: John Wiley & Sons. ISBN 04171339830, 1997.
- [91] I. N. Levine, Quantum chemistry, 5th Edition, Allyn Bacon, New York, USA, 2000.
- [92] P. Atkins and J. De Paula, Atkins' Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 2010.
- [93] M. Ladd, Symmetry of Crystals and Molecules, Oxford University Press, USA, 2014.
- [94] J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, Walter de Gruyter, 2003.
- [95] T. Villnow, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, 2015.
- [96] C. M. Marian, Reviews in computational chemistry, 2001, 17, 99–204.
- [97] A. Szabo and N. S. Ostlund, Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory, Courier Dover Publications, 2012.
- [98] M. Kasha, Acta Physica Polonica-Series A General Physics, 1999, 95, 15–36.

- [99] M. El-Sayed, The Journal of Chemical Physics, 1964, 41, 2462–2467.
- [100] S. K. Lower and M. A. El-Sayed, *Chemical Reviews*, 1966, 66, 199–241.
- [101] M. A. El-Sayed, Accounts of Chemical Research, 1968, 1, 8–16.
- [102] A. Rodriguez-Serrano, V. Rai-Constapel, M. C. Daza, M. Doerr and C. M. Marian, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2012, **11**, 1860–1867.
- [103] R. M. Hochstrasser, H. Lutz and G. W. Scott, Chem. Phys. Lett., 1974, 24, 162–167.
- [104] D. E. Damschen, C. D. Merritt, D. L. Perry, G. W. Scott and L. D. Talley, J. Phys. Chem., 1978, 82, 2268–2272.
- [105] C. Ley, F. Morlet-Savary, P. Jacques and J. P. Fouassier, *Chem. Phys.*, 2000, 255, 335–346.
- [106] M. A. Duguay and J. W. Hansen, Appl. Phys. Lett., 1969, 15, 192–194.
- [107] M. Duguay and J. Hansen, Optics Communications, 1969, 1, 254 256.
- [108] R. Trebino and D. Kane, J. Opt. Soc. Am. A-Opt. Image Sci. Vis., 1993, 10, 1101–1111.
- [109] P. Matousek, M. Towrie and A. Parker, *Appl. Spectr.*, 1999, **53**, 1485–1489.
- [110] L. Wang, P. P. Ho and R. R. Alfano, Appl. Opt., 1993, 32, 5043–5048.
- [111] Y. Kanematsu, H. Ozawa, I. Tanaka and S. Kinoshita, J. Luminescence, 2000, 87-9, 917–919.
- [112] R. Nakamura and Y. Kanematsu, J. Luminescence, 2001, 94, 559–563.
- [113] H.-S. Albrecht, P. Heist, J. Kleinschmidt, D. van Lap and T. SchrĶder, Applied Physics B, 1992, 55, 362–364.
- [114] A. Brun, P. Georges, G. L. Saux and F. Salin, Journal of Physics D: Applied Physics, 1991, 24, 1225.
- [115] P. M. Rentzepis, M. R. Topp, R. P. Jones and J. Jortner, Phys. Rev. Lett., 1970, 25, 1742–1745.
- [116] R. Adair, L. Chase and S. A. Payne, *Physical Review B*, 1989, **39**, 3337.
- [117] R. DeSalvo, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan and E. W. V. Stryland, Opt. Lett., 1993, 18, 194–196.
- [118] M. Sheik-bahae, A. A. Said and E. W. V. Stryland, Opt. Lett., 1989, 14, 955–957.
- [119] M. Sheik-Bahae, A. Said, T.-H. Wei, D. Hagan and E. V. Stryland, Quantum Electronics, IEEE Journal of, 1990, 26, 760–769.

