

**Untersuchung der  
Isomerisierungsdynamik von Azobenzolen und der  
strahlungslosen Desaktivierung von Nukleobasen  
mit Hilfe der Femtosekunden-Fluoreszenzspektroskopie**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von  
Thomas Pancur  
aus Dinslaken

Kiel 2004

Für meine Eltern

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß die vorliegende Abhandlung - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Herrn Prof. Dr. F. Temps - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Diese Arbeit hat weder in Auszügen noch in ganzer Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Sie wurde nicht veröffentlicht und auch nicht zur Veröffentlichung eingereicht.

Thomas Pancur

## Abstract

The isomerization dynamics of azobenzenes (AB) and the electronic deactivation dynamics of adenine (Ade) and adenosine (Ado) were investigated by femtosecond fluorescence upconversion.

*Trans*- or *cis*-AB molecules were excited to the  $S_1(n\pi^*)$  potential surface at  $\lambda_{pump} = 475$  nm. Fluorescence was detected between  $560 \text{ nm} \leq \lambda_{fl} \leq 708$  nm. Biexponential fits to the fluorescence time profiles of *trans*-AB yielded two time constants, which were in the range of  $0.24 \text{ ps} \leq \tau_1 \leq 0.91 \text{ ps}$  and  $1.8 \text{ ps} \leq \tau_2 \leq 4.9 \text{ ps}$  depending on the solvent and detection wavelength. For *cis*-AB the fluorescence time profiles could only be fitted with three exponentials with  $\tau_1 < 0.1 \text{ ps}$ ,  $\tau_2 \approx 1 \text{ ps}$ , and  $3 \text{ ps} \leq \tau_3 \leq 30 \text{ ps}$ . The viscosity dependence of the time constants was the same as in the case of the isosteric *cis*-stilbene molecule.

For a rotationally restricted *trans*-AB capped with a crownether and its unrestricted analogon the time constants were  $\tau_1 \approx 1 \text{ ps}$  and  $\tau_2 \approx 20 \text{ ps}$  for both molecules, corroborating the inversion mechanism.

The excited state dynamics of a push-pull substituted AB showed a strong dependence on the solvent and detection wavelength with time constants in the range of  $< 0.1 \text{ ps} \leq \tau_1 \leq 0.85 \text{ ps}$  and  $0.6 \text{ ps} \leq \tau_2 \leq 20.7 \text{ ps}$ .

Ade and Ado were excited to the  $(\pi\pi^*)$  potential surface at  $245 \text{ nm} \leq \lambda_{pump} \leq 280$  nm. Fluorescence was detected between  $300 \text{ nm} \leq \lambda_{fl} \leq 330$  nm. For 9H-Ade in  $\text{H}_2\text{O}$  the time constant was observed to depend on the excitation energy. Measured time constants were about  $\approx 0.3 \text{ ps}$  for  $\lambda_{pump} \leq 260 \text{ nm}$  and about  $\approx 0.66 \text{ ps}$  for  $\lambda_{pump} \geq 269 \text{ nm}$ . In the cases of 7H-Ade and Ado no dependence on excitation energy could be observed. The average values were  $\tau = 8.4 \text{ ps}$  (7H-Ade) and  $\tau = 0.31 \text{ ps}$  (Ado). The Ade lifetimes in dioxane were constant ( $\tau = 0.38 \text{ ps}$  for 9H-Ade and  $\tau = 15.3 \text{ ps}$  for 7H-Ade). The localization of a step in the 9H-Ade lifetimes in aqueous solution at  $\lambda_{pump} \approx 265 \text{ nm}$  may hint at the opening of a  $\pi\sigma^*$  relaxation channel predicted in that energy range.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Femtosekundenspektroskopie</b>	<b>13</b>
2.1	Modenkopplung . . . . .	13
2.2	Gruppengeschwindigkeitsdispersion und Bandbreiteprodukt . . . . .	15
2.3	Der Femtosekunden-Titan-Saphir-Festkörperlaser . . . . .	17
2.3.1	Diodenlaser . . . . .	18
2.3.2	Erbium-Glasfaser-Oszillator . . . . .	18
2.3.3	Pulsstrecke . . . . .	21
2.3.4	Frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser . . . . .	22
2.3.5	Regenerativer Verstärker und Pulskompressor . . . . .	23
2.4	Nicht-lineare Optik . . . . .	26
2.4.1	Nicht-lineare Polarisation . . . . .	26
2.4.2	Doppelbrechung in uniaxialen Kristallen . . . . .	28
2.4.3	Phasenanpassung . . . . .	30
2.4.4	Effektive Nichtlinearität optisch anisotroper Kristalle . . . . .	32
2.4.5	Konversionseffizienz . . . . .	35
2.5	Nicht-kollinearer optisch parametrischer Verstärker (NOPA) . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>39</b>
3.1	Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie im Femtosekundenbereich . . . . .	39
3.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	42
3.3	Testmessungen . . . . .	45
3.3.1	Ti:Sa-Spektrum und Autokorrelation . . . . .	45
3.3.2	Ramanspektrum von Toluol . . . . .	45
3.3.3	Charakterisierung des SFG-BBO-Kristalls . . . . .	46
3.3.4	Bestimmung der Zeitauflösung . . . . .	47

---

3.3.5	Cassegrain-Objektiv . . . . .	49
3.4	Anpassung der abklingenden Fluoreszenzprofile . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>53</b>
4.1	Isomerisierungsdynamik von Azobenzolen . . . . .	53
4.1.1	Stand der Forschung . . . . .	56
4.1.2	Ergebnisse der Untersuchungen von <i>trans</i> - und <i>cis</i> -Azobenzol . . . . .	62
4.1.3	Ergebnisse der Untersuchungen von <i>trans</i> -AB-Krone und <i>trans</i> - BiPAC-AB . . . . .	72
4.1.4	Ergebnisse der Untersuchungen von <i>trans</i> -ppAB . . . . .	75
4.1.5	Diskussion . . . . .	82
4.1.6	Schlußfolgerungen . . . . .	94
4.2	Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie und strahlungslose elektronische Desaktivierungsdynamik von Adenin und Adenosin . . . . .	96
4.2.1	Stand der Forschung . . . . .	98
4.2.2	Ergebnisse der Untersuchungen von Ade und Ado . . . . .	101
4.2.3	Diskussion . . . . .	113
4.2.4	Schlußfolgerungen . . . . .	125
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>127</b>
<b>A</b>	<b>NMR-Spektren von Azobenzol</b>	<b>130</b>
<b>B</b>	<b>Röntgenstruktur des verbrückten Azobenzols</b>	<b>133</b>
B.1	AB-Krone . . . . .	133
B.2	(Azoxy)-AB-Krone . . . . .	134
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>134</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>147</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>148</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Zeitskalen auf mikro- und makroskopischer Ebene . . . . .	7
1.2	Pump-Probe-Schema . . . . .	8
1.3	<i>Cis-trans</i> -Isomerie des Azobenzols . . . . .	9
1.4	Strukturformeln von Ade und Ado . . . . .	10
2.1	Modenkopplung . . . . .	13
2.2	Puls mit konstanter und variierender Frequenz . . . . .	15
2.3	Bandbreiteprodukt . . . . .	17
2.4	Veranschaulichung der „ <i>Chirped Pulse Amplification</i> “ . . . . .	17
2.5	Absorptionsspektrum und Termschema von $\text{Er}^{3+}$ . . . . .	19
2.6	Aufbau des Faserlasers . . . . .	20
2.7	Aufbau des Nd:YAG-Lasers . . . . .	23
2.8	Titan-Saphir: Niveaus und Spektren . . . . .	24
2.9	Aufbau des regenerativen Verstärkers . . . . .	26
2.10	Brechungsindex-Ellipsoid . . . . .	29
2.11	Kollineare und nicht-kollineare Summenfrequenzerzeugung . . . . .	32
2.12	Kristallgeometrie . . . . .	33
2.13	Aufbau des nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärkers . . . . .	37
3.1	Prinzip der Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung . . . . .	41
3.2	Schematischer Aufbau der Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung . . . . .	42
3.3	Spektrales und zeitliches Profil des Ti:Sa-Lasers . . . . .	45
3.4	Raman-Spektrum von Toluol . . . . .	46
3.5	Nicht-kollineare Summenfrequenzerzeugung . . . . .	46
3.6	Kreuzkorrelationen mit $\lambda = 500 \text{ nm}$ (Rayleigh und Raman) . . . . .	48
3.7	Kreuzkorrelation mit $\lambda = 274 \text{ nm}$ (Raman) . . . . .	48
3.8	Schematische Darstellung eines Cassegrain-Kollektors . . . . .	49

3.9	Raman-Kreuzkorrelation mit einem Cassegrain-Objektiv . . . . .	50
3.10	Beispiel einer $\chi^2$ -Fläche . . . . .	52
4.1	Strukturformeln aller untersuchten AB-Derivate . . . . .	55
4.2	Mögliche Isomerisierungsmechanismen beim AB . . . . .	57
4.3	UV-Spektrum von <i>cis</i> - und <i>trans</i> -AB . . . . .	58
4.4	Absorptionsspektren von <i>trans</i> - und <i>cis</i> -AB . . . . .	63
4.5	Typische Fluoreszenzabklingkurven für <i>trans</i> - und <i>cis</i> -AB . . . . .	64
4.6	Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von <i>trans</i> - und <i>cis</i> -AB in CCl <sub>4</sub> . . . . .	68
4.7	Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von <i>trans</i> -AB nach Anregung bei $\lambda_{pump}$ = 500 nm . . . . .	71
4.8	Absorptionsspektren von <i>trans</i> -AB, <i>trans</i> -AB-Krone und <i>trans</i> -BiPAC-AB	73
4.9	Fluoreszenzabklingkurven dreier AB-Derivate in 1,4-Dioxan . . . . .	74
4.10	Mesomere Grenzstrukturen von ppAB . . . . .	76
4.11	Absorptionsspektren von ppAB . . . . .	76
4.12	Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von <i>trans</i> -ppAB in <i>n</i> -Hexan und <i>n</i> - Hexadekan . . . . .	78
4.13	Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von <i>trans</i> -ppAB in CCl <sub>4</sub> . . . . .	79
4.14	Zeitaufgelöstes Fluoreszenzprofil von <i>trans</i> -ppAB in Methanol . . . . .	80
4.15	Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von <i>trans</i> -ppAB in 1,4-Dioxan . . . . .	81
4.16	Schematische Darstellung der Potentialflächen des Azobenzols . . . . .	85
4.17	Berechnete Molekülstruktur von AB-Krone . . . . .	89
4.18	Berechnete Molekülstruktur von BiPAC-AB . . . . .	90
4.19	Strukturformeln von Ade und Ado . . . . .	97
4.20	UV-Spektren von Ade und Ado . . . . .	103
4.21	Beispiel einer Abklingkurve für Ade in H <sub>2</sub> O . . . . .	104
4.22	Vergleich aller Abklingkurven von Ade in H <sub>2</sub> O . . . . .	105
4.23	Monoexponentielle Fluoreszenzprofile von Ade in H <sub>2</sub> O . . . . .	107
4.24	Beispiel einer Abklingkurve von Ade in Dioxan . . . . .	108
4.25	Vergleich aller Abklingkurven von Ade in Dioxan . . . . .	109
4.26	Beispiel einer Abklingkurve von Ado in H <sub>2</sub> O . . . . .	111
4.27	Vergleich aller Abklingkurven von Ado in H <sub>2</sub> O . . . . .	111
4.28	Anstieg der Lebensdauer des 9H-Ade mit zunehmender Anregungsenergie .	117
4.29	Beispiel einer Abklingkurve von Guanin (Gua) . . . . .	126
A.1	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <i>cis</i> -AB als Reinsubstanz . . . . .	130



---

A.2	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <i>cis</i> -AB nach einer typischen Messung . . . . .	131
A.3	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <i>trans</i> -AB . . . . .	132
B.1	Röntgenstrukturverfeinerung von AB-Krone . . . . .	133
B.2	Röntgenstrukturverfeinerung von (Azoxy)-AB-Krone . . . . .	134

# Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht wichtiger nicht-linearer Effekte . . . . .	27
4.1	Quantenausbeuten der Photoisomerisierung von AB . . . . .	58
4.2	Quantenausbeuten der Photoisomerisierung einiger AB-Derivate . . . . .	59
4.3	Datenanpassung für AB in <i>n</i> -Hexan . . . . .	65
4.4	Datenanpassung für AB in <i>n</i> -Hexadekan . . . . .	66
4.5	Datenanpassung für AB in Ethylenglykol . . . . .	67
4.6	Datenanpassung für AB in CCl <sub>4</sub> . . . . .	69
4.7	Datenanpassung für drei AB-Derivate in 1,4-Dioxan . . . . .	75
4.8	Datenanpassung für <i>trans</i> -ppAB in verschiedenen Lösungsmitteln . . . . .	77
4.9	Viskositätsabhängigkeit von <i>trans</i> -AB und <i>cis</i> -Stilben . . . . .	87
4.10	Datenanpassung für Ade in H <sub>2</sub> O . . . . .	106
4.11	Datenanpassung für Ade in Dioxan . . . . .	110
4.12	Datenanpassung für Ado in H <sub>2</sub> O . . . . .	112
4.13	Vergleich der Lebensdauern von Ade und seinen Derivaten . . . . .	115

# 1 Einleitung

Die makroskopische Beschreibung chemischer Reaktionen erfolgt über die Arrhenius-Gleichung [1]

$$k = A \cdot \exp[-E_A/RT], \quad (1.1)$$

welche jedoch keine Informationen über die molekulare Dynamik während der Reaktion liefert. Die schnellste Zeitskala chemischer Reaktionen und damit die obere Grenze für den Arrhenius-Vorfaktor  $A$  wird durch die Schwingungsdauer der Atome in Molekülen bestimmt und liegt im Bereich von wenigen Femtosekunden ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ). Bis vor wenigen Jahren waren die mikroskopischen Mechanismen derart schneller Reaktionen, wie der Bruch und die Neubildung chemischer Bindungen, weitestgehend unbekannt. Mit der Entwicklung der Blitzlichtphotolyse durch Norrish und Porter [2] und der Relaxationsmethoden durch Eigen [3] (Nobelpreis 1967) gelang in den 50er Jahren erstmals die Untersuchung chemischer Reaktionen auf der  $\mu\text{s}$ - und  $\text{ns}$ -Zeitskala. Eine entscheidende Verbesserung der Zeitauflösung wurde erst mit der Erfindung des Rubinlasers im Jahre 1960 möglich [4]. Schon ein Jahr später gelang die Erzeugung von  $\text{ns}$ -Laserpulsen durch die Anwendung der Güteschaltung [5], und der Wettlauf um immer kürzere Laserpulse begann [6–8]. Mit der Technik der aktiven Modenkopplung [9] wurden in den 70er Jahren routinemäßig  $\text{ps}$ -Laserpulse erzeugt, und seit Beginn der 80er Jahre werden durch passive Modenkopplung [9] Pulsdauern auf der Femtosekunden-Zeitskala erzeugt. Die aktuell kürzesten Pulse haben im Sichtbaren eine Dauer von etwa  $3 \text{ fs}$  [10], was nicht einmal zwei optischen Zyklen entspricht. Damit sind nun Untersuchungen chemischer Reaktionen auf der Zeitskala der molekularen Schwingungen möglich [11–13]. Im Vakuum-UV-Bereich lassen sich sogar bereits Attosekundenpulse mit einer Dauer von etwa  $0.1 \text{ fs}$  erzeugen [14].

Um routinemäßig Femtosekundenpulse mit hoher Puls-zu-Puls-Stabilität zu erzeugen, werden heutzutage Festkörperlaser verwendet. Das Material der Wahl ist in vielen Fällen der Titan-Saphir (Ti:Sa). Aufgrund seiner einfachen Handhabung und platzsparenden Anordnung findet dieser Lasertyp in vielen naturwissenschaftlichen Disziplinen breite Anwendung. Während in der Physik ultrakurze Pulse eingesetzt werden, um Quanteneffekte im Labor zu simulieren, die sonst lediglich in Teilchenbeschleunigern beobachtet werden

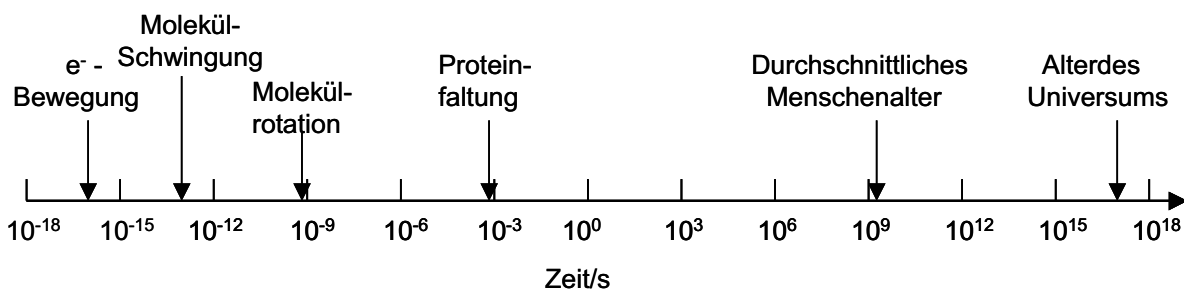


Abbildung 1.1: Übersicht einiger relevanter Prozesse auf dem Gebiet der zeitaufgelösten Spektroskopie

können (z.B. Erzeugung von Materie-Antimaterie-Paaren), wurde in der Chemie durch die Femtosekunden-Spektroskopie erstmals die zeitaufgelöste Untersuchung fundamentaler Prozesse auf der Zeitskala von Molekülschwingungen und -rotationen möglich [11]. Eine weitere Verkürzung der Pulse in den Attosekunden-Bereich wird in naher Zukunft sogar die Untersuchung der Elektronendynamik innerhalb von Molekülen ermöglichen [14]. Oft konnten mit Hilfe der Femtosekunden-Spektroskopie Aussagen über sehr kurzlebige Zwischenprodukte, mögliche Übergangszustände und verzweigte Reaktionskanäle gemacht werden [15]. Da der Bruch oder die Knüpfung einer chemischen Bindung entscheidend von der Periode der betreffenden Molekülschwingung, die größenordnungsmäßig im 100 fs-Bereich liegt, abhängt, ist man aktuell in der Lage, den Verlauf chemischer Reaktionen in situ zu verfolgen und Spektroskopie an den Übergangszuständen chemischer Reaktionen zu betreiben. Für Beiträge auf diesem Gebiet wurde im Jahre 1999 der Nobelpreis für Chemie an Ahmed H. Zewail verliehen [15]. Gerade in den letzten fünf Jahren wurden auch in der Biologie mit dieser Technik große Erfolge erzielt. Es konnte auf mikroskopischer Ebene zur Klärung elementarer Prozesse wie der Photosynthese, [13, 16, 17], des Sehprozesses [18, 19] oder der UV-Lichtschutzstrategie der DNA [20] beigetragen werden.

Das Prinzip der Femtosekunden-Spektroskopie zur zeitaufgelösten Detektion der Moleküldynamik ist in Abb. 1.2 dargestellt. Es basiert im Prinzip auf einem Pump-Probe-Schema: Ein ultrakurzer Puls (Pumpimpuls) regt das zu untersuchende molekulare System kohärent an. Die hervorgerufene molekulare Antwort wird durch einen zweiten ultrakurzzeitigen Laserpuls, den sog. Abfragepuls (Probepuls), abgetastet. Der gesamte zeitliche Verlauf der Moleküldynamik wird durch eine zeitliche Verschiebung des Abfragepulses relativ zum Pumpimpuls (Zeitnullpunkt) erhalten. Dabei wird der Abfragepuls mit Hilfe einer Verzögerungsstrecke über das Fluoreszenzprofil gefahren. Da das Licht für eine Strecke von  $10 \mu\text{m}$  etwa 33 fs benötigt, liegt die Schrittweite der Verzögerung für gewöhnlich eben-

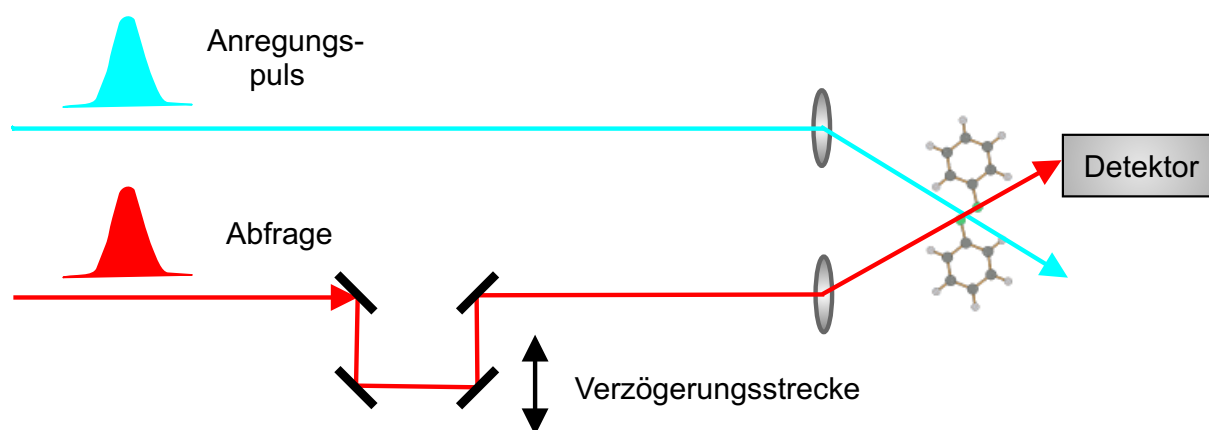


Abbildung 1.2: Schematischer Ablauf der Pump-Probe-Methode

falls in dieser Größenordnung. Die Zeitauflösung liegt im Bereich der Dauer der beiden ultrakurzen Pulse und wird somit nicht länger durch diese Ausseelektronik der Signalerfassung begrenzt. Die Untersuchung der Dynamik auf angeregten Potentialenergieflächen (PES) kann in kondensierter Phase sowohl in Absorption als auch in Emission erfolgen. Dafür wurden zwei experimentelle Methoden entwickelt, die transiente Absorptionsspektroskopie [21, 22] und die Methode der Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung [23, 24]. Beide fragen unterschiedliche Aspekte der molekularen Dynamik ab. Während die transiente Absorption eine Reihe von Prozessen, wie Absorption in angeregten Zuständen, stimulierte Emission, Schwingungsrelaxation im Grundzustand und Ausbleichen der Grundzustandsabsorption erfasst, wird die Fluoreszenz naturgemäß nur aus angeregten Zuständen detektiert. Nach der Regel von Kasha [25] sollte dabei nur Emission aus dem ersten angeregten Zustand beobachtet werden. Aus diesem Grund wird die Interpretation der Daten in letzterem Fall entscheidend erleichtert.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Photosysteme untersucht, an denen aktuell großes Forschungsinteresse besteht. Dies ist zum einen die Isomerisierungsdynamik von Azobenzol (AB) und seinen Derivaten und zum anderen die Relaxationsdynamik von Adenin (Ade) und Adenosin (Ado).

Das AB gilt seit Jahrzehnten als Modellsystem für *cis-trans*-Isomerie und stellt eine der in der Photochemie am meisten untersuchten Verbindungen dar [26]. Die auf der Photoisomerisierung beruhende reversible optische Schaltbarkeit zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Zustand (s. Abb. 1.3) wird für die optische Speicherung industriell eingesetzt (z.B. in CD, DVD, LCD) [27, 28]. Neuere Anwendungsmöglichkeiten dieser optischen Schalt-

einheiten z.B. beim Aufbau makromolekularer Strukturen [29] sowie zur Umwandlung von Lichtenergie in mechanische Energie in „molekularen Maschinen“ [30] verdeutlichen das enorme Potential dieser Verbindungsklasse. Allerdings ist der Mechanismus der Photoisomerisierung trotz jahrzehntelanger intensiver Grundlagenforschung bis heute nicht befriedigend geklärt.

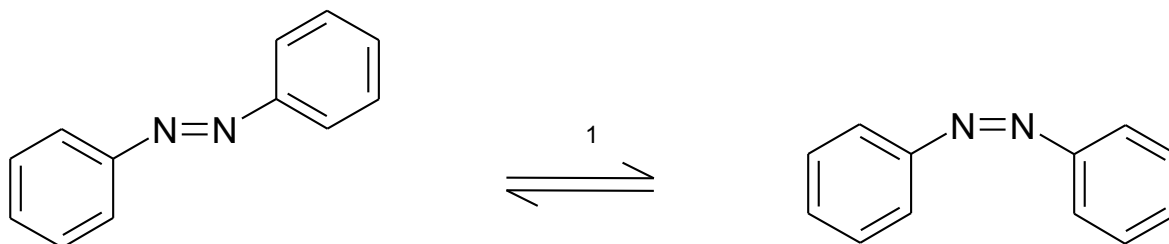


Abbildung 1.3: *Cis-trans*-Isomerie des Azobenzols

Im Prinzip sind drei verschiedene Reaktionen denkbar, (i) die (planare) Inversion der Phenylgruppe an einem der beiden Stickstoff-Atome mit einem semi-linearen Übergangszustand, (ii) die Inversion an beiden Stickstoff-Atomen mit einem nahezu linearen Übergangszustand und (iii) die aus der Molekülebene heraus erfolgende interne Rotation der Phenylgruppe um die zentrale N-N-Bindungsachse. Die bisher durchgeführten theoretischen und experimentellen Untersuchungen konnten jedoch keine eindeutigen Hinweise auf den vorliegenden Mechanismus liefern. Aus den neueren quantenchemischen Rechnungen geht hervor, daß die relevanten Potentialenergieflächen (PES) auf scheinbar allen drei Reaktionskoordinaten konische Durchschneidungen mit dem Grundzustand und grundsätzlich ähnliche Energien und Topologien aufweisen [31,32], sodaß kein einziger Weg von vornherein ausgeschlossen werden kann. Die zahlreichen experimentellen Arbeiten stimmen lediglich darin überein, daß die Photoisomerisierung des AB auf der sub-ps-Zeitskala abläuft [33,34].

Zur Aufklärung des Mechanismus wurden in dieser Arbeit neue direkte Lösungsansätze verfolgt: Es wurde nicht nur die Isomerisierungsdynamik des Muttermoleküls (AB) untersucht, sondern auch die Dynamik spezieller AB-Derivate, bei denen durch gezielte chemische Substitution ein bestimmter Mechanismus praktisch ausgeschlossen werden kann. Darüber hinaus wurden die Einflüsse bestimmter Lösungsmiteleigenschaften, wie z.B. Viskosität oder Polarität, auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit untersucht. Durch

diese Vorgehensweisen konnten wertvolle Hinweise auf die Reaktionsmechanismen von AB und seiner Derivate gefunden werden.

Das zweite Themengebiet dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, wie sich das Erbgut gegen die schädliche UV-Strahlung der Sonne schützt. Die nach UV-Anregung ausgelösten Relaxationsprozesse der Nukleobase Adenin (Ade) und ihrem korrespondierenden Ribonukleosid Adenosin (Ado) als zentralen DNA-Bausteinen (s. Abb. 1.4) werden aktuell von vielen Forschungsgruppen sowohl in der Gasphase als auch unter physiologischen Bedingungen in wässriger Lösung intensiv untersucht. Zur Aufklärung und Interpretation der Relaxationsdynamik müssen die angeregten elektronischen Zustände und ihre Reaktionskanäle charakterisiert werden.

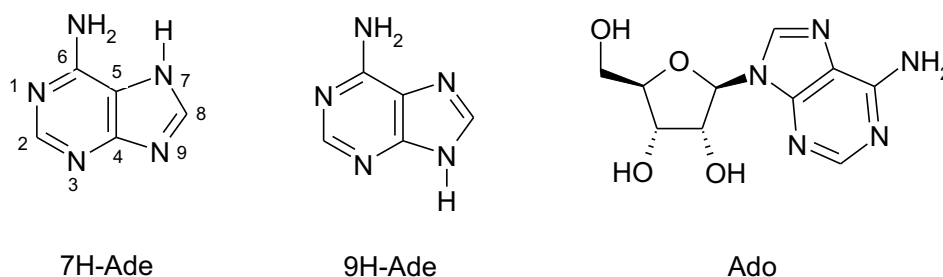


Abbildung 1.4: Strukturformeln des Ade und des Ado

Anhand neuerer quantenchemischer Rechnungen lassen sich beim 9H-Ade drei Mechanismen ableiten. Zum einen ist ein Übergang aus dem angeregten ( $\pi\pi^*$ )-Elektronenzustand direkt in den elektronischen Grundzustand möglich. Möglich ist auch eine Beteiligung des optisch verbotenen ( $n\pi^*$ )-Zustands beim Übergang vom ( $\pi\pi^*$ )- in den Grundzustand denkbar. Die dritte Alternative ist die Beteiligung eines energetisch naheliegenden repulsiven ( $\pi\sigma^*$ )-Zustands.

Von theoretischer Seite werden verschiedene, durch vibronische Kopplungen verursachte konische Durchschneidungen zwischen den beteiligten Potentialhyperflächen vermutet [20]. Experimentell konnte nachgewiesen werden, daß die Lebensdauer des angeregten, optisch hellen ( $\pi\pi^*$ )-Zustands, der am Anfang der komplizierten Relaxationskette steht, stark davon abhängt, ob die Messung in der Gasphase oder in wässriger Lösung durchgeführt wurde [20]. Der Betrag an interner vibronischer Überschußenergie bei der Anregung spielte in der Gasphase ebenfalls eine Rolle, da die Lebensdauer in der Nähe des elektro-

nischen Ursprungs des ( $\pi\pi^*$ )-Zustands ( $\lambda = 277$  nm) um fast eine Größenordnung länger war [35] als bei höherer Anregungsenergie ( $\lambda = 267$  nm) [36]. Die bisher existierenden zeitaufgelösten Untersuchungen der Moleküldynamik in kondensierter Phase belegten dagegen, daß die Lebensdauern im Vergleich zum isolierten Molekül kürzer sind und im sub-ps-Bereich liegen [20]. Allerdings fehlten entscheidende Messungen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie, die zeigen könnten, ob je nach vibronischer Überschußenergie möglicherweise unterschiedliche Relaxationskanäle geöffnet werden.

In dieser Arbeit wurde die bislang fehlende Studie über die Lebensdauer des angeregten Zustandes in Abhängigkeit vom Betrag der internen Überschußenergie, die nach der Anregung im Molekül deponiert wird, am Ade durchgeführt. Da Ade in wässriger Lösung hauptsächlich in zwei tautomeren Formen (9H- und 7H-Ade) vorkommt [20], wurde zur eindeutigen Zuordnung der moleküldynamischen Prozesse zusätzlich das Ado untersucht, bei dem aufgrund der Zuckerblockierung das 7H-Analogon nicht existiert. Darüber hinaus wurde die Untersuchung im weniger polaren 1,4-Dioxan wiederholt, in dem sich die energetischen Lagen der beteiligten Potentialflächen je nach Dipolmoment verschieben und somit eine andere Dynamik zu beobachten war.

Insgesamt konnte ein konsistentes Bild der Relaxationsdynamik beim Ade erhalten werden, aus dem wichtige Hinweise über die energetischen Lagen der einzelnen Relaxationskanäle abgeleitet werden konnten.

Die oben genannten Reaktionsmechanismen wurden mit der Methode der Femtosekunden-Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung [23, 24] untersucht. Dabei wird die nach der Anregung mit einem ultrakurzen Puls emittierte Fluoreszenz aufgesammelt und in einen nicht-linearen Kristall fokussiert, wo sie nach räumlicher und zeitlicher Überlappung mit einem zweiten ultrakurzen Puls zur Summenfrequenz „aufwärtskonvertiert“ wird. Dabei kann nur dann das Summenfrequenzsignal detektiert werden, wenn sich beide Pulse gleichzeitig im nicht-linearen Medium überlappen. Der Anregungspuls wurde mit einem nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärker (NOPA) [37, 38] erzeugt, dessen Ausgangspuls frequenzverdoppelt werden konnte, sodaß zur Molekülanregung nahezu der gesamte UV-Vis-Spektralbereich zur Verfügung stand. Als Torpuls für die Aufwärtskonvertierung wurde die Fundamentale des fs-Lasersystems (Clark CPA 2001) mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 775$  nm verwendet. Die Zeitaufösung des Spektrometers betrug etwa 100 fs im Fall der Anregung im Sichtbaren und etwa 200 fs bei Anregung im UV-Bereich.

Der Aufbau der vorliegenden Arbeit gliedert sich folgendermaßen: In Kap. 2 werden die wichtigsten Aspekte der Femtosekunden-Spektroskopie behandelt. Neben der detaillier-



ten Vorstellung des verwendeten Festkörpersystems wird auch die Erzeugung spektral abstimmbarer Pulse beschrieben. Ein kurzer Abschnitt über die Fluoreszenz-Eigenschaften von Molekülen bildet den theoretischen Hintergrund für die in Kap. 3 behandelte experimentelle Methode der Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung. In Kap. 4 werden dann die Untersuchungsergebnisse zum AB- und zum Ade-System vorgestellt und diskutiert.

# 2 Grundlagen der Femtosekundenspektroskopie

## 2.1 Modenkopplung

Um Femtosekundenpulse zu erzeugen, müssen die einzelnen Resonatormoden eines Lasers miteinander gekoppelt werden, d.h. es muß eine definierte Phasenbeziehung zwischen den Moden bestehen. Diese hat zur Folge, daß an einem Ort im Resonator alle Moden konstruktiv interferieren. Die phasenrichtige Kopplung vieler Lasermoden kann prinzipiell aktiv oder passiv erfolgen. Aktive Modenkopplung wird durch zusätzliche Bauteile im Resonator, sog. Modulatoren, erreicht.

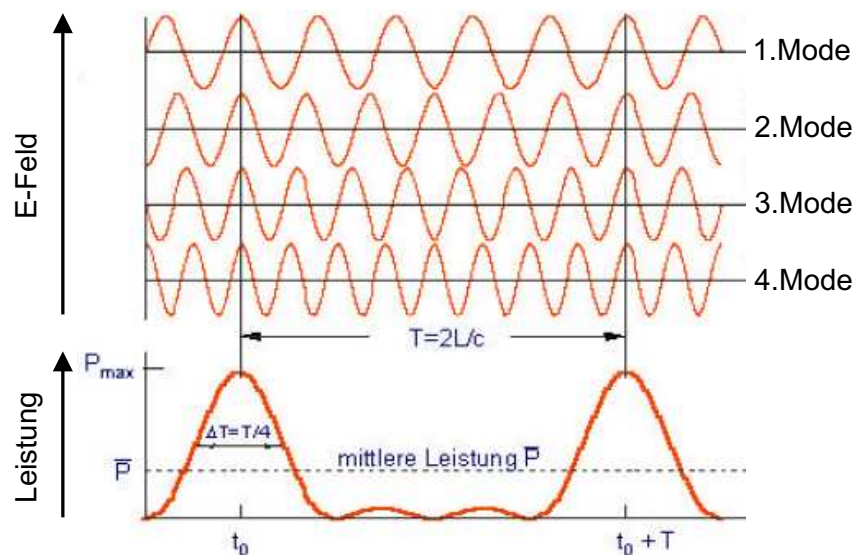


Abbildung 2.1: Prinzip der Modenkopplung

Das am weitesten verbreitete Beispiel ist der Akusto-optische Modulator [39]. In diesem Fall erzeugt eine stehende Ultraschallwelle im optischen Spektrum Seitenbänder im

genauen Abstand der Modulationsfrequenz von der Trägerfrequenz. Wird diese Modulationsfrequenz gleich dem Modenabstand, so entsprechen die Seitenbänder genau den Resonatormoden. Die Phasen aller Moden sind jetzt durch den Modulator miteinander gekoppelt. Mit dieser Methode werden allerdings nur Pulsdauern von 10 - 100 ps erreicht, da die Modulationsfrequenz (im GHz-Bereich) und die Lichtlaufzeit durch das Modulationsmedium die untere Grenze festlegen.