- [120] J. Wang, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan and E. W. V. Stryland, J. Opt. Soc. Am. B, 1994, 11, 1009–1017.
- [121] S. S. Jha and N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, 1968, **171**, 891–898.
- [122] C. Flytzanis, *Physics Letters A*, 1970, **31**, 273 274.
- [123] C. C. Wang, *Phys. Rev. B*, 1970, **2**, 2045–2048.
- [124] M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland, Phys. Rev. Lett., 1990, 65, 96–99.
- [125] R. Nakamura and Y. Kanematsu, Review of Scientific Instruments, 2004, 75, 636– 644.
- [126] M. J. Weber, Handbook of optical materials, CRC press, 2002, vol. 19.
- [127] B. Wherrett, A. Walker and F. Tooley, Optical Nonlinearities and Instabilities in Semiconductors ed. Haug, H, 1988.
- [128] F. Bouchy, F. Pepe and D. Queloz, Astronomy & Astrophysics, 2001, 374, 733–739.
- [129] P. Yeh, JOSA, 1982, **72**, 507–513.
- [130] P. Yeh, *Optical Review*, 2009, **16**, 192–198.
- [131] J. Krása, J. Jiřička and M. Lokajíček, *Physical Review E*, 1993, 48, 3184.
- [132] J. J. J. Krasa, M. Lokajicek, *Physics Letters A*, 1994, **186**, 279 282.
- [133] P. Török, P. Higdon and T. Wilson, Optics communications, 1998, 148, 300–315.
- [134] K. D. Moeller, *Optics*, Springer New York, 2003.
- [135] B. Schulz, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2012.
- [136] N. Bloembergen, R. K. Chang, S. Jha and C. Lee, *Phys. Rev.*, 1968, **174**, 813.
- [137] The principles of nonlinear optics, ed. Y. Shen, Wiley, New York, 1984.
- [138] J. F. Ward and G. H. C. New, *Phys. Rev.*, 1969, **185**, 57–72.
- [139] T. Y. F. Tsang, Phys. Rev. A, 1995, 52, 4116–4125.
- [140] D. Débarre, W. Supatto and E. Beaurepaire, Opt. Lett., 2005, 30, 2134–2136.
- [141] R. S. S. Kumar, S. Singh and D. N. Rao, Opt. Express, 2008, 16, 18034–18039.
- [142] P. Mahou, N. Olivier, G. Labroille, L. Duloquin, J.-M. Sintes, N. Peyriéras, R. Legouis,
 D. Débarre and E. Beaurepaire, *Biomedical optics express*, 2011, 2, 2837–2849.
- [143] R. Boyd, Nonlinear Optics. Third Edition, Academic Press, Amsterdam, Boston, 2008.

- [144] Y. Barad, H. Eisenberg, M. Horowitz and Y. Silberberg, Appl. Phys. Lett., 1997, 70, 922–924.
- [145] L. G. Gouy, Sur une propriété nouvelle des ondes lumineuses, Gauthier-Villars, 1890.
- [146] S. Feng and H. G. Winful, Opt. Lett., 2001, 26, 485–487.
- [147] J. Squier, M. Müller, G. Brakenhoff and K. Wilson, Opt. Express, 1998, 3, 315–324.
- [148] D. Yelin and Y. Silberberg, *Optics express*, 1999, 5, 169–175.
- [149] S. Witte, A. Negrean, J. C. Lodder, C. P. De Kock, G. T. Silva, H. D. Mansvelder and M. L. Groot, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108, 5970–5975.
- [150] D. Débarre, W. Supatto, A.-M. Pena, A. Fabre, T. Tordjmann, L. Combettes, M.-C. Schanne-Klein and E. Beaurepaire, *Nat. Methods*, 2006, 3, 47–53.
- [151] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein and W. Zinth, Appl. Phys. B-Lasers Opt., 2000, 71, 457–465.
- [152] G. Cerullo and S. De Silvestri, *Review of Scientific Instruments*, 2003, 74, 1–18.
- [153] R. Mundt, *Diplomarbeit*, Institut f
 ür Physikalische Chemie II der Heinrich-Heine-Universit
 ät D
 üsseldorf, 2012.
- [154] P. Häupl, W. Willems, M. Homann, C. Kölzow, O. Riese, A. Maas, G. Höfker and C. Nocke, Lehrbuch der Bauphysik: Schall - Wärme - Feuchte - Licht - Brand -Klima, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2012.
- [155] J. C. De Vos, *Physica*, 1954, **20**, 690–714.
- [156] D. Onidas, D. Markovitsi, S. Marguet, A. Sharonov and T. Gustavsson, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**, 11367–11374.
- [157] R. Mundt, G. Ryseck and P. Gilch, Femtosecond fluorescence spectroscopy based on the optical Kerr effect, LOT-QuantumDesign Application Note, 2014, http://lot-qd.com/fileadmin/Mediapool/products/andor-cameras/ application_notes/AP_Femtosecond_fluorescence.pdf.
- [158] I. Z. Kozma, P. Krok and E. Riedle, J. Opt. Soc. Am. B, 2005, 22, 1479–1485.
- [159] I. H. Malitson, J. Opt. Soc. Am., 1965, 55, 1205–1208.
- [160] J. Rheims, J. Köser and T. Wriedt, Measurement Science and Technology, 1997, 8, 601.
- [161] G. Ghosh et al., Appl. Opt., 1997, 36, 1540–1546.
- [162] S. AG, *Datasheets*, 2009.