Experimentell einfacher zu realisieren ist das passive Schema. Dieser Art von Modenkopplung liegt der optische Kerr-Effekt zugrunde [8, 40–42], welcher auf der Ausbildung eines intensitätsabhängigen Brechungsindex im Lasermedium beruht und sub-100 fs-Pulse zu erzeugen vermag.

Titan-Saphir (Ti:Sa) ist als Material besonders geeignet, da es ein spektral breites Fluoreszenzprofil aufweist und auch die Möglichkeit der (passiven) *Kerr-Linsen-Modenkopplung* bietet. Diese passive Kopplung beruht auf dem optischen Kerr-Effekt: Für sehr hohe Intensitäten ist der nicht-lineare Anteil des Brechungsindex nicht mehr zu vernachlässigen [40–43]

$$n = n_0 + \Delta n_{Kerr}(I) = n_0 + n_2 \cdot I. \quad (2.1)$$

$n_2$  liegt für Festkörper in der Größenordnung von  $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ . Der zweite Term in Gl. 2.1 spielt somit nur für stark fokussierte intensive Pulse eine Rolle. Der intensive zentrale Teil der Pulsfront wird aufgrund der höheren Brechzahl gegenüber den äußeren intensitätsärmeren Pulsflanken verzögert. Dies führt zum Prozeß der Selbstfokussierung (transversaler Kerr-Effekt) [40, 44] und damit zur Ausbildung einer Strahltaile im Resonator. Positioniert man an dieser Stelle einen verstellbaren Spalt, so kann man erreichen, daß wegen des Tailen-Effekts nur der intensive Teil des Pulses durchgelassen wird, sodaß der Spalt wie ein sättigbarer Absorber wirkt, der kürzere intensivere Pulse (d.h. viele gekoppelte Moden) gegenüber einzelnen Dauerstrichmoden, die wegen ihrer niedrigen Intensität so gut wie keine Selbstfokussierung zeigen, begünstigt.

Der Effekt der Selbstphasenmodulation (SPM) führt dazu, daß die Phasen der intensiven zentralen Spektralkomponenten gegenüber den äußeren Anteilen verschoben werden (longitudinaler Kerr-Effekt) [40, 44]. Der Puls wird dadurch spektral verbreitert, was aufgrund des Bandbreiteprodukts (Gl. 2.7) die erreichbare Pulsdauer verkürzt, sofern die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (Gl. 2.2) im Resonator z.B. durch eine Prismenstrecke kompensiert wird.

## 2.2 Gruppengeschwindigkeitsdispersion und Bandbreiteprodukt

Eine weitere Verkürzung der erzeugten Laserpulse ist nur möglich, wenn die pulsverlängernden Effekte der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD)<sup>1</sup> kompensiert werden können. Die GVD wird am besten durch eine Taylor-Reihenentwicklung der frequenzabhängigen Phasenverschiebung  $\phi(\omega)$  veranschaulicht

$$\phi(\omega) = \phi(\omega_0) + \frac{d\phi}{d\omega}(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2\phi}{d\omega^2}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3\phi}{d\omega^3}(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (2.2)$$

Die physikalische Bedeutung der einzelnen Beiträge in Gl. 2.2 ist folgende:  $d\phi/d\omega$  wird als lineare Gruppenverzögerung bezeichnet und tritt immer auf.  $d^2\phi/d\omega^2$  ist die GVD und macht sich bei Pulsdauern von  $< 100$  fs signifikant bemerkbar,  $d^3\phi/d\omega^3$  ist die Dispersion dritter Ordnung und kann im allgemeinen vernachlässigt werden, da dieser Term erst im Bereich  $< 10$  fs eine Rolle spielt.

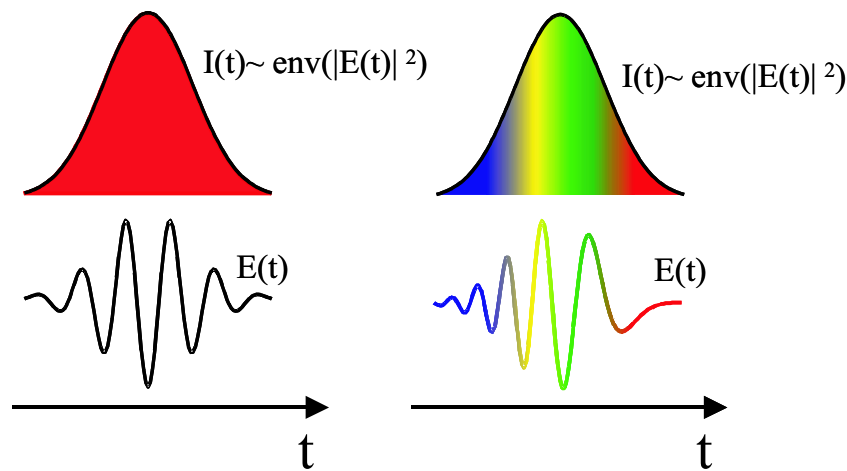


Abbildung 2.2: Puls mit konstanter Frequenz (links), Puls mit anormalem, negativem Chirp, bei dem zuerst die blauen Spektralanteile auftreten und dann die roten (rechts).

Die GVD hat zur Folge, daß die verschiedenen Frequenzen nicht gleichmäßig über den Puls verteilt sind, sondern mit der Pulsdauer ansteigen oder abfallen, wenn man den

---

<sup>1</sup> engl.: **Group Velocity Dispersion**

quadratischen Term der Phase (Gl. 2.2) im  $E$ -Feld des Pulses

$$E(t) = E_0 \cos [\omega t + \phi(\omega)] \quad (2.3)$$

berücksichtigt. Dies ist in Abb. 2.2 veranschaulicht. Man spricht von einem Puls-*Chirp*<sup>2</sup>, wobei im Fall eines normalen, positiven Chirps am Anfang die roten Spektralanteile auftreten und am Ende die blauen. Eine anormale, negative Dispersion verursacht den umgekehrten Chirp. Die phasenrichtige Zusammenführung der verschiedenen Spektralkomponenten erfolgt im allgemeinen in einem Prismen- [45,46] oder Gitterkompressor [47,48].

Sofern alle pulsverlängernden Effekte kompensiert wurden, ist die theoretische Untergrenze für die Pulskompression durch das sogenannte *Bandbreiteprodukt* gegeben [8], welches sich folgendermaßen berechnet: Es wird ein Puls mit gaußförmiger Amplitude betrachtet (s. Abb. 2.3)

$$E(t) = E_0 \exp \left[ -2 \ln 2 \frac{t^2}{\Delta\tau^2} \right] \cos(\omega t). \quad (2.4)$$

$\Delta\tau$  ist in diesem Fall die volle Halbwertsbreite (FWHM). Nach Fourier-Transformation läßt sich für die spektrale Intensitätsverteilung als

$$I(\nu) = I_0 \exp \left[ -\frac{\pi^2 \Delta\tau^2 \nu^2}{\ln 2} \right] \quad (2.5)$$

angeben. Anhand Abb. 2.3 läßt sich die folgende Beziehung aufstellen

$$\frac{1}{2} I_0 \exp \left[ -\frac{\pi^2 \Delta\tau^2 \nu^2}{\ln 2} \right] = I_0 \exp \left[ -\frac{\pi^2 \Delta\tau^2 \left\{ \nu^2 + \left( \frac{\Delta\nu}{2} \right)^2 \right\}}{\ln 2} \right]. \quad (2.6)$$

Nach Umformung dieser Gleichung erhält man für das Bandbreiteprodukt

$$\Delta\nu \cdot \Delta\tau = \frac{2 \ln 2}{\pi} = 0.441. \quad (2.7)$$

Der Wert dieses Produktes ist eine Konstante, die von der jeweils vorgegebenen Pulsform abhängt. Bei Annahme eines gaußförmigen Pulses bei 775 nm und 8 nm voller Halbwertsbreite ließe sich dieser theoretisch auf 110 fs komprimieren. Man spricht in diesem Fall von einem Fourier-limitierten Puls. Experimentell ist diese Grenze kaum zu erreichen, da Dispersionseffekte höherer Ordnung (Gl. 2.2) schwierig zu kompensieren sind [49, 50]. Von praktischer Bedeutung ist eine *sech*<sup>2</sup>-Pulsform, da diese von Femtosekunden-Lasern in guter Näherung erzeugt wird. In diesem Fall beträgt das Bandbreiteprodukt 0.315, was nach Gl. 2.7 eine Pulsdauer von 78 fs ergibt.

---

2 engl.: to chirp, zwitschern

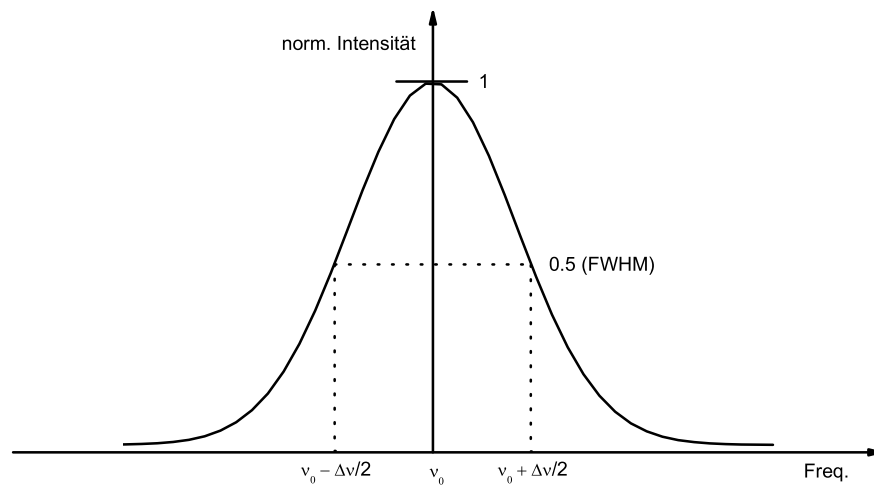


Abbildung 2.3: Veranschaulichung der Berechnung des Bandbreiteproduktes

## 2.3 Der Femtosekunden-Titan-Saphir-Festkörperlaser

Die Strahlungsquelle für die Untersuchung der photochemischen Systeme in dieser Arbeit ist ein Titan-Saphir (Ti:Sa) Festkörperlaser (Clark MXR CPA 2001). Die Gesamtstrategie der Femtosekundenpulserzeugung, die bei diesem Lasersystem verfolgt wird, basiert auf der Idee der „*Chirped Pulse Amplification*“ (CPA) [51]. Diese wird in Abb. 2.4 schematisch veranschaulicht.

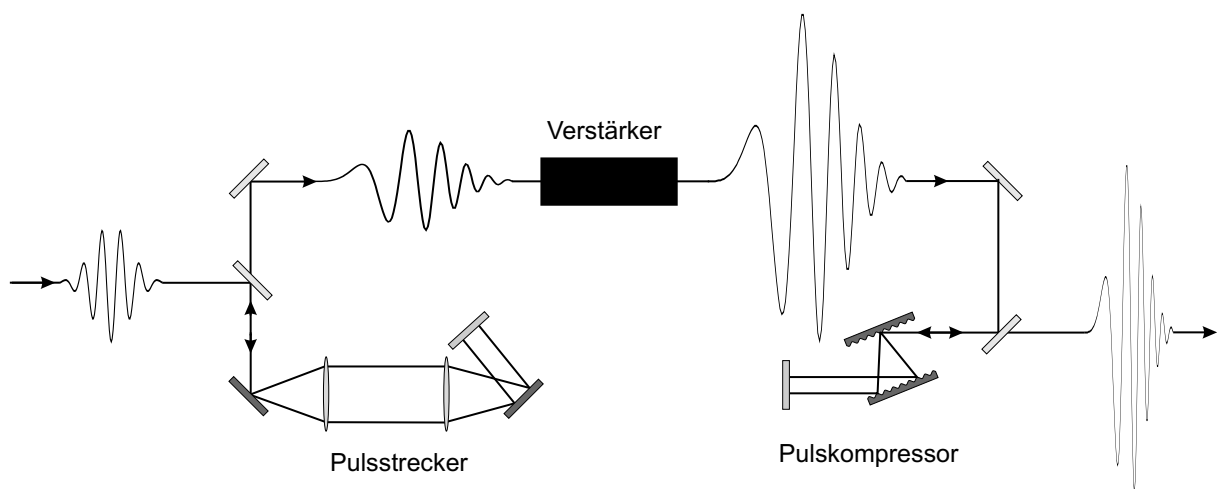


Abbildung 2.4: Veranschaulichung des Konzepts der „*Chirped Pulse Amplification*“.

Dieses Konzept wird im Folgenden detailliert beschrieben. Der Festkörperlaser besteht prinzipiell aus fünf Komponenten:

- Diodenlaser
- Erbium-Glasfaser-Oszillator
- Pulsstrecke
- Frequenzverdoppelter Nd:YAG-Pumplaser
- Regenerativer Ti:Sa Verstärker und Pulskompressor

Das zeitlich genau aufeinander abgestimmte Zusammenwirken aller Bestandteile während eines Zyklus garantiert einen stabilen Betrieb mit Pulsdauern von 150 fs ( $\text{sech}^2$ ), einer festen Wellenlänge von 775 nm und einer Repetitionsrate von 1 KHz. Die mittlere Ausgangsleistung beträgt im Normalfall etwa 850 mW. Diese Laserparameter sind nur in gewissen Grenzen variierbar und bleiben im allgemeinen konstant.

### 2.3.1 Diodenlaser

Die Laserdiode dient als Pumplaser für die Erbium-Glasfaser. Es handelt sich um einen III-V-Halbleiter mit InGaAs-Dotierung, wie er für gewöhnlich in der Telekommunikationsindustrie eingesetzt wird [39].

Fließt durch den pn-Übergang der Laserdiode in Durchlaßrichtung ein Strom, so kommt es in der Grenzschicht zur Rekombination von Elektronen und Löchern. Die Abgabe der Rekombinationsenergie geschieht in Form von spontaner Lichtemission und liegt im speziellen Fall bei  $\lambda = 980$  nm (166 mW). Die Verstärkung und Rückkopplung wird durch Vielfachreflexion zwischen den ebenen Endflächen des Halbleiters erreicht, wobei die Rekombination am pn-Übergang nun überwiegend durch stimulierte Emission zustande kommt.

Aufgrund des niedrigen Schwellstromes hat sich der Einsatz von cw-Laserdioden in der Kommunikationstechnologie zu einer äußerst effizienten Pumpmethode entwickelt. Zudem ist es die kompakteste Lösung: Samt Steuerelektronik kann der Aufbau auf einer lediglich 10 cm x 10 cm großen Platine untergebracht werden.

### 2.3.2 Erbium-Glasfaser-Oszillator

Der Erbium-Glasfaserlaser dient als Saatstrahl für den regenerativen Verstärker (s.u.). Der Laserübergang des  $\text{Er}^{3+}$ -Ions in der Glasfaserumgebung liegt bei  $\lambda = 1550$  nm (s. Abb.

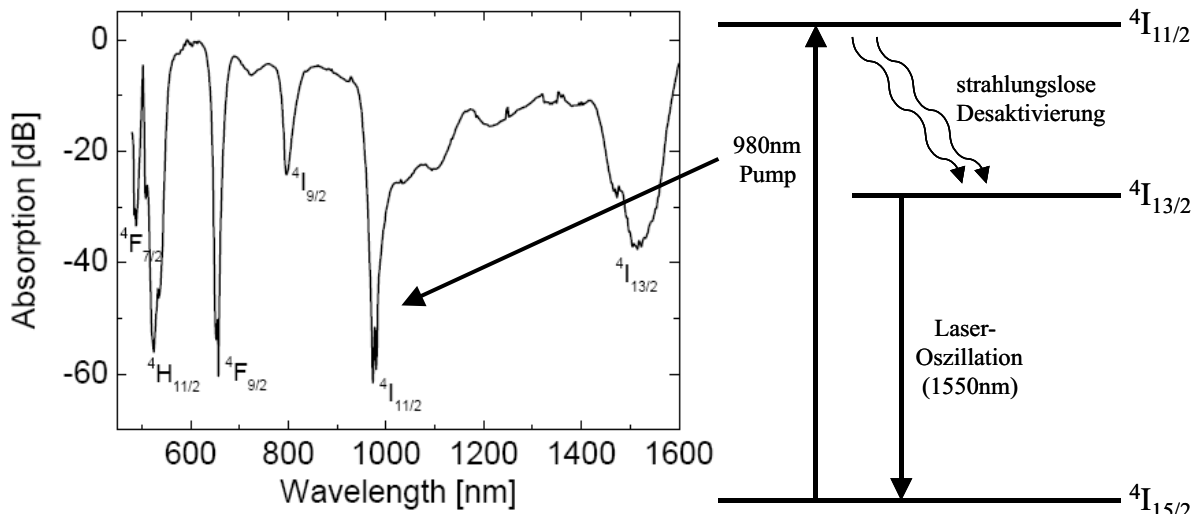


Abbildung 2.5: Absorptionsspektrum des  $\text{Er}^{3+}$  in der Glasfasermatrix (links), zugehöriges Termschema (rechts).

2.5). Dieser Wellenlängenbereich ist technisch ideal, da die Signaldämpfung in diesem Bereich minimal wird. Dem Faserlaser liegt ein 3-Niveau-System zugrunde (s. Abb. 2.5), welches über einen  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  Übergang gepumpt wird. Das Emissionsniveau hat dabei eine Lebensdauer von 8 ms [6].

Der Oszillator wird in einer Ringkonfiguration betrieben, die nur durch eine kurze Freistrahlstrecke für zusätzliche Optikelemente unterbrochen ist (Abb. 2.6). Ein Teilabschnitt der Faser ist mit  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen dotiert und stellt das aktive Lasermedium dar. Der restliche Teil ist undotiert und dient als zusätzliches nicht-lineares Medium. Über eine Faserzweigeinkopplung wird das cw-Infrarotpumplicht der Diode eingekoppelt, welches die Besetzungsinversion in der Erbium-Faserstrecke hervorruft.