- [163] J. S. Brinen and B. Singh, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 6623–6629.
- [164] S. Kovalenko, S. Schanz, H. Hennig and N. Ernsting, J. Chem. Phys., 2001, 115, 3256–3273.
- [165] B. vom Berg and P. Groppe, LabView 1 Einstieg in die Praxis, Elektor, 1st edn., 2012.
- [166] W. G. und E. Metin, 4. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, 2009.
- [167] S. Josifovska, *IEE Review*, 2003, **49**, 30–33.
- [168] K. N. Whitley and A. F. Blackwell, Journal of Visual Languages & Computing, 2001, 12, 435–472.
- [169] B. Mütterlein, Handbuch f
 ür die Programmierung mit LabVIEW: mit Studentenversion LabVIEW 2009, Springer-Verlag, 2009.
- [170] M. Folk, G. Heber, Q. Koziol, E. Pourmal and D. Robinson, Proceedings of the EDBT/ICDT 2011 Workshop on Array Databases, 2011, pp. 36–47.
- [171] C. M. Chilan, M. Yang, A. Cheng and L. Arber, TeraGrid 2006: Advancing Scientific Discovery, 2006.
- [172] M. Jackson, P. I. Haris and D. Chapman, Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology, 1989, 998, 75–79.
- [173] S. Laimgruber, H. Schachenmayr, B. Schmidt, W. Zinth and P. Gilch, Appl. Phys. B: Lasers Opt., 2006, 85, 557–564.
- [174] S. Bay, T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, P. Gilch and T. J. J. Müller, *ChemPlusChem*, 2013, 78(2), 137–141.
- [175] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth and J. Wachtveitl, Optics Comm., 2001, 194, 443–448.
- [176] M. Ziolek, R. Naskrecki and J. Karolczak, Optics Comm., 2004, 241, 221–229.
- [177] K. Midorikawa, H. Kawano, A. Suda, C. Nagura and M. Obara, Applied physics letters, 2002, 80, 923–925.
- [178] D. Löwenich, K. Kleinermanns, V. Karunakaran and S. A. Kovalenko, *Photochemistry and photobiology*, 2008, 84, 193–201.
- [179] S. Fröbel, L. Buschhaus, T. Villnow, O. Weingart and P. Gilch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 376–386.
- [180] I. H. van Stokkum, D. S. Larsen and R. van Grondelle, Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics, 2004, 1657, 82–104.