Das speziell vorliegende Modenkopplungsverfahren nennt sich nicht-lineare Polarisationsdrehungs-Modenkopplung und ist ein Spezialfall des sog. APM<sup>3</sup> [52]. Die Anregung des  $\text{Er}^{3+}$ -Laserübergangs durch die cw-Diode hat zur Folge, daß auch der Faserlaser anfangs im cw-Modus anschwingt. Eine kontinuierliche Intensitätsverteilung zeigt praktisch keinen optischen Kerr-Effekt [44].

Es bedarf einer Fluktuation im Intensitätsprofil, um den Kopplungsmechanismus in Gang zu setzen. Solche Fluktuationen (sog. kohärente Laser-“Spikes“) können durch eine aktive externe Störung, wie z.B. eine Erschütterung eines Resonator-Endspiegels, erfolgen oder auch einfach aus dem Rauschuntergrund entstehen. Es wurde gezeigt [53], daß der Fluktuationspuls nicht überlebt, wenn er innerhalb der Modenkohärenzzeit keine genügen-



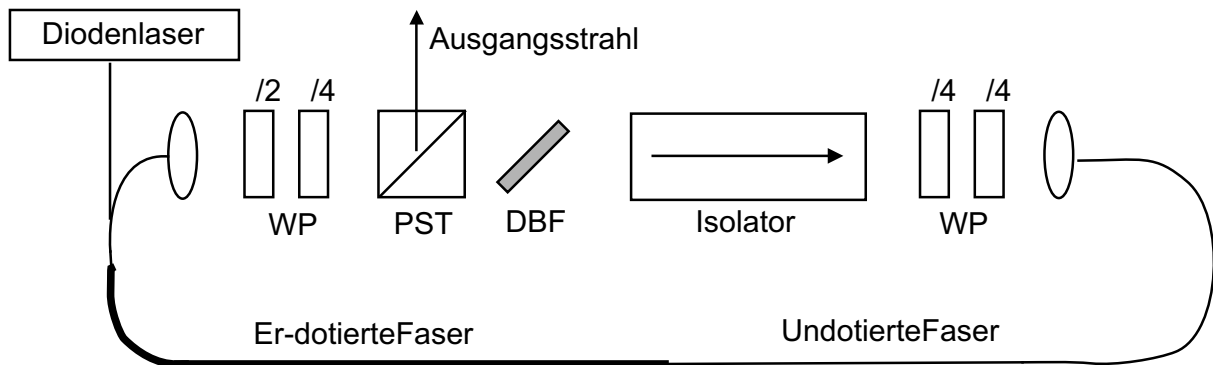


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau des Faserlasers: WP = Wellenplättchen, PST = Polarisations-Strahlteiler, DBF = Doppelbrechender Filter.

de Kompression erfährt. Die Wahrscheinlichkeit für das passive Selbststarten der Pulscompression (Modenkopplung) erhöht sich mit der nicht-linearen Wechselwirkungsstrecke im Resonator. Somit bedarf es bei Einsatz einer längeren Faser (4.3 m im vorliegenden Fall) im allgemeinen keiner externen Modulation zum Anspringen der Pulsenergie [6, 54].

Eine einmal gestartete Modenkopplung setzt sich in folgender Weise fort: Der Isolator (s. Abb. 2.6) gibt den unidirektionalen Strahlengang vor, d.h. mögliche Reflektionen im Innern des Ringresonators führen nicht zur Ausbildung des Prozesses in gegenläufiger Richtung. Desweiteren ist der Durchlass nur auf linear polarisiertes Licht beschränkt. Die beiden Wellenplättchen (jeweils  $\lambda/4$ ) nach dem Isolator erzeugen durch Phasenverzögerung einen leicht elliptischen Polarisationszustand, der sich durch eine Superposition aus horizontaler und vertikaler Polarisation beschreiben lässt. Die orthogonalen Komponenten des Pulses erfahren auf dem Weg durch die Faser eine nicht-lineare Selbstphasenmodulation (SPM) und Kreuzphasenmodulation (XPM)<sup>4</sup>, wodurch sich die zeitliche Amplitudenverteilung intensitätsabhängig ändert.

Mit Voranschreiten des Pulses im Kerr-Medium ändert sich durch die intensitätsabhängige Phasenverschiebung zwangsläufig der Polarisationszustand. Dieser ist nicht gleichförmig über das gesamte Pulsprofil, sondern unterschiedlich je nachdem, ob der zentrale intensive Teil oder die intensitätsärmeren äußeren Flanken betrachtet werden. Die beiden anderen Wellenplättchen ( $\lambda/2, \lambda/4$ ) am Ende der Faser werden nun genau so justiert, daß nur der zentrale Teil des Pulses nach Durchgang durch die beiden Plättchen wieder linear polarisiert ist. Ein doppelbrechender Filter und der Isolator blockieren daraufhin die ungekoppelten Moden. Nach einem Durchgang durch die Faser sind alle Moden pha-

<sup>4</sup> XPM bedeutet die gegenseitige Phasenmodulation physikalisch unterscheidbarer Pulse, z.B. bei unterschiedlicher Polarisation.

sengekoppelt und ein auf etwas mehr als 100 fs komprimierter Puls kann durch einen Polarisations-Strahlteiler ausgekoppelt werden.

Nach Tamura *et al.* [55] wird die unterschiedliche GVD von Er-dotierten und undotierten Glasfasern ausgenutzt, indem man den Faserring aus zwei Teilen, bestehend aus dotierter und undotierter Faser, aufbaut (s. Abb. 2.6). Die GVD der undotierten Faser hat einen Wert von  $-0.023 \text{ ps}^2/\text{m}$ . Die GVD der dotierten Faser hat hingegen einen Wert von  $+0.075 \text{ ps}^2/\text{m}$ . Insgesamt zeigt der Faserring eine positive Dispersion. Da die SPM ebenfalls einen positiven *Chirp* verursacht, werden am Ende gestreckte Pulse von  $> 1 \text{ ps}$  ausgekoppelt.<sup>5</sup> Hieran schließt sich die phasenrichtige Zusammenführung der verschiedenen Spektralkomponenten in einem Prismenkompressor [45, 46] an. Es resultieren Pulse von etwa 100 fs Dauer. Die Repetitionsrate des Faserlasers wird durch die Resonatorlänge  $L$  festgelegt und beträgt  $c/2L = 35 \text{ MHz}$ . Anschließend wird der Puls in einem temperaturstabilisierten periodisch gepolten Lithiumniobat-Kristall von 1550 nm auf 775 nm frequenzverdoppelt.

### 2.3.3 Pulsstrecke

Die Energie der frequenzverdoppelten Faserpulse ist mit einigen 100 pJ für die meisten Anwendungen viel zu gering. Deshalb dienen die von der Faser gelieferten Pulse lediglich als Saatpuls (seed) für den regenerativen Verstärker (s.u.). Würden allerdings die komprimierten Pulse direkt verstärkt werden, so wäre aufgrund der sehr hohen Spitzenleistung die Zerstörschwelle vieler optischer Elemente im Strahlengang überschritten. Um Schaden an den teuren Optikelementen zu vermeiden, werden daher die Seedpulse zeitlich gedehnt. Dies wird durch die Pulsstrecke-Einheit gewährleistet. Hierzu wird ein Gitterkompressor verwendet [47, 48]. Durch Verkippung des Gitterpaares um  $90^\circ$  läßt sich das Vorzeichen der Dispersion umkehren, sodaß die einzelnen spektralen Komponenten des Pulses zeitlich wieder auseinanderlaufen. Diese Überkomprimierung hat eine Streckung um einen Faktor 2000 von 100 fs auf 200 ps zur Folge. Die Spitzenleistung nimmt gleichzeitig um denselben Faktor ab, sodaß Schäden an den Optiken nicht auftreten.

---

<sup>5</sup> Manchmal bilden sich in Fasern durch das Gleichgewicht von positiver SPM und negativer GVD Pulszüge aus, die über viele Kilometer stabil bleiben. Man nennt auf diese Weise entstandene Pulse *Solitonen*.

### 2.3.4 Frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser

Um die intensitätsschwachen Seedpulse zu verstärken, muß eine Besetzungsinversion im Verstärkungsmedium (Ti:Sa) gepumpt werden, die danach durch stimulierte Emission vom Seedstrahl abgeräumt wird. Als Pumplaser dient ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser. Um eine möglichst effiziente Inversion zu erreichen, muß die Pumpwellenlänge auf das Absorptionsspektrum des Verstärkungsmediums (möglichst nahe des Maximums) abgestimmt sein und mit hoher Pumpleistung arbeiten.

In Abb. 2.7 ist der Aufbau des Nd:YAG-Lasers schematisch dargestellt. Das Nd:YAG-Medium wird von einer Blitzlampe quasi kontinuierlich<sup>6</sup> gepumpt. Die Laseremission liegt bei 1064 nm. Im Resonator befindet sich ein akustooptischer Güteschalter (Q-switch). Dieses Bauelement ist ein schneller akustooptischer Lichtschalter, der zur Erzeugung von getriggerten kurzen Laserimpulsen verwendet werden kann. Das Material des Modulators ist  $\text{TeO}_2$ , das unter mechanischen Spannungen seinen Brechungsindex verändert. Periodische Verdichtungen und Verdünnungen können durch eine Ultraschallwelle hervorgerufen werden, die von einem Piezokristall ausgeht.<sup>7</sup> Die ebene Welle im Modulator stellt für das Licht ein mit Schallgeschwindigkeit bewegtes Phasengitter dar und kann als ein Stapel reflektierender Ebenen betrachtet werden, an denen jeweils ein Teil des Lichtes in Abhängigkeit des Einfallswinkels gebeugt und ein anderer Teil gebrochen wird. Kommerzielle Modulatoren erzielen Beugungsgrade nahe eins.

Für die meiste Zeit ist das elektronische Triggersignal eingeschaltet, wodurch sich das Brechzahlgitter ausbildet und der Q-switch den direkten Strahlengang durch Beugung *sperrt*. Der gesamte Laserresonator ist gesperrt, wodurch die durch die Blitzlampe gepumpte Besetzungsinversion im YAG-Stab nicht abgeräumt werden kann. Erst nach Abschalten des Sperrsignals wird der Modulator durchlässig, die Laseraktivität setzt ein, und es bildet sich ein Puls von etwa 200 ns Dauer. Wenn nach wenigen Umläufen der Schwellwert für die Frequenzverdopplung im KTP(Kaliumtitanylphosphat)-Kristall erreicht ist, wird der 532 nm Puls durch den dichroischen Spiegel, der für 532 nm voll durchlässig und für 1064 nm voll reflektierend ist, ausgekoppelt. Anschließend wird das Sperrsignal wieder eingeschaltet, sodaß die erneute elektronische Anregung im  $\text{Nd}^{3+}$ -Ion erfolgen kann. Die typischen Zyklenfrequenzen liegen im Bereich von wenigen kHz, da die Blitzlampe nahezu kontinuierlich<sup>8</sup> anregt und nur eine geringe Pumpleistung aufweist. Daher erfolgt die

---

6 Eine  $\mu\text{s}$  - ms Blitzdauer wird im Vergleich zu den übrigen Zeitskalen als kontinuierlich bezeichnet.

7 In diesem Fall hat das Feld eine Frequenz von 27 MHz, der Kristall ändert seine Abmessungen mit der gleichen Geschwindigkeit und erzeugt so die Ultraschallwelle.

8 Die Blitzdauer von einigen 100  $\mu\text{s}$  kann im Vergleich zu den übrigen Zeitskalen als „kontinuierlich“

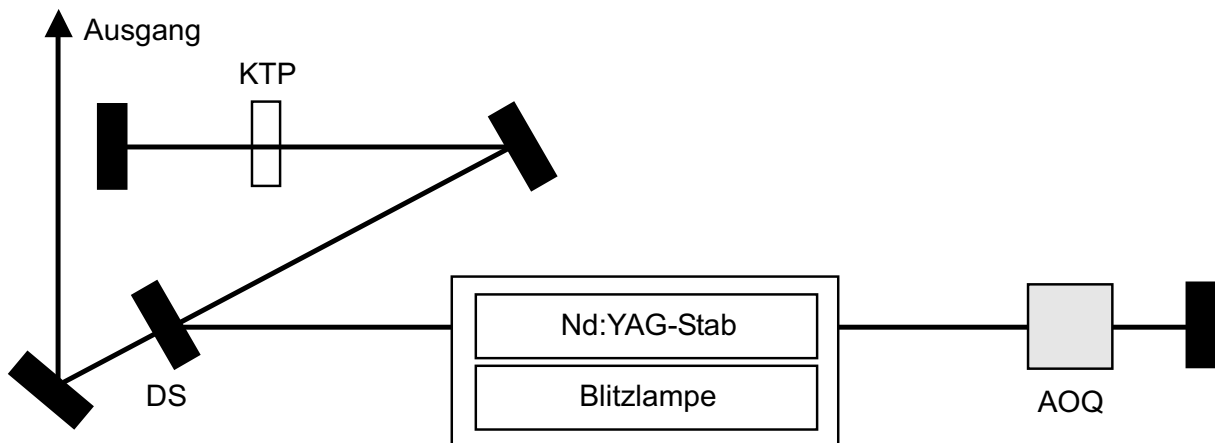


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau des Nd:YAG-Lasers. KTP = Kaliumtitanylphosphat, DS = dichroitischer Spiegel, AOQ = akustooptischer Q-switch.

Inversion eher langsam.

### 2.3.5 Regenerativer Verstärker und Pulskompressor

Die Aufgabe dieser Komponente ist die Verstärkung der energiearmen Seedpulse um einen Faktor  $10^6$ . Das Verstärkermedium ist ein mit  $\text{Ti}^{3+}$  dotierter Saphirkristall (Ti:Sa). Ti:Sa ist das am weitesten verbreitete Material, da es sich gleichermaßen zur Erzeugung und zur Verstärkung von Femtosekundenpulsen eignet.

Das  $\text{Ti}^{3+}$ -Ion ist mit einem Dotierungsgrad von etwa 0.1 Gew.% im Austausch mit  $\text{Al}^{3+}$  in die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix eingebaut. Im Kristall bilden die Sauerstoffionen eine hexagonal dichteste Packung, in deren Lücken sich die  $\text{Al}^{3+}$ - bzw.  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen befinden. Da der Ionenradius des  $\text{Ti}^{3+}$  um ca. 25 % größer als der des Aluminiums ist [8], wird eine starke geometrische Verzerrung der oktaedrischen Umgebung des Titans hervorgerufen, welche ein starkes lokales elektrisches Feld erzeugt. Dies beeinflusst die 3d-Orbitale des Titans dergestalt, daß der normal dreifach entartete Grundzustand  ${}^2T_{2g}$  und der zweifach entartete erste angeregte Zustand  ${}^2E_g$  in ihre Subniveaus aufspalten. Hinzu kommt die starke Kopplung der Zustände an die Schwingungsmoden der Saphir-Matrix, die zusätzlich eine starke homogene Verbreiterung hervorruft. Wie in Abb. 2.8 zu erkennen, ist aufgrund dessen sowohl die Fluoreszenzbande (bei 800 nm) als auch die Absorptionsbande (bei 500 nm) mehrere 100 nm breit.

Dem Ti:Sa-Laser liegt ein klassisches 4-Niveau-Schema zugrunde (s. Abb. 2.8). Die Absorption aus dem Grundzustand erfolgt in schwingungsangeregte Zustände des o-

---

angesehen werden.

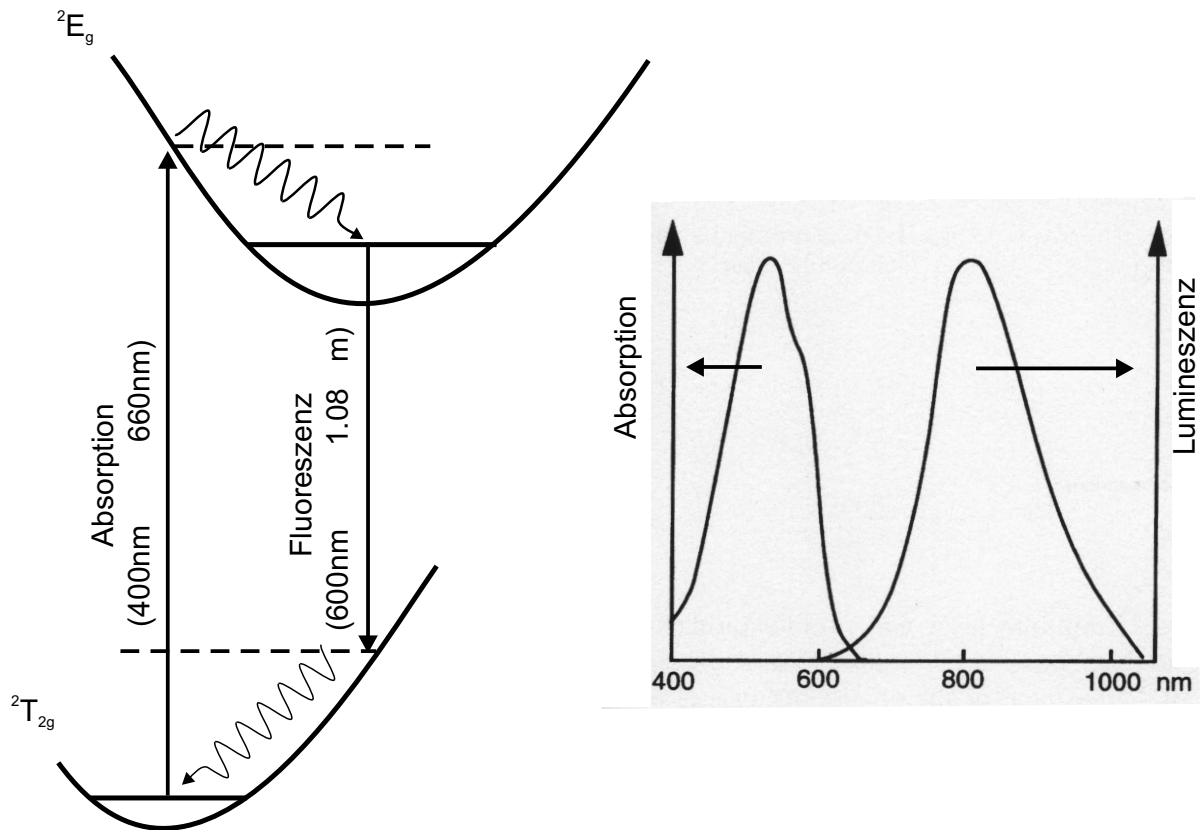


Abbildung 2.8: 4-Niveau-Schema des Ti:Sa (links), Absorptions- und Emissionsspektrum (rechts).

ren Niveaus. Eine anschließende schnelle strahlungslose Deaktivierung bevölkert niedrige Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustands, deren Lebensdauer bei etwa  $3 \mu\text{s}$  liegt. Der Laserübergang erfolgt in hoch angeregte Schwingungsniveaus des Grundzustandes, die wiederum schnell strahlungslos relaxieren.

Die Emissionswellenlänge läßt sich über einen sehr weiten Bereich durchstimmen, was einen enormen Vorteil gegenüber Farbstofflasern darstellt. Nachteilig hingegen ist der viel kleinere Absorptionskoeffizient, der den Einsatz langer Kristalle notwendig macht. Im vorliegenden Fall beträgt die Kristalllänge etwa 20 mm.

Im Folgenden wird die Wechselwirkung zwischen Pumpstrahl (verdoppelter Nd:YAG Laser) und Seedstrahl (verdoppelter Er-Glas-Laser) beim Verstärkungsprozeß erläutert. Der schematische Aufbau des (regenerativen) Verstärkers ist in Abb. 2.9 gezeigt. Das aktive Element des Verstärkers ist der Güteschalter (Q-switch), der in diesem Fall aus einer Pockels-Zelle besteht. Sie dient dazu, den Seedstrahl zu blockieren für die Zeit, in der der frequenzverdoppelte Nd:YAG-Laser seine gesamten 8 W im Ti:Sa deponiert und die Besetzungsinversion pumpt. Die Pockels-Zelle ist ein extrem schneller elektrooptischer

Lichtschalter: Wird am optischen Material der Zelle eine bestimmte Spannung angelegt, dann entsteht zwischen den beiden senkrecht zueinander schwingenden Komponenten des linear polarisierten Lichts ein Gangunterschied von  $\lambda/2$  und damit zirkular polarisiertes Licht. Nach Reflektion am Resonatorendspiegel wird die Drehrichtung des Lichts umgekehrt. Beim erneuten durchlaufen des Modulators entsteht aufgrund des zusätzlichen Gangunterschiedes von  $\lambda/2$  wieder eine kombinierte Welle, deren Polarisation um  $90^\circ$  gedreht ist.

Wenn an der Zelle keine Spannung anliegt, koppelt der Polarisationsstrahlteiler PST2 (Abb. 2.9) den unverstärkten Seedpuls immer wieder aus dem Resonator aus. Etwa 500 - 600 ns nach Einkopplung des YAG-Pulses in den Ti:Sa-Kristall, ist die Besetzungsinversion maximal und die Pockels-Zelle wird durch ein Triggersignal kurzzeitig aktiviert. Infolge der Drehung der Polarisationssebene ist PST2 auf Durchlass geschaltet und die Besetzungsinversion wird abgeräumt, d.h. der Seedstrahl wird verstärkt. Seine Energie ist mit etwa 0.5 nJ pro Puls so gering, daß nahezu keine verstärkte spontane Emission (ASE)<sup>9</sup> beobachtbar ist. Nach mehrmaligem Durchlaufen ist die maximale Verstärkung erreicht. Daraufhin wird die Polarisation in der Pockels-Zelle wieder zurückgedreht, und der verstärkte Puls wird an PST2 ausgekoppelt. Damit der ausgehende Strahl nicht denselben Weg wie der einkommende Seedstrahl entlangläuft, wird zur Trennung die Polarisation nochmals durch einen Faraday-Isolator<sup>10</sup> gedreht, damit der Puls den Strahlteiler PST1 passieren kann.

Der regenerative Verstärker arbeitet mit einer Wiederholrate von 1 kHz, was bedeutet, daß nur jeder 35000. Seedpuls verstärkt wird. Es ist zwar prinzipiell möglich, die Repe-titionsrate durch Änderung der Triggerzeiten zu erhöhen, allerdings wird dann infolge der Reduzierung der Resonatorzyklen eine kleinere Nettoverstärkung erzielt. Ein stabiler Pulsbetrieb ist etwa im Bereich von 0.1 - 1.5 kHz möglich.

Abschließend werden die verstärkten Pulse, die wegen der Zerstörempfindlichkeit vieler optischer Bauteile künstlich gestreckt wurden, rekomprimiert. Dazu wird ein Gitterkompressor verwendet, der die einzelnen spektralen Komponenten des 200 ps langen Pulses phasenrichtig zusammenführt und wieder eine ebene Pulsfront erzeugt.

Am Ende stehen linear horizontal polarisierte Pulse bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 775$  nm mit einer Dauer von 120 fs ( $\text{sech}^2$ ) bei einer Wiederholrate von 1 kHz und mit einer

---

9 engl.: **A**mplified **S**timulated **E**mission

10 Der Faraday-Effekt wird auch als Magnetorotation bezeichnet: Bringt man ein transparentes isotropes Material in ein longitudinales Magnetfeld und strahlt längs der Feldrichtung linear polarisiertes Licht ein, so wird die Schwingungsebene des Lichtes gedreht. In entgegengesetzter Richtung erfolgt keine Drehung.

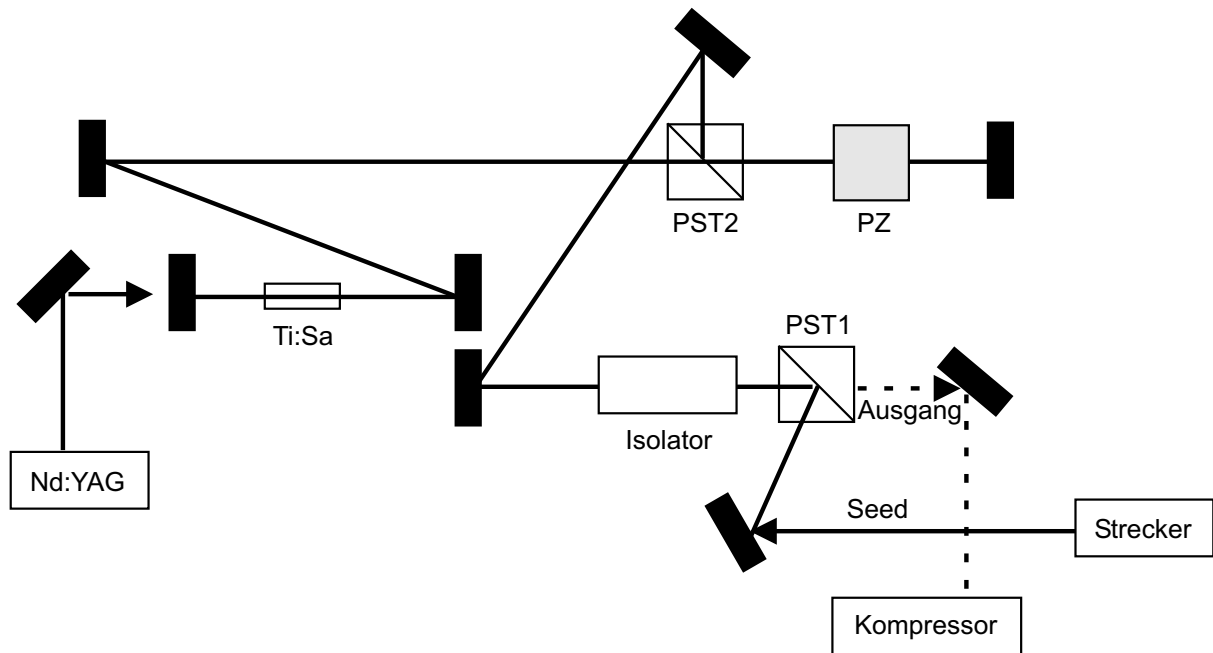


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau des regenerativen Verstärkers. PST=Polarisations-Strahlteiler, PZ=Pockels-Zelle.

Ausgangsleistung von etwa 850 mW und hoher Puls-zu-Puls Stabilität zur Verfügung.

## 2.4 Nicht-lineare Optik

### 2.4.1 Nicht-lineare Polarisation

Ein Elektron vollzieht unter dem Einfluß eines sinusförmigen elektrischen Feldes anharmonische Schwingungen. Die lineare Beziehung zwischen Polarisation  $\vec{P}$  und Feldstärke  $\vec{E}$  ist dabei lediglich für schwache Felder gültig. Für hohe Strahlungsintensitäten, wie sie z.B. bei kurzen Laserpulsen auftreten, müssen neben dem linearen Term in  $\vec{E}$  auch höhere Ordnungen berücksichtigt werden

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left\{ \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \right\} \quad (2.8)$$

Hierbei entspricht  $\chi^{(n)}$  der Suszeptibilität  $n$ -ter Ordnung, die für Festkörper in etwa die folgenden Größenordnungen aufweisen [40]:  $\chi^{(1)} \approx 1$ ,  $\chi^{(2)} \approx 10^{-10} \text{ cm/V}$ ,  $\chi^{(3)} \approx 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{V}^2$ . Sofort wird deutlich, daß die höheren nicht-linearen Anteile lediglich bei extrem hohen Feldstärken eine Rolle spielen. Tab. 2.1 gibt einen Überblick wichtiger nicht-linearer Effekte.

In die weiteren Überlegungen soll nur der erste nicht-lineare Term ( $\chi^{(2)}$ ) einfließen, d.h.

Tabelle 2.1: Übersicht wichtiger nicht-linearer Effekte

Suszeptibilität	Effekt
$\chi^{(1)}$	Absorption Lineare Dispersion
$\chi^{(2)}$	Frequenzverdopplung Summen- und Differenzfrequenzerzeugung Parametrische Verstärkung
$\chi^{(3)}$	Frequenzverdreifung Vierwellenmischung Selbstfokussierung, Selbstphasenmodulation Induzierte Streuung (Rayleigh, Raman), Emission Zwei-Photonen-Absorption
$\chi^{(n)}$	Frequenzvervielfachung Multiphotonen-Ionisierung

der nicht-lineare Anteil der Polarisation,  $\vec{P}_{nl}$ , wird angenommen als

$$\vec{P}_{nl} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2 \quad (2.9)$$

Wenn, wie im Fall der Summenfrequenzmischung, zwei oszillierende Felder  $\vec{E}_1$  und  $\vec{E}_2$  den nicht-linearen Kristall passieren, kommt es zur folgenden Wechselwirkung

$$\begin{aligned} \vec{P}_{nlin} &= \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_1 \vec{E}_2 \\ &= \epsilon_0 \chi^{(2)} [\vec{E}_1^2 \cos^2(\omega_1 t + \vec{k}_1 \vec{z}) \\ &\quad + \vec{E}_2^2 \cos^2(\omega_2 t + \vec{k}_2 \vec{z}) \\ &\quad + 2\vec{E}_1 \vec{E}_2 \cos(\omega_1 t + \vec{k}_1 \vec{z}) \cos(\omega_2 t + \vec{k}_2 \vec{z})] \end{aligned} \quad (2.10)$$

Formt man die obige Gleichung unter Berücksichtigung der trigonometrischen Beziehungen<sup>11</sup> um, so erkennt man, daß neben den beiden Eingangsfrequenzen vier neue Frequenzanteile entstehen:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{2\omega_1} &= \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_1^2 \cos[2(\omega_1 t + \vec{k}_1 \vec{z})] \\ \vec{P}_{2\omega_2} &= \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_2^2 \cos[2(\omega_2 t + \vec{k}_2 \vec{z})] \\ \vec{P}_{\omega_1 + \omega_2} &= 2\epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_1 \vec{E}_2 \cos[(\omega_1 + \omega_2)t + (\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \vec{z}] \\ \vec{P}_{\omega_1 - \omega_2} &= 2\epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_1 \vec{E}_2 \cos[(\omega_1 - \omega_2)t + (\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \vec{z}] \end{aligned} \quad (2.11)$$

<sup>11</sup>  $\cos^2 \alpha = (1 + \cos 2\alpha)/2$  und  $\cos \alpha \cos \beta = [\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)]/2$



Die beiden ersten Terme beschreiben die jeweilige Frequenzverdopplung (SHG<sup>12</sup>) der beiden Strahlquellen. Die beiden Mischterme  $\vec{P}_{\omega_1+\omega_2}$  und  $\vec{P}_{\omega_1-\omega_2}$  sind die Summen- (SFG<sup>13</sup>) und Differenzfrequenz (DFG<sup>14</sup>).

Um die Wechselwirkungen der Strahlen bei der Erzeugung obiger Phänomene in nicht-linearen Kristallen praktisch auszunutzen, ist eine Betrachtung der Doppelbrechungseigenschaften dieser Kristalle erforderlich.

## 2.4.2 Doppelbrechung in uniaxialen Kristallen

Licht lässt sich als elektromagnetische Welle mit einer Wellenlänge  $\lambda$  sowie einer Kreisfrequenz  $\omega$  beschreiben. Für die Lichtgeschwindigkeit gilt

$$c = n \cdot \frac{\lambda\omega}{2\pi} \quad (2.12)$$

Dabei hängt die Lichtgeschwindigkeit nicht nur von  $\omega$  ab, sondern zusätzlich vom Medium, in welchem sich die Welle fortpflanzt. Der Brechungsindex  $n$  ist definiert als das Verhältnis zwischen der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $c_0$ , und der des betrachteten Mediums,  $c_n$ . Der Wellenvektor des Lichts ist definiert als

$$\vec{k} = \frac{n\omega}{c_0} \cdot \vec{e} \quad (2.13)$$

Der Einheitsvektor  $\vec{e}$  zeigt dabei in Fortpflanzungsrichtung der Welle. Das elektromagnetische Feld oszilliert in der Ebene senkrecht zu  $\vec{e}$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k}\vec{z}) \quad (2.14)$$

Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  vermittelt den Zusammenhang zwischen Richtung und Stärke des Feldes und der dielektrischen Verschiebung  $\vec{D}$ , welche es hervorruft [40]. In isotropen Medien ist die Richtung des Feldes und der bewegten Ladung dieselbe. Somit lässt sich die Materialgleichung als Skalarprodukt formulieren

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (2.15)$$

In anisotropen Medien sind  $\vec{D}$  und  $\vec{E}$  nicht parallel. Gl. 2.15 lautet im Hauptachsensystem in Tensorschreibweise

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

---

12 engl.: **S**econd **H**armonic **G**eneration

13 engl.: **S**um **F**requency **G**eneration

14 engl.: **D**ifference **F**requency **G**eneration

Über die elektrische Energiedichte

$$w_{el} = \frac{1}{2} \vec{D} \cdot \vec{E} = \frac{1}{2} \frac{\vec{D}^2}{\epsilon} \quad (2.17)$$

kann mit  $\epsilon_i = n_i^2$  und den normierten Vektoren  $x, y, z = D_{x,y,z}/\sqrt{2w_{el}}$  obige Gleichung geschrieben werden als

$$1 = \frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} \quad (2.18)$$

Diese Gleichung beschreibt ein Ellipsoid, welches die anisotropen Doppelbrechungseigenschaften des Mediums (s. Abb. 2.10) kennzeichnet.

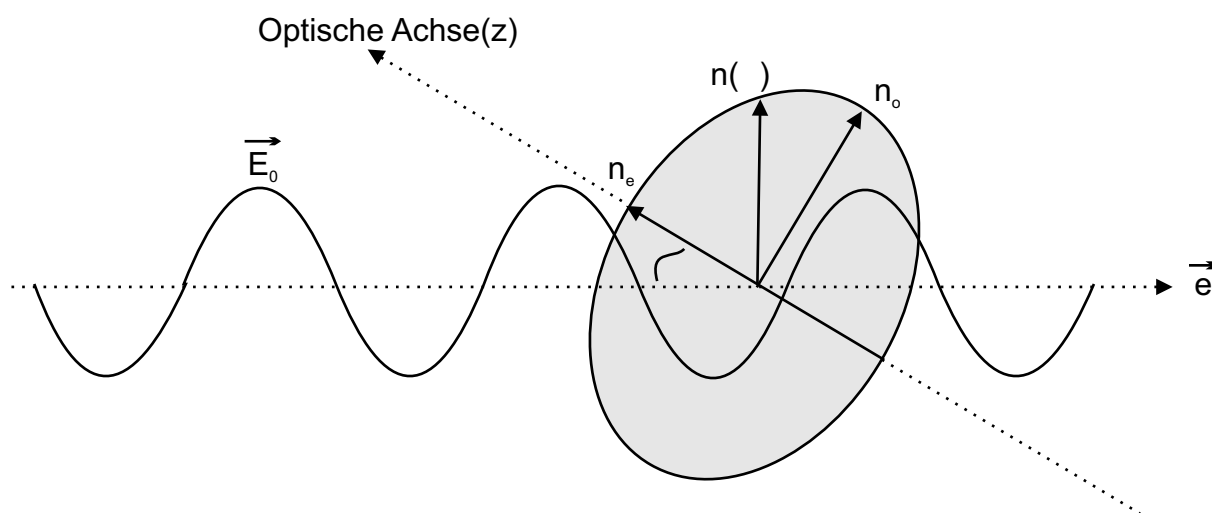


Abbildung 2.10: Veranschaulichung der Doppelbrechung anhand des (zweidimensionalen) Index-Ellipsoids. Die Lichtwelle propagiert in Richtung des Einheitsvektors  $\vec{e}$ .

Falls alle drei Brechungsindizes  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  gleich sind, handelt es sich um einen isotropen Kristall. Sind alle Indizes verschieden, liegt ein biaxialer Kristall vor. Bei den in der Praxis relevanten uniaxialen Kristallen mit  $n_x = n_y \neq n_z$  liefert Gl. 2.18 zwei Lösungen: die *ordentliche* Brechzahl  $n_o$ , sowie die *außerordentliche*<sup>15</sup> Brechzahl  $n_e$ . Für den Fall  $n_o > n_e$  wird der Kristall als *negativ* uniaxial bezeichnet, im umgekehrten Fall als *positiv* uniaxial. Aus Abb. 2.10 wird ersichtlich, daß der Polarisationsvektor eines o-Strahls definitionsgemäß immer senkrecht auf demjenigen des e-Strahls steht. Somit ist der ordentliche Anteil des Index immer unabhängig vom Winkel  $\vartheta$ , den die optische Achse mit der Fortpflanzungsrichtung des einfallenden Lichtes bildet.