- [181] A. R. Holzwarth, 1996, 75–92.
- [182] A. A. Istratov and O. F. Vyvenko, Review of Scientific Instruments, 1999, 70, 1233–1257.
- [183] J. M. Beechem, M. Ameloot and L. Brand, 1985.
- [184] J. E. Loefroth, The Journal of Physical Chemistry, 1986, 90, 1160–1168.
- [185] H. Satzger and W. Zinth, Chem. Phys., 2003, 295, 287–295.
- [186] L. Fahrmeir, T. Kneib and S. Lang, Regression: Modelle, Methoden und Anwendungen, 2007, 59–188.
- [187] J. J. Moré, The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory, Springer Berlin Heidelberg, 1978, pp. 105–116.
- [188] K. Pearson, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1901, 2, 559–572.
- [189] I. Jolliffe, *Principal component analysis*, Wiley Online Library, 2005.
- [190] R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, N. Crawford, P. Deglmann, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, C. Hättig, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, P. Nava, C. Ochsenfeld, H. Öhm, H. Patzelt, D. Rappoport, O. Rubner, A. Schäfer, U. Schneider, M. Sierka, O. Treutler, B. Unterreiner, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis and H. Weiss, *TURBOMOLE (Vers. 5.10)*, Universität karlsruhe technical report, 2008.
- [191] V. Rai-Constapel, M. Kleinschmidt, S. Salzmann, L. Serrano-Andrés and C. M. Marian, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**, 9320–9327.
- [192] V. Rai-Constapel, S. Salzmann and C. M. Marian, J. Phys. Chem. A, 2011, 115, 8589–8596.
- [193] V. Rai-Constapel, T. Villnow, G. Ryseck, P. Gilch and C. M. Marian, J. Phys. Chem. A, 2014, 118, 11708 – 11717.
- [194] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. Lohrenz and F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 2187–2193.
- [195] A. Klamt and G. Schüürmann, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1993, 799–805.
- [196] S. Grimme and M. Waletzke, J. Chem. Phys., 1999, 111, 5645–5655.
- [197] J. Tatchen, Ph.D. thesis, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2006.

- [198] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind and B. A. Hess, Journal of Computational Chemistry, 2002, 23, 895–910.
- [199] P. Haarhoff, Molecular Physics, 1964, 7, 101–117.
- [200] Z. L. Cai and J. R. Reimers, Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104, 8389–8408.
- [201] M. Chachisvilis and A. H. Zewail, Journal of Physical Chemistry A, 1999, 103, 7408–7418.
- [202] J. R.-H. Xie, V. H. Smith Jr and R. E. Allen, *Chemical physics*, 2006, **322**, 254–268.
- [203] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [204] J. Tomasi, B. Mennucci and R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999–3094.
- [205] C. A. Guido, S. Knecht, J. Kongsted and B. Mennucci, J. Chem. Theory Comput., 2013, 9, 2209–2220.
- [206] I. Lyskov, M. Kleinschmidt and C. M. Marian, The Journal of Chemical Physics, 2016, 144, 034104.
- [207] H. Wang, L. Xie, Q. Peng, L. Meng, Y. Wang, Y. Yi and P. Wang, Advanced Materials, 2014, 26, 5198–5204.
- [208] C. Müller, A. Bauer and T. Bach, Angew. Chem. Int. Edit., 2009, 48, 6640–6642.
- [209] J.-P. Fouassier, *Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: fundamentals and applications*, Hanser, 1995.
- [210] D. K. Balta, N. Arsu, Y. Yagci, S. Jockusch and N. J. Turro, *Macromolecules*, 2007, 40, 4138–4141.
- [211] D. Wöll, J. Smirnova, W. Pfleiderer and U. E. Steiner, Angew. Chem.-Int. Edit., 2006, 45, 2975–2978.