<sup>15</sup> engl.: extraordinary

Der Unterschied zwischen ordentlichem und außerordentlichem Anteil wird als Doppelbrechung  $\Delta n$  bezeichnet. Pflanzte sich die Welle genau entlang der optischen Achse fort, gibt es keine Doppelbrechung. Das oszillierende elektrische Feld erfährt einen Brechungsindex  $n_o < n(\vartheta) < n_e$ , wobei gilt:

$$n(\vartheta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \sin^2 \vartheta + n_e^2 \cos^2 \vartheta}} \quad (2.19)$$

Indem man den Winkel  $\vartheta$  durch Drehung des Kristalls variiert, läßt sich der Brechungsindex des Mediums bequem abstimmen.

### 2.4.3 Phasenanpassung

Bei nicht-linearen Prozessen wie der SHG, SFG und DFG müssen zwei entscheidende Bedingungen erfüllt sein, die am Beispiel der SFG erläutert werden sollen. Das ist zum einen die Energieerhaltung<sup>16</sup>

$$\omega_{sum} = \omega_1 + \omega_2, \quad (2.20)$$

und zum anderen die Impulserhaltung<sup>17</sup>

$$\vec{k}_{sum} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2. \quad (2.21)$$

Die Größe

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_{sum} - \vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \frac{n_{sum}}{\lambda_{sum}} - \frac{n_1}{\lambda_1} - \frac{n_2}{\lambda_2} \quad (2.22)$$

wird als Phasenfehlanpassung bezeichnet. Nach Gl. 2.22 bedeutet Anpassung der Phasen  $n_1(\omega_1) = n_2(\omega_2) = n_{sum}(\omega_{sum})$ , d.h. alle drei Wellen des Drei-Photonen-Prozesses müssen die gleiche Brechzahl haben, um eine maximale Konversionseffizienz zu erreichen. Ist die Phasenanpassung nicht erfüllt, so kommt es zu destruktiver Interferenz zwischen den Wellen, und die Intensität der SFG erniedrigt sich. Phasenanpassung ist in isotropen Medien nur im Bereich anormaler Dispersion möglich, d.h. nur im Bereich einer Absorption. Unter Ausnutzung der Doppelbrechung ist es in optisch anisotropen Medien möglich, die Phasenanpassungsbedingung auch bei Nicht-Absorption zu erfüllen. Dazu wird durch Rotation des Kristalls der sog. Phasenanpassungswinkel  $\vartheta$  derart variiert, daß die Brechzahlen aller drei Wellen identisch werden. Der Index der außerordentlichen Welle  $n_e$  ist direkt abhängig von  $\vartheta$  und wird auf den Wert des Winkels eingestellt, bei dem  $n_e = n_o$  ist. (Abb. 2.10) Dieser Fall wird *Typ II-Phasenanpassung* genannt: Ein e-Strahl und ein o-Strahl erzeugen die Signalwelle. Ob das Signal o- oder e-polarisiert ist, richtet sich nach der

<sup>16</sup>  $E = \hbar\omega$

<sup>17</sup>  $p = \hbar k$

Art des uniaxialen Kristalls. Bei einem negativ, uniaxialen Medium wie BBO mit  $n_o > n_e$  entsteht immer eine e-Welle, im positiven Fall ist es umgekehrt. Die andere Möglichkeit ist *Typ I-Phasenanpassung*. Dabei sind die beiden Eingangswellenlängen gleich polarisiert. Im negativen Kristall sind sie als o-Strahlen definiert und liefern dementsprechend eine e-Signalwelle. Beim positiven Kristall drehen sich die Verhältnisse wieder um.

Um zu erfahren, innerhalb welcher spektralen Grenzen Phasenanpassung möglich ist, ist eine genaue Kenntnis der Dispersion des verwendeten nicht-linearen Mediums unbedingt notwendig:

$$GVD = \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{\partial^2 n}{\partial \lambda^2} \quad (2.23)$$

Die Gruppengeschwindigkeitsdispersion ist demnach proportional der quadratischen Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex und wird in einem weiten Spektralbereich durch die *Sellmeier-Gleichung* in guter Näherung beschrieben:

$$n^2 = A + \frac{B_1}{\lambda^2 - B_2} - \frac{C_1}{C_2 - \lambda^2} \quad (2.24)$$

Die Konstanten A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> sind für die wichtigsten Kristalle tabelliert.

Oft zeigt sich, daß eine perfekte Abgleichung der Indizes ( $\Delta \vec{k} = 0$ ) nicht möglich ist. Über einen gewissen Akzeptanzbereich ist allerdings trotzdem Signalerzeugung möglich, wenn auch mit niedrigerer Ausbeute. Dies kommt im allgemeinen dadurch zustande, daß die Eingangswellen nicht genau kollinear sind, sondern unter einem relativen Winkel zueinander in den Kristall fokussiert werden. Dadurch vergrößert sich der Akzeptanzwinkel für die Phasenanpassung, und ein nicht zu sehr von Null verschiedenes  $\Delta \vec{k}$  kann kompensiert werden.

Es gibt zudem auch andere Möglichkeiten der Phasenanpassung. Eine für Femtosekundenpulse eher ungeeignete Methode verwendet miteinander verkittete Kristalle, deren optische Achse unterschiedlich orientiert ist. Dadurch ist es ebenfalls möglich, die Brechzahl durchzustimmen. Diese Art der Anpassung wird als *Quasi-Phasenanpassung* bezeichnet. Eine weitere gebräuchliche Methode der Regelung der Phasenanpassung ist die *Temperatur-Durchstimmbarkeit*<sup>18</sup>, bei der die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex ausgenutzt wird.

Ein zusätzlicher Freiheitsgrad wird durch einen nicht-kollinearen Winkel zwischen beiden Strahlen eröffnet (s. Abb. 2.11). Für den Wellenvektor der Summenfrequenz gilt in diesem Fall unter Anwendung des Cosinussatzes [56]

$$\vec{k}_{sum}^2 = \vec{k}_1^2 + \vec{k}_2^2 - 2\vec{k}_1\vec{k}_2 \cos(\pi - \alpha). \quad (2.25)$$

<sup>18</sup> Die Frequenzverdopplung des Faserlasers (Kap. 2.3) wird z.B. temperaturgesteuert.

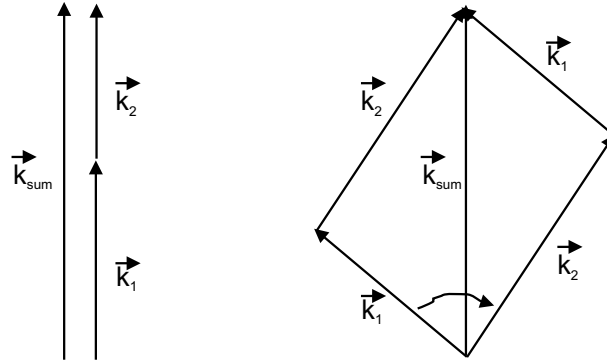


Abbildung 2.11: Kollineare und nicht-kollineare Summenfrequenzerzeugung

Die Phasenanpassung  $\Delta\vec{k}$  ist demnach eine Funktion des nicht-kollinearen Einfallswinkels  $\alpha$ .

#### 2.4.4 Effektive Nichtlinearität optisch anisotroper Kristalle

In der Kristallographie wird anstatt der Suszeptibilität meist ein nicht-linearer Anisotropie-Koeffizient  $d_{ijk}$  eingeführt:

$$d_{ijk} = \epsilon_0 \chi_{ijk} \quad (2.26)$$

Normalerweise existiert  $d_{ijk}$  nur in einer dreidimensionalen Darstellung. Die Reduzierung des Tensors auf eine ebene, zweidimensionale Darstellung,  $d_{ik}$ , gelingt unter der Bedingung:

$$d_{ijk} = \delta_{jk} \cdot d_{ik} \quad (2.27)$$

Damit gilt  $d_{ijk} = d_{ikj}$ , und die Zahl der unabhängigen elektrooptischen Tensorkomponenten verringert sich von 27 auf 18 [57, 58]. Die Achsenzuordnung dieser 18 Koeffizienten geschieht nun folgendermaßen [59]:  $d_{ijk} \rightarrow d_{il}$  mit  $i = 1 \rightarrow x, i = 2 \rightarrow y$  und  $i = 3 \rightarrow z$ . Der Index  $l$  wird gezählt  $l = 1 \rightarrow xx, l = 2 \rightarrow yy, l = 3 \rightarrow zz, l = 4 \rightarrow yz = zy, l = 5 \rightarrow xz = zx, l = 6 \rightarrow xy = yx$ .

Für SFG läßt sich Gl. 2.9 mit den obigen Überlegungen in Matrix-Form schreiben als

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = 2\epsilon_0 \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{vmatrix} \begin{pmatrix} E_x(\omega_1)E_x(\omega_2) \\ E_y(\omega_1)E_y(\omega_2) \\ E_z(\omega_1)E_z(\omega_2) \\ E_y(\omega_1)E_z(\omega_2) + E_y(\omega_2)E_z(\omega_1) \\ E_x(\omega_1)E_z(\omega_2) + E_x(\omega_2)E_z(\omega_1) \\ E_x(\omega_1)E_y(\omega_2) + E_x(\omega_2)E_y(\omega_1) \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Die Nichtlinearitäts-Matrix in Gl. 2.28 vereinfacht sich aufgrund der Symmetrieeigenschaften der Kristalle. In zentrosymmetrischen Kristallen, d.h. Kristallen mit Inversionszentrum, sind alle Komponenten des quadratischen Nichtlinearitäts-Tensors gleich Null. In solchen Fällen wird dementsprechend keine SFG beobachtet. Von den 32 verschiedenen Kristallklassen sind 21 nicht-zentrosymmetrisch, von denen nur das trikline System keine zusätzlichen Symmetrieelemente aufweist und daher keine Vereinfachung der Matrix zuläßt. Für alle anderen Klassen existieren eine oder mehrere Symmetrieoperationen, die den Kristall in sich selbst transformieren. Besitzt der Kristall eine gegebene Suszeptibilitäts-Matrix, und man führt eine Symmetrieoperation durch, die keine physikalische Veränderung des Kristalls zur Folge hat, so bleibt auch die Matrix unverändert. Das Resultat ist, daß bestimmte Komponenten der Matrix Null, gleich oder lediglich verschiedenen Vorzeichens sind. Eine grundsätzliche Reduktion von 18 auf 10 Elemente läßt sich durch die Kleinman'schen Symmetriebedingungen erzielen [59].

Ein sehr verbreitetes Material zur Erzeugung nicht-linearer Phänomene ist  $\beta$ -Bariumborat (BBO) [59, 60]. Die Vorteile liegen in seiner breiten Transparenz (ca. 185 - 2000 nm) und in seiner verglichen mit anderen Medien sehr hohen Zerstörschwelle. Die Kristallklasse von BBO ist 3m, womit sich der Suszeptibilitäts-Tensor durch die oben erwähnten Symmetrieeigenschaften wie folgt vereinfacht

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{15} & d_{15} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (2.29)$$

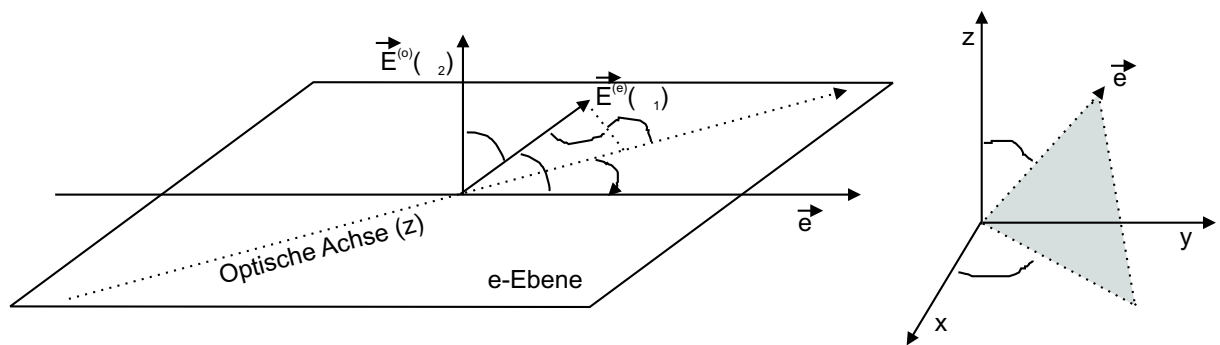


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse im nicht-linearen Kristall (links), kristallographisches Hauptachsensystem mit Polarkoordinaten (rechts).

Als Beispiel sei angenommen, daß zwei linear polarisierte ebene Wellen mit den Am-

plituden  $E(\omega_1)$  und  $E(\omega_2)$  kollinear in einen BBO-Kristall unter einem Winkel  $\vartheta$  zur optischen Achse ( $z$ ) einstrahlen, was in Abb. 2.12 veranschaulicht wird. Desweiteren soll die Ebene durch die optische Achse und die einfallenden Strahlen einen Winkel  $\varphi$  mit der  $x$ -Achse bilden.  $E(\omega_1)$  liegt in dieser Ebene (e-Strahl), und  $E(\omega_2)$  ist senkrecht dazu (o-Strahl)<sup>19</sup>.

Da der Feldvektor des o-Strahls senkrecht auf der e-Ebene steht, die von der Einfallrichtung des Lichtes und der optischen Achse( $z$ ) aufgespannt wird (s. Abb. 2.12), ist die Feldkomponente in  $z$ -Richtung gleich Null. Der Feldvektor des e-Strahls liegt in der e-Ebene und bildet einen rechten Winkel mit der Ausbreitungsrichtung des Lichtes. Fällt man das Lot auf die  $z$ -Achse, so folgt für die Feldkomponente in  $z$ -Richtung  $E_z^{(e)}(\omega_1) = -E^{(e)}(\omega_1) \sin \vartheta$  (s. Abb. 2.12). Ebenso lassen sich für die beiden anderen Feldkomponenten in  $x$ - und  $y$ -Richtung Ausdrücke in Polarkoordinaten finden:

$$\begin{aligned}
 E_x^{(e)}(\omega_1) &= |E^{(e)}(\omega_1)| \cos \vartheta \cos \varphi \\
 E_y^{(e)}(\omega_1) &= |E^{(e)}(\omega_1)| \cos \vartheta \sin \varphi \\
 E_z^{(e)}(\omega_1) &= -|E^{(e)}(\omega_1)| \sin \vartheta \\
 E_x^{(o)}(\omega_2) &= -|E^{(o)}(\omega_2)| \sin \varphi \\
 E_y^{(o)}(\omega_2) &= |E^{(o)}(\omega_2)| \cos \varphi \\
 E_z^{(o)}(\omega_2) &= 0
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

Aus den obigen Ausdrücken lassen sich nun die Rotationsoperatoren für die Berechnung der effektiven Polarisationsrichtung entnehmen

$$P_{eff}^{(e)} = \begin{vmatrix} \cos \vartheta \cos \varphi \\ \cos \vartheta \sin \varphi \\ -\sin \vartheta \end{vmatrix} \sum P_{i=x,y,z}^{(e)} \tag{2.31}$$

$$P_{eff}^{(o)} = \begin{vmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{vmatrix} \sum P_{i=x,y,z}^{(o)} \tag{2.32}$$

Die für die Summation benötigten Einzelkomponenten der Polarisationsvektoren  $P_i$  werden nach Gl. 2.28 berechnet. Abschließend erhält man für die effektive Nichtlinearität für die Kristallklasse 3m (BBO)

$$P_{eff}^{(e)} = (d_{22} \cos^2 \vartheta \cos 3\varphi) E(\omega_1) E(\omega_2) = d_{eff} E(\omega_1) E(\omega_2) \tag{2.33}$$

---

<sup>19</sup> Jede linear polarisierte Welle in einem uniaxialen Kristall läßt sich als Superposition zweier Wellen mit o- und e-Polarisation beschreiben.

$$P_{eff}^{(o)} = (d_{15} \sin \vartheta - d_{22} \cos \vartheta \sin 3\varphi) E(\omega_1) E(\omega_2) = d_{eff} E(\omega_1) E(\omega_2). \quad (2.34)$$

Die Werte der Koeffizienten  $d_{il}$  sind für alle Kristallmaterialien tabelliert und werden in der Einheit  $10^{-12}$  m/V angegeben.

Eine nützliche Abschätzung der nicht-linearen Suzeptibilität bei der Wahl des Mediums ist die *Miller'sche Regel* [40]

$$d \cong \frac{1}{2} \epsilon_0 (n^2 - 1)^3 \quad (2.35)$$

Diese Abschätzung läßt sich folgendermaßen verstehen: Ein hoher Brechungsindex  $n$  bedeutet ein großes Dipolmoment, wodurch im  $E$ -Feld eine starke anharmonische Auslenkung der Elektronen erreicht wird. Deshalb wird in solchen Fällen oft nicht-lineares Verhalten beobachtet.