- [212] D. Wöll, J. Smirnova, M. Galetskaya, T. Prykota, J. Bühler, K.-P. Stengele, W. Pfleiderer and U. E. Steiner, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 6490–6497.
- [213] G. Ramsay, *Nature biotechnology*, 1998, **16**, 40–44.
- [214] A. B. K. I. I. Mandoiu, S. Reda and X. X. A. Z. Zelikovsky.
- [215] A. Hasan, K.-P. Stengele, H. Giegrich, P. Cornwell, K. R. Isham, R. A. Sachleben, W. Pfleiderer and R. S. Foote, *Tetrahedron*, 1997, 53, 4247–4264.
- [216] D. Wöll, N. Lukzen and U. E. Steiner, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2012, **11**, 533–538.
- [217] D. Wöll, S. Laimgruber, M. Galetskaya, J. Smirnova, W. Pfleiderer, B. Heinz, P. Gilch and U. E. Steiner, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 12148–12158.
- [218] H. Satzger, B. Schmidt, C. Root, W. Zinth, B. Fierz, F. Krieger, T. Kiefhaber and P. Gilch, J. Phys. Chem. A, 2004, 108, 10072–10079.
- [219] J. A. Barltrop and J. D. Coyle, *Excited states in organic chemistry*, Wiley, 1975.
- [220] J. Cavaleri, K. Prater and R. Bowman, Chem. Phys. Lett., 1996, 259, 495–502.
- [221] G. Angulo, J. Grilj, E. Vauthey, L. Serrano-Andrés, O. Rubio-Pons and P. Jacques, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 480–488.
- [222] Modern Optical Spectroscoy, Student Edition, ed. W. Parson, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2009.
- [223] G. J. II, W. Jackson and C.-Y. Choi, J. Phys. Chem., 1985, 89, 294–300.
- [224] J. Earnshaw, European Journal of Physics, 1990, 11, 338.
- [225] J. F. Rodrigues, F. d. A. d. Silva and J. C. Netto-Ferreira, J. Brazil. Chem. Soc., 2010, 21, 960–965.
- [226] K. A. Abdullah and T. J. Kemp, J. Photochem., 1986, **32**, 49–57.
- [227] X. Allonas, C. Ley, C. Bibaut, P. Jacques and J. Fouassier, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 322, 483–490.
- [228] K. Meier and H. Zweifel, Journal of photochemistry, 1986, 35, 353–366.
- [229] D. Burget and P. Jacques, J. Lumin., 1992, 54, 177–181.
- [230] G. Kalle and P. Khandekar, Journal of Biosciences, 1983, 5, 43–52.
- [231] A. A. Hindle and E. A. H. Hall, *Analyst*, 1999, **124**, 1599–1604.
- [232] B. Ray and A. Bhunia, Fundamental food microbiology, CRC press, 2007.
- [233] M. te Giffel, A. Wagendorp, A. Herrewegh and F. Driehuis, Antonie van Leeuwenhoek, 2002, 81, 625–630.

- [234] J. A. Lindsay and W. G. Murrell, *Current Microbiology*, 1985, **12**, 329–333.
- [235] B. D. Church and H. Halvorson, 1959.
- [236] G. Gould and G. Dring, Adv. Microbiol. Physiol, 1974, 11, 137–164.
- [237] G. Balassa, P. Milhaud, E. Raulet, M. T. Silva and J. C. F. Sousa, *Microbiology*, 1979, **110**, 365–379.
- [238] P. Berg and N. Grecz, Journal of bacteriology, 1970, 103, 517.
- [239] G. Germaine and W. Murrell, Journal of bacteriology, 1974, 118, 202–208.
- [240] R. Daniel and J. Errington, J. Mol. Biol., 1993, 232, 468–483.
- [241] Y. Matano, Y. Yasuda and K. Tochikubo, FEMS Microbiology Letters, 1993, 109, 189–194.
- [242] W. G. Murrell, Adv in Microbial Physiology APL, Elsevier Science, 2011, vol. 1, p. 133.
- [243] C. Davies, R. Hartley and G. Lawson, Journal of Chromatography A, 1965, 18, 47 52.
- [244] J. Buffle, A. Mota and M. S. Goncalves, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1987, 223, 235 – 262.
- [245] I. R. Scott and D. J. Ellar, Journal of bacteriology, 1978, 135, 133–137.
- [246] H. S. Levinson, M. T. Hyatt and F. E. Moore, Biochemical and Biophysical Research Communications, 1961, 5, 417–421.
- [247] R. Slepecky and J. Foster, Journal of bacteriology, 1959, 78, 117.
- [248] T. D. Barela and A. D. Sherry, Analytical Biochemistry, 1976, 71, 351 352.
- [249] F. Janssen, A. Lund and L. Anderson, *Science*, 1958, **127**, 26–27.
- [250] J. Lewis, Analytical Biochemistry, 1967, 19, 327–337.
- [251] A. D. Warth, Analytical Biochemistry, 1983, **130**, 502 505.
- [252] I. R. Scott and D. J. Ellar, Journal of bacteriology, 1978, 135, 133–137.
- [253] G. Porter, M. Brown and M. Brown, *Biochem. J*, 1967, **102**, 19C–20C.
- [254] M. W. Tabor, J. MacGee and J. W. Holland, Applied and environmental microbiology, 1976, 31, 25–28.
- [255] H. Paulus, Analytical biochemistry, 1981, **114**, 407–410.
- [256] H. Sugiyama, Journal of bacteriology, 1951, **62**, 81.
- [257] I. E. Young, Canadian Journal of Microbiology, 1959, 5, 197–202.

- [258] S. H. Black, T. Hashimoto and P. Gerhardt, Canadian Journal of Microbiology, 1960, 6, 213–224.
- [259] B. Setlow, S. Atluri, R. Kitchel, K. Koziol-Dube and P. Setlow, *Journal of bacteriology*, 2006, **188**, 3740–3747.
- [260] P. Setlow, Trends in Microbiology, 2007, 15, 172–180.
- [261] P. Setlow and L. Li, *Photochem. Photobiol.*, 2015, **91**, 1263–1290.
- [262] M. Paidhungat, B. Setlow, A. Driks and P. Setlow, J. Bacteriol., 2000, 182, 5505– 5512.
- [263] C. Desnous, D. Guillaume and P. Clivio, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 1213–1232.
- [264] P. Setlow, Mol. Microbiol., 1992, 6, 563–567.
- [265] M. C. Wahl and M. Sundaralingam, *Biopolymers*, 1997, 44, 45–63.
- [266] C. T. Middleton, K. de La Harpe, C. Su, Y. K. Law, C. E. Crespo-Hernandez and B. Kohler, Annu. Rev. Phys. Chem., 2009, 60, 217–239.
- [267] B. Setlow and P. Setlow, Applied and environmental microbiology, 1993, 59, 640–643.
- [268] T. Douki, B. Setlow and P. Setlow, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2005, 4, 591–597.
- [269] J. C. Pieck, U. Hennecke, A. J. Pierik, M. G. Friedel and T. Carell, Journal of Biological Chemistry, 2006, 281, 36317–36326.
- [270] H. F. Hameka, J. O. Jensen, J. L. Jensen, C. N. Merrow and C. P. Vlahacos, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1996, 365, 131–141.
- [271] R. Nudelman, B. Bronk and S. Efrima, Applied Spectroscopy, 2000, 54, 445–449.
- [272] K. A. Burbank, R. A. Walker and B. M. Peyton, Journal of Inorganic Biochemistry, 2015, 149, 59 - 67.
- [273] P. R. Callis, Annual Review of Physical Chemistry, 1983, 34, 329–357.
- [274] D. Bingemann and N. Ernsting, J. Chem. Phys., 1995, 102, 2691–2700.
- [275] S. Kovalenko, R. Schanz, V. Farztdinov, H. Hennig and N. Ernsting, Chem. Phys. Lett., 2000, 323, 312–322.
- [276] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi and M. T. Gandolfi, Handbook of photochemistry, CRC, 2006.
- [277] B. Amand and R. Bensasson, *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **34**, 44 48.
- [278] G. Strahs and R. E. Dickerson, Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1968, 24, 571–578.

- [279] M. Barbatti, A. C. Borin and S. Ullrich, in *Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids I*, Springer, 2014, pp. 1–32.
- [280] M. C. Cuquerella, V. Lhiaubet-Vallet, F. Bosca and M. A. Miranda, *Chemical Science*, 2011, 2, 1219–1232.