### 2.4.5 Konversionseffizienz

In dieser Stelle soll ein Ausdruck für die SFG-Konversionseffizienz abgeleitet werden, anhand dessen sich zeigen läßt, wie die einzelnen Parameter zur Signalmaximierung zu optimieren sind. Das Ansteigen oder das Abfallen der SFG-Signalamplitude ist von den Amplituden der beiden Eingangswellen abhängig. Die dielektrische Verschiebung (s.o.) setzt sich aus einem linearen und einem nicht-linearen Term zusammen

$$D = \epsilon E + 4\pi P_{nl} \quad (2.36)$$

Fügt man obige Beziehung in die *Maxwell-Gleichungen* [61] ein, erhält man für nicht-magnetische Materialien in einer Dimension folgende Bedingung:

$$\left( \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} \right) = \frac{\epsilon}{c^2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \right) - \frac{4\pi}{c^2} \left( \frac{\partial^2 P_{nl}}{\partial t^2} \right) \quad (2.37)$$

Die  $z$ -Richtung sei die Propagationsrichtung der drei Wellen. Für die Signalwelle (SFG)

$$E_{sum}(z, t) = E_{sum}(z) \exp[-i(\omega_{sum}t - k_{sum}z)] \quad (2.38)$$

lauten die zweiten Ableitungen unter der Annahme, daß die Variation der Feldamplituden mit  $z$  nur sehr klein ist<sup>20</sup>

$$\frac{\partial^2 E_{sum}(z, t)}{\partial t^2} = -\omega_{sum}^2 E_{sum}(z) \exp[-i(\omega_{sum}t - k_{sum}z)] \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial^2 E_{sum}(z, t)}{\partial z^2} = - \left\{ k_{sum}^2 E_{sum}(z) - 2ik_{sum} \frac{dE_{sum}(z)}{dz} \right\} \exp[-i(\omega_{sum}t - k_{sum}z)] \quad (2.40)$$

---

<sup>20</sup> Man spricht in diesem Fall von der *slowly varying envelope approximation*.



Für die Polarisation

$$P_{sum}(z, t) = 4d_{eff}E_1(z)E_2(z) \exp[-i\{(\omega_1 + \omega_2)t - (k_1 + k_2)z\}] \quad (2.41)$$

lautet die zweite Ableitung nach der Zeit

$$\frac{\partial^2 P_{sum}}{\partial t^2} = -(\omega_1 + \omega_2)^2 4d_{eff}E_1(z)E_2(z) \exp[-i\{(\omega_1 + \omega_2)t - (k_1 + k_2)z\}]. \quad (2.42)$$

Fügt man nun alle Ableitungen in Gl. 2.37 ein, so erhält man nach kurzer Umformung und mit  $\epsilon\omega_{sum}^2/c^2 = k_{sum}^2$  folgenden Ausdruck

$$\frac{dE_{sum}(z)}{dz} = -i\frac{8\pi\omega_{sum}^2 d_{eff}}{k_{sum}c^2} E_1(z)E_2(z) \exp[i(k_{sum} - k_1 - k_2)z] \quad (2.43)$$

Diese Gleichung gibt die Änderung der Amplitude in Ausbreitungsrichtung  $z$  bei einer Frequenz als Funktion der Amplituden bei den beiden anderen Frequenzen und als Funktion der Phasenfehlانpassung  $\Delta k = k_{sum} - k_1 - k_2$  an. Für den Fall, daß der Wirkungsgrad für die SFG klein und die Amplitude für die beiden Eingangswellen nahezu konstant bleibt, kann obige Gleichung leicht integriert werden

$$E_{sum} = -\frac{i8\pi\omega_{sum}^2 d_{eff}}{k_{sum}c^2} E_1 E_2 \int_0^L \exp(i\Delta k z) dz = -\frac{16\pi^2 d_{eff}}{n_{sum}\lambda_{sum}\Delta k} E_1 E_2 \{\exp(i\Delta k L) - 1\} \quad (2.44)$$

Die Leistung pro Fläche in einem Medium mit der Brechzahl  $n$  berechnet sich nach

$$W = \frac{cn}{2\pi} EE^* \quad (2.45)$$

Abschließend wird Gl. 2.44 mit ihrer komplex konjugierten Form multipliziert und Gl. 2.45 auf beiden Seiten berücksichtigt. Der Ausdruck für die Konversionseffizienz bezogen auf die leistungsärmere Eingangsfrequenz lautet

$$\frac{W_{sum}}{W_1} = \frac{512\pi^5 L^2 d_{eff}^2 W_2}{n_1 n_2 n_{sum} \lambda_{sum}^2 c A} \left( \frac{\sin \Delta k L / 2}{\Delta k L / 2} \right)^2 \quad (2.46)$$

$L$  ist die optische Weglänge des Kristalls und  $A$  die Wechselwirkungsfläche der Strahlen.

Nach Gl. 2.46 erreicht die Konversionseffizienz für eine starke Fokussierung der Strahlen in den Kristall ein Maximum. Für  $\Delta k = 0$  wäre der Maximalwert erreicht. Da dies in der Praxis jedoch kaum möglich ist, wird die Effizienz in der Regel geringer ausfallen als der theoretische Wert. Die Kristalllänge ist gleichfalls ein sehr empfindlicher Parameter, dessen Variation eine periodische Effizienz zur Folge hat (Gl. 2.46). Simulationen bei einem festen Phasenanpassungswinkel  $\vartheta$  zeigen [56], daß bei dünneren Kristallen die spektrale Akzeptanz (Bandbreite) um vieles größer ist als bei dickeren Kristallen, außerdem werden dadurch auch Dispersionseffekte minimiert. Die Gleichung verdeutlicht auch, daß aufgrund der  $d_{eff}^2$ -Abhängigkeit die Wahl des nicht-linearen Kristalls sehr entscheidend ist.

## 2.5 Nicht-kollinearer optisch parametrischer Verstärker (NOPA)

Der Femtosekundenlaser liefert kurze Pulse nur bei einer festen Wellenlänge von  $\lambda = 775$  nm. Für Anwendungen in der Chemie ist es allerdings unerlässlich, über einen weiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums abstimmbares Licht zur Verfügung zu haben. Dies kann durch die Verwendung eines nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärkers (NOPA) erreicht werden [38], dessen Funktionsweise in diesem Abschnitt beschrieben wird. In Abb. 2.13 ist der verwendete Aufbau schematisch dargestellt [37].

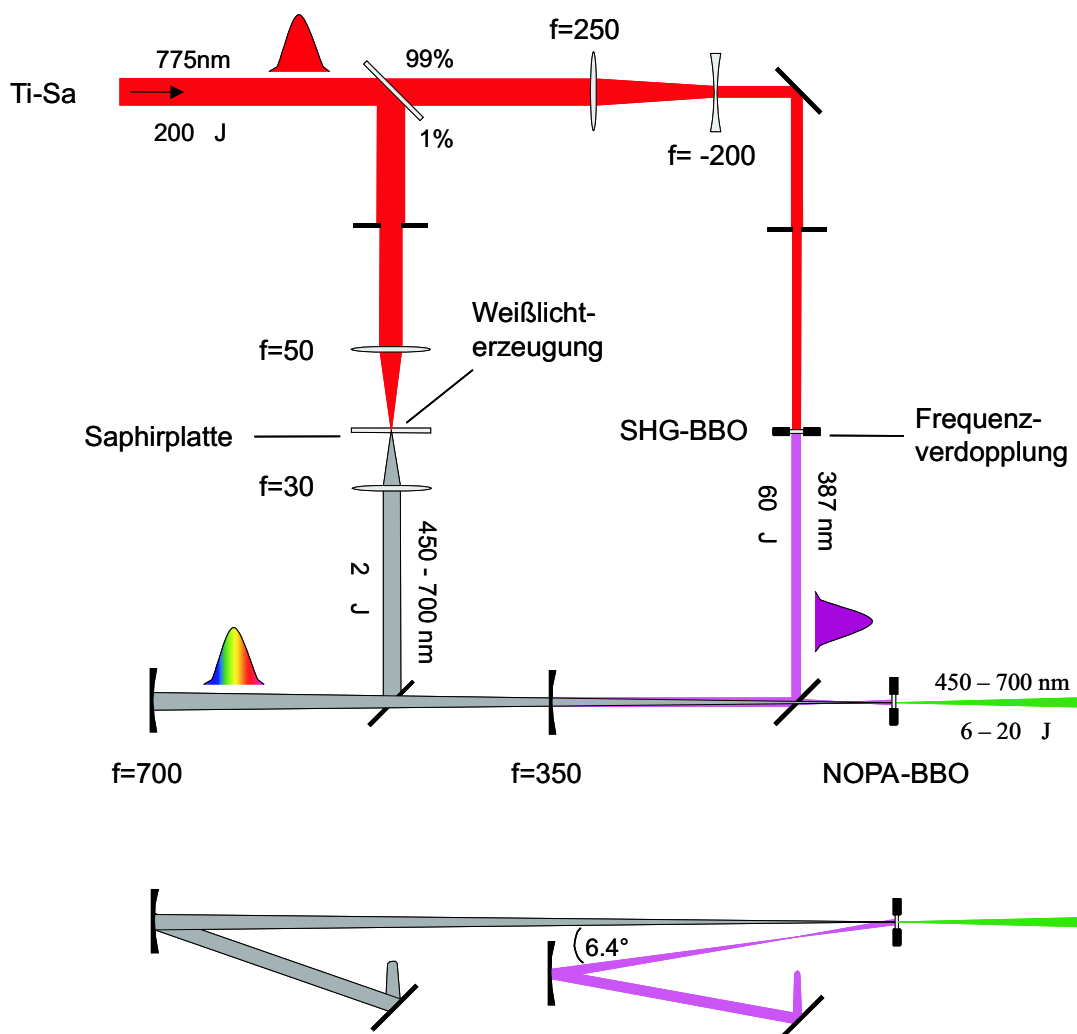


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau des nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärkers: Aufsicht (oberer Teil) und Seitenansicht (unterer Teil). Die Funktionsweise wird im Text erläutert.

Von einem Teil des Ti:Sa-Fundamentalstrahls ( $\approx 200\mu\text{J}$ ) wird durch einen Keil etwa 1 % abgetrennt und in eine Saphirplatte fokussiert. Aufgrund der hohen Spitzenleistung der fs-Pulse wird die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex signifikant und Selbstfokussierung im Saphir tritt auf. Die starke Fokussierung führt zu Multiphotonen-Ionisierung (s. Tab. 2.1), wobei die resultierende freie Elektronendichte wie eine defokussierende Plasmalinse wirkt [43]. Beide Effekte (Selbstfokussierung und Defokussierung) halten sich die Waage, und es kommt zur Ausbildung eines sog. „Filamentes“, das mit einem typischen Durchmesser von etwa  $100\mu\text{m}$  weiter propagiert. Die hohe Intensität des Filamentes induziert eine Selbstphasenmodulation, wodurch ein breitbandiges Weißlichtkontinuum („Superkontinuum“) im Bereich von ca. 450 bis 700 nm entsteht. Die Energie des Weißlichtpulses beträgt ungefähr  $2\mu\text{J}$  bei einer Pulsdauer von  $\approx 2\text{ps}$ .

Die übrigen 99 % des Fundamentalstrahls werden in einem SHG-BBO-Kristall ( $\vartheta = 29.8^\circ$ ) frequenzverdoppelt ( $387\text{ nm}$ ,  $60\mu\text{J}$ ) und in den NOPA-BBO-Kristall ( $\vartheta = 32^\circ$ ) fokussiert. Es bildet sich ein parametrischer Superfluoreszenzring, da mit hoher Effizienz das Pumpphoton ( $387\text{ nm}$ ) in zwei Photonen zerfällt, deren Energien jeweils im sichtbaren (Signal) und im IR-Bereich (Idler) liegen. Der Weißlichtpuls wird unter einem Winkel von  $6.4^\circ$  zur Pumpstrahlachse (s. Abb. 2.13) ebenfalls in den NOPA-BBO fokussiert, wo er als Seedstrahl für den Verstärkungsprozess dient. Durch eine zeitliche Verzögerung des Weißlichts ist es möglich, die gewünschte Farbe des Kontinuums mit dem Pumpuls zu überlappen, wodurch die Pumpenergie sehr effizient auf den Signalpuls übertragen wird und sich in einer Abnahme der Intensität der übrigen Fluoreszenzfarben äußert.

Man erhält auf diese Weise breitbandig abtimmbare ultrakurze Lichtpulse im Bereich  $450\text{ nm} \leq \lambda \leq 700\text{ nm}$  mit 6 - 20  $\mu\text{J}$  pro Puls. Die Pulse haben eine Dauer von etwa 150 fs ( $\text{sech}^2$ ) und können anschließend durch eine Prismenstrecke auf typischerweise etwa 40 fs ( $\text{sech}^2$ ) komprimiert werden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Frequenzverdopplung des NOPA-Signals in weiteren BBO-Kristallen ( $34^\circ \leq \vartheta \leq 64^\circ$  bei  $700\text{ nm} \geq \lambda \geq 450\text{ nm}$ ) oder der SFG zwischen der Fundamentalen und dem NOPA ( $32^\circ \leq \vartheta \leq 42^\circ$  für TypI-Phasenanpassung oder  $45^\circ \leq \vartheta \leq 54^\circ$  für TypII-Phasenanpassung bei  $700\text{ nm} \geq \lambda \geq 450\text{ nm}$ ). Damit wird der größte Teil des UV-Vis-Spektralbereichs zur Anregung molekularer Systeme zugänglich.

# 3 Experimenteller Teil

## 3.1 Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie im Femtosekundenbereich

Die zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie ist eine sehr geeignete Methode, um etwas über den Reaktionsmechanismus photochemischer Systeme zu lernen, da sich aus der Fluoreszenz-Lebensdauer Informationen über die molekulare Dynamik ableiten lassen.

Der spontane Emissionskoeffizient ist *per definitionem* gleich der reziproken natürlichen Fluoreszenzlebensdauer:

$$A_{ag} = 8\pi hc\tilde{\nu}^3 B_{ag} = \frac{1}{\tau_0} \quad (3.1)$$

Eine weitere nützliche Größe ist die dimensionslose Oszillatorstärke  $f_{ag}$ , die mit dem Einstein-Koeffizienten und der Übergangswahrscheinlichkeit in Beziehung steht [62, 63]

$$f_{ag}(\tilde{\nu}) = \frac{4\epsilon_0 m_e c^2 h}{e^2} \tilde{\nu} B_{ag} = \frac{8}{3} \frac{m_e c^2 \pi^2}{e^2 h} \tilde{\nu} |\vec{R}_{ag}|^2 \quad (3.2)$$

$\vec{R}_{ag}$  ist hierbei das Übergangsdipolmoment, dessen Betragsquadrat eine meßbare Observable darstellt. Die Oszillatorstärke erhält man z.B. aus Absorptionsspektren in kondensierter Phase

$$f_{ag}(\tilde{\nu}) = \frac{4\epsilon_0 m_e c^2 \ln 10}{N_L e^2} \epsilon(\tilde{\nu}) \quad (3.3)$$

$\epsilon(\tilde{\nu})$  ist der molare dekadische Absorptionskoeffizient, bekannt vom Lambert-Beer-Gesetz, und  $N_L$  die Loschmidt'sche Zahl. Nach Förster [64, 65] läßt sich unter Kenntnis der obigen Beziehungen eine Gleichung für die Fluoreszenzlebensdauer ableiten:

$$\frac{1}{\tau_0} = A_{ag} = 2.9 \cdot 10^{-9} \tilde{\nu}^2 \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (3.4)$$

Die Lebensdauer ist definiert als das Intervall, in welchem die Intensität der Fluoreszenz auf einen Wert 1/e ihres Maximums abgefallen ist. Es zeigte sich, daß Gl. 3.4 nur bei solchen Molekülen vernünftige Ergebnisse liefert, die eine gute Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum besitzen.

Eine allgemeiner gültige Formel wurde schließlich von Strickler und Berg [65, 66] angegeben

$$\frac{1}{\tau_0} = 2.9 \times 10^{-9} n^2 \langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle^{-1} \int \frac{\epsilon}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (3.5)$$

Hier ist  $n$  der Brechungsindex und  $\langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle^{-1} = (\int \tilde{\nu}^3 f_{ag}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}) / (\int f_{ag}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu})$ .

Im allgemeinen können Moleküle die im Anregungsschritt aufgenommene Energie auch auf anderen Wegen als der Emission abgeben. Solche strahlungslosen Desaktivierungsprozesse, wie z.B. interne Konversion, Interkombination (intersystem crossing), Photodissoziation, Protonen-Transfer oder Isomerisierung, führen zu einer effektiven Verkürzung der detektierbaren Fluoreszenz-Lebensdauer. In diesen Fällen ist dann der zeitliche Abfall der Fluoreszenz oft nicht monoexponentiell, sondern kann mehrere Abklingkomponenten enthalten, welche den verschiedenen moleküldynamischen Prozessen entsprechen.

Die natürliche Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_0$  und die gemessene Fluoreszenzlebensdauer  $\tau$  sind über die Quantenausbeute  $\Phi$  miteinander verbunden

$$\Phi = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (3.6)$$

Ist demnach die Fluoreszenzquantenausbeute sehr gering (z.B. in der Größenordnung  $10^{-6}$ ), liegt  $\tau$  oft im Femtosekundenbereich.

Da die typischen Zeitskalen der Fluoreszenzlebensdauer sich über einige Größenordnungen erstrecken können, wurden zahlreiche Meßtechniken entwickelt, welche die Detektion der Fluoreszenz mit der jeweils benötigten Zeitauflösung erlauben. Im ns-Bereich und darüber ist eine direkte Zeitauflösung der Emission möglich, da die Elektronik des Detektors das Auslesen des Signals nicht begrenzt. In der ps-Domäne ist der Einsatz der Schlierenkamera<sup>1</sup> das Mittel der Wahl, mit der heutzutage eine routinemäßige Zeitauflösung von etwa 1 ps (und teilweise sogar besser) erreicht wird. Eine weitere Methode für diesen Zeitbereich ist die Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (TCSPC<sup>2</sup>). Hierbei kann aufgrund der Einzelzählstatistik schwacher Signale das zeitliche Abklingen der Fluoreszenz rekonstruiert werden.

Die etablierte Methode mit einer Zeitauflösung im Bereich von  $\leq 1$  ps ist die Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung. Das grundlegende Prinzip ist in Abb. 3.1 dargestellt.