Danksagung

Mein größter Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Peter Gilch, dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Ich möchte mich für eine tolle Promotionszeit bedanken, während der ich viele Freiheiten geniessen durfte und durchweg eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre herrschte. Durch die vielen Konferenzbesuche habe ich reichlich Einblicke in andere Forschungsgebiete erhalten und viele neue Kontakte knüpfen können.

Herzlichen Dank an Klaus Schaper nicht nur für die Übernahme des Zweitgutachtens, sondern auch für die vielen lustigen Stunden die wir in Österreich hatten.

Ich möchte mich beim gesamten Arbeitskreis, aktuelle so wie ehemalige Kollegen, für die angenehme, lockere und überwiegend fröhliche Atmosphäre bedanken. Besonders hervorzuheben ist Gerald Ryseck, der mich schon während der Diplomarbeit betreute und mein Interesse am Bau optischer Systeme geweckt hat. In dieser Hinsicht möchte ich auch Benjamin Marx, dem wandelnden Optik-Lexikon danken. Sein Wissen auf diesem Gebiet war eine sehr große Stütze während der Bauphase. Torben Villnow möchte ich dafür danken, dass er mich immer wieder motiviert hat nicht aufzugeben, sei es bei schwierigen Messungen am Kerr-Schalter oder nach dem hundertsten Sturz auf der Ski-Piste. Sowohl ihm als auch Sascha Fröbel gilt großer Dank dafür, dass sie sowohl ihr umfangreiches fachliches Wissen, als auch den Inhalt ihrer Süßigkeitenschubladen bereitwillig geteilt haben. Und natürlich auch für die transienten Absorptionsmessungen, ohne die eine Identifikation der photophysikalischen Vorgänge in den Chromophoren nicht möglich gewesen wären. In diesem Sinne auch Dank an Christian Torres, der die Messungen an der Nanosekunden-Anlage durchgeführt hat. Christian, kippis! Bei Martin Huber möchte ich für die vielen hilfreichen Diskussionen bezüglich der LabView bedanken. Ausserdem danke ich ihm und Jakob Nixdorf für das Korrekturlesen meines Software-Kapitels. Jakob war zudem immer an meiner Seite, wenn es Eis im CampusVita gab. Dank dir bin ich nicht alleine dick geworden! Meinem Kollegen Lars Czerwinski möchte ich dafür danken, dass ich ihn auch mit Privatem belasten konnte und er mir immer eine mentale Schrotflinte gereicht hat, wenn ich sie am dringendsten benötigt habe. Anna Reiffers, meiner Nachfolgerin, möchte ich für die lebhafte und lautstarke Zusammenarbeit am Kerr-Schalter danken. Ich wünsch dir weiterhin viel Glück und Erfolg und ich denke, dass ihr zwei euch irgendwann noch sehr

gut verstehen werdet. Veronika Mendorf und Klaus Kelbert waren zwei wichtige Stützen, ohne die wahrscheinlich vieles nur halb so reibungslos verlaufen wäre. Herzlichen Dank, dass es euch zwei gibt!

Schließlich möchte ich mich bei meinen Freunden dafür bedanken, dass sie während meiner gesamten Zeit an der Universität zu mir gehalten haben und mich motivierten, wenn es mal wieder nicht so lief, wie ich es mir vorgestellt hatte. Meiner Familie gilt großer Dank dafür, dass sie mich in jeder Situation bedingungslos unterstützt haben. Ohne euch wäre ich nicht so weit gekommen! Besonders danken möchte ich meinem Neffen Jake, dafür, dass er mich ständig daran erinnert, dass es wichtig ist und gut tut, zwischendurch einfach mal wieder Kind zu sein.

Eidesstattliche Erklärung

Ich habe die vorgelegte Dissertation eigenständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der "Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf" angefertigt und in der jetzigen oder ähnlichen Form noch bei keiner anderen Fakultät eingereicht oder veröffentlicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, 21.06.2016

(Ramona Mundt)