Nach Anregung der Probe mit einem ultrakurzen Pumpuls wird die resultierende Fluoreszenz in einen nicht-linearen Kristall fokussiert, wo sie mit einem zweiten ultrakurzen Puls, dem sog. Torpuls, zur Summenfrequenzerzeugung überlappt wird. Der Torpuls tas-

---

<sup>1</sup> engl.: Streak-camera

<sup>2</sup> Time Correlated Single Photon Counting

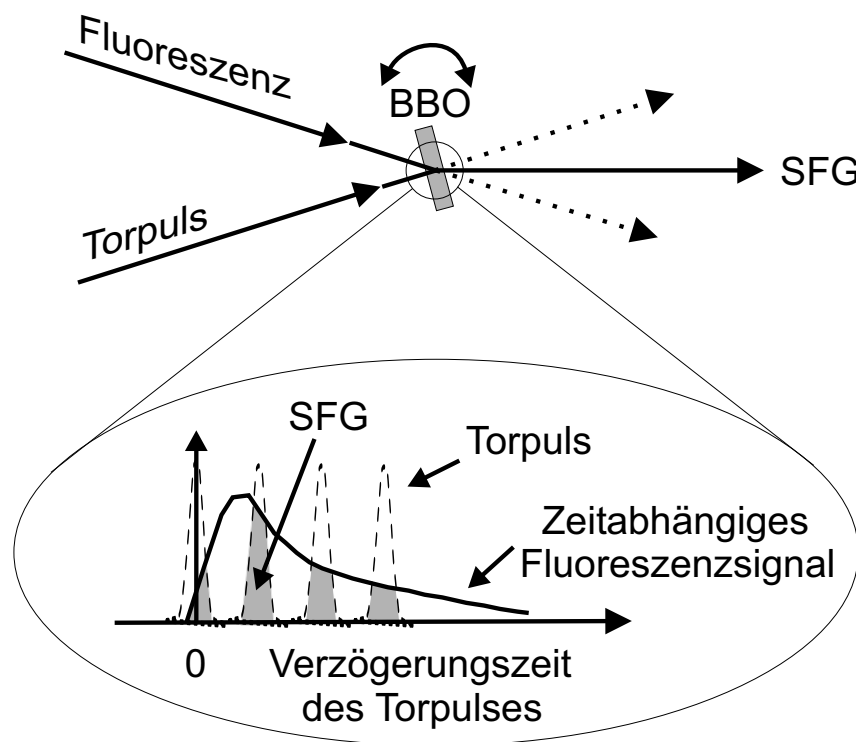


Abbildung 3.1: Prinzip der Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung (oben), zeitliche Verhältnisse im BBO-Kristall (unten): Der Torpuls tastet durch Verzögerung das Fluoreszenzprofil ab. Der jeweilige Überlapp spiegelt sich in einer unterschiedlichen SFG-Intensität als Funktion der Verzögerungszeit wieder.

tet über eine zeitliche Verzögerung relativ zum Pumpimpuls das gesamte Fluoreszenzprofil ab. Die Zeitauflösung liegt dabei im Bereich der Pulsdauer.

Die bisherigen Realisierungen des experimentellen Aufbaus unterscheiden sich grundsätzlich nur im Aufsammeln und in der Strahlführung der Fluoreszenz. In älteren Aufbauten wurde die Fluoreszenz noch mit (dispersiven) Linsensystemen aufgesammelt und fokussiert [23,67], während dafür heutzutage dispersionsfreie reflektive Optikelemente eingesetzt werden [18,24,68–72].

Eine ähnlich gute Zeitauflösung wie die Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung konnte kürzlich durch das sog. *Kerr-Gating* erreicht werden [73]. Bei dieser Methode werden die Fluoreszenz und der intensive Torpuls in ein Kerr-Medium eingestrahlt. Der Torpuls erzeugt eine transiente Anisotropie, welche die linear polarisierte Fluoreszenz in einen elliptischen Polarisationszustand überführt. Durch einen Polarisationsfilter kann das Fluoreszenzlicht abgetrennt werden, wobei es nur bei zeitlichem Überlapp mit dem Torpuls am Ausgang eines Spektrographen auf einer CCD-Zeile abgebildet wird. Vorteilhaft bei dieser Methode ist die simultane Messung aller Fluoreszenz-Wellenlängen bei einer spektralen

Empfindlichkeit vom UV- bis in den NIR-Bereich. Nachteilig ist der enorme Streulicht-Untergrund, der vom Torpuls herrührt und der selbst mit geeignetsten Filtern nicht gänzlich unterdrückt werden kann.

## 3.2 Experimenteller Aufbau

Der in dieser Arbeit entwickelte experimentelle Aufbau, der sich im wesentlichen an dem von Gustavsson *et al.* [24, 70] orientiert, ist in Abb. 3.2 schematisch dargestellt.

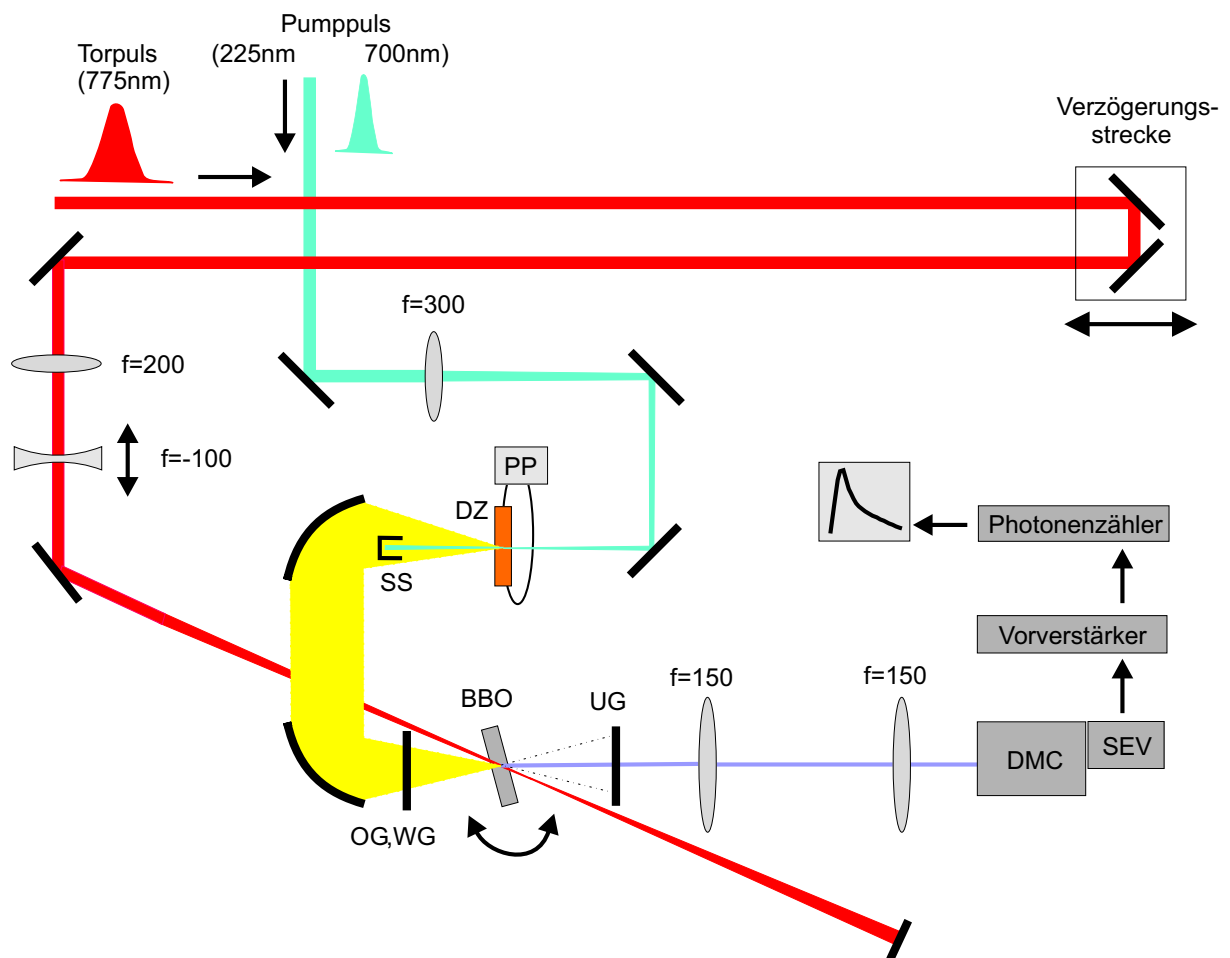


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung: DZ = Durchflußzelle, PP = Peristaltikpumpe, DMC = Doppelmonochromator, SEV = Sekundärelektronenvervielfacher, OG,WG,UG = verschiedene Filter, SS = Strahlstopp

Der Pumpuls ( $\approx 0.1 - 0.5 \mu\text{J}$ ) wird zur Anregung in die Probenzelle fokussiert, deren Zellfenster aus Saphirglas bestehen und jeweils eine Dicke von 0.2 mm haben. Es handelt sich um eine Durchflußzelle, deren Inhalt durch eine kleine Peristaltikpumpe (Ismatec, MS-CA2/860, 6.8 ml/min Durchflußrate) umgewälzt wird, damit sich die Lösung nicht lokal aufheizt und sich kein Produkt ansammeln kann. Der fokale Durchmesser ergibt sich aus der gegebenen Brennweite der Linse ( $f = 300 \text{ mm}$ ) zu etwa 0.4 mm. Die optische Weglänge der Probe beträgt 1.0 mm.

Die resultierende Fluoreszenz wird mit einem Öffnungswinkel von etwa  $20^\circ$  von einem (off-axis) Parabolspiegel (Melles-Griot,  $f = 119.4 \text{ mm}$ ) aufgesammelt und kollimiert. Anschließend wird die kollimierte Fluoreszenz mit einem zweiten identischen Parabolspiegel in den nichtlinearen Kristall (BBO, 0.2 mm,  $\vartheta = 51^\circ$ ) zur SFG refokussiert. Das abbildende System der beiden Parabolspiegel ist im Gegensatz zu Gustavsson *et al.* [24, 70] in U-Konfiguration aufgebaut. Anders als bei der Z-Konfiguration kompensieren sich auf diese Weise die unweigerlich auftretenden Justagefehler, sodaß sich im Kristall ein scharfer Fokus ausbildet, in dessen Fokalebene die sphärischen Aberrationen praktisch Null sind [74]. Vor dem ersten Parabolspiegel ist ein Strahlstopp (ca. 5 mm Durchmesser) für den Pumpstrahl platziert. Das in und an der Durchflußzelle gestreute Licht des Anregungspulses wird vor dem BBO-Kristall mit einem je nach Pumpwellenlänge geeigneten Filter (Schott OG/WG) unterdrückt. Der Torpuls ( $775 \text{ nm}$ ,  $\approx 120 \mu\text{J}$ ) wird unter einem nicht-kollinearen Winkel von  $13.5^\circ$  zur Fluoreszenznormalen eingestrahlt.

Da der Torpuls eine sehr hohe Energie besitzt ( $120 \mu\text{J}$ ), kommt es im BBO-Kristall zu einer Reihe von nicht-linearen Effekten (Entstehung höherer Harmonischer, inklusive SFG- und DFG-Mischprozessen), die sich im jeweiligen spektralen Detektionsfenster als zusätzlicher Untergrund bemerkbar machen. Bei einer starken Fokussierung des Torpulses wird der Akzeptanzwinkel der Phasenanpassung für diese Prozesse zusätzlich vergrößert und damit deren Effizienz erhöht, da Tor-Photonen mit einer breiten Verteilung von Wellenvektoren zur Verfügung stehen. In diesem Fall können sich aus dem Winkelbereich des fokussierten Strahlenbündels nicht-kollineare Kombinationen bilden, die bei dem für die Aufwärtskonvertierung eingestellten Phasenanpassungswinkel (Rotationswinkel des BBO) phasengepaßt sind. Zur Minimierung des Untergrundes wird (in diesem Aufbau) deshalb ein Teleskopsystem zur Verringerung des Strahldurchmessers eingesetzt, welches aus einer Kombination einer Konvexlinse ( $f = 200 \text{ mm}$ ) mit einer Konkavlinse ( $f = -100 \text{ mm}$ ) besteht. Die Konkavlinse ist dabei auf einem Linearversteller montiert zur regelbaren Einstellung des Strahldurchmessers in der Überlappungsregion des BBO. Der Durchmesser der Fundamentalen wird auf ein maximales Signal-Rausch-Verhältnis optimiert.



Um die Aufwärtskonvertierung des gesamten Fluoreszenzspektrums zu gewährleisten, ist prinzipiell eine Nachregelung des Phasenanpassungswinkels erforderlich, sobald eine Fluoreszenzwellenlänge, bestimmt durch ihren Brechungsindex, nicht mehr im Akzeptanzbereich des zuvor eingestellten Phasenanpassungswinkels liegt. Da aber die Fluoreszenz unter einem großen Öffnungswinkel von etwa  $20^\circ$  in den Kristall fokussiert wird, kann immer das für maximale Phasenanpassung geeignete Winkelinkrement des Konus aufwärtskonvertiert werden<sup>3</sup>. Im allgemeinen ist über einen weiten Spektralbereich deshalb keine Verstellung des Kristalls notwendig.

Das konvertierte SFG-Signal wird durch ein Quarzlinnenpaar ( $2x f = 150 \text{ mm}$ ) aufgesammelt, kollimiert und auf den Eintrittsspalt eines Doppelmonochromators (Jobin-Yvon HR10) mit  $f = 0.1 \text{ m}$  abgebildet. Bei der Aufwärtskonvertierung sichtbarer Fluoreszenzwellenlängen wird direkt vor dem Monochromator zusätzlich ein Bandpass-Filter (Schott UG11) platziert, um das SFG-Signal von nicht-konvertierter Fluoreszenz und restlichem Streulicht abzutrennen. Der Doppelmonochromator besteht aus zwei Kammern, die räumlich voneinander getrennt und durch einen dritten Spalt miteinander verbunden sind. Dadurch wird eine extrem hohe Rauschunterdrückung erzielt, die um etwa eine Größenordnung besser war als bei einem einfachen Monochromator. Die spektrale Auflösung des Doppelmonochromators mit den verwendeten Spaltbreiten (jeweils  $1 \text{ mm}$  für Eintritts- und Austrittsspalt und  $2 \text{ mm}$  für den mittleren Spalt) betrug etwa  $5 \text{ nm}$ .

Nach spektraler Trennung wird das Photonensignal durch einen Sekundärelektronenvervielfacher (Hamamatsu R1527P) in einen elektronischen Impuls umgewandelt. Das elektronische Signal wird durch einen Vorverstärker (Stanford Research SR445) angehoben und danach mit einem Photonenzähler (Stanford Research SR400) als Einzelereignis detektiert. Dem Photonenzähler wird ein enges zeitliches Detektionsfenster gesetzt (ca.  $50 \text{ ns}$ ), um grundsätzlich anwesende Hintergrundstrahlung während des Zählprozesses zu minimieren. Zusätzlich wird die Rauschamplitude der verstärkten Signalamplitude gegenüber diskriminiert. Die Diskriminatorschwelle lag während aller Messungen bei  $+150 \text{ mV}$ .

Durch Verzögerung des Torpulses in Relation zum Anregungspuls mit einem rechnergesteuerten Linearverstärker (Physik Instrumente M-126CG) können die zeitlichen Fluoreszenzprofile in einem  $150 \text{ ps}$ -Zeitfenster aufgenommen werden. Die Datenerfassung erfolgt mit einer Lab-View-Routine [75], die bei jedem Verzögerungsschritt die Photonen-Zählrate aufzeichnet.

---

<sup>3</sup> Es liegt der gleiche Akzeptanzwinkel-Effekt wie bei der Fundamentalen vor, wo er aufgrund des erhöhten Rauschuntergrundes allerdings vermieden werden soll.

## 3.3 Testmessungen

### 3.3.1 Ti:Sa-Spektrum und Autokorrelation

In Abb. 3.3 a) wird das Ti:Sa-Spektrum gezeigt. Die spektrale Breite beträgt etwa 8 - 10 nm (FWHM). Abb. 3.3 b) zeigt eine typische Autokorrelationskurve. Der Puls kann mit einem Gaußprofil sehr gut beschrieben werden.

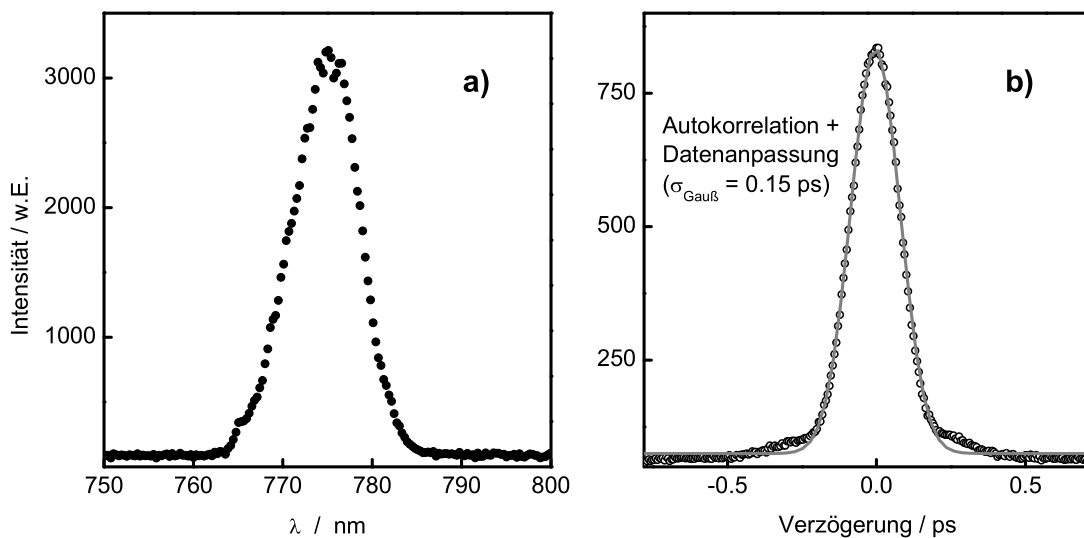


Abbildung 3.3: a) Spektrales und b) zeitliches Profil des verwendeten Ti:Sa-Lasers (Clark MXR CPA 2001).

Im Falle der NOPA-Pulse wurden für verschiedene Wellenlängen ähnliche Spektren und Autokorrelationen aufgenommen. Die typische spektrale Breite lag im Bereich von 10 - 15 nm. Nach optimaler Kompression durch eine Prismenstrecke resultierte eine typische Pulsdauer etwa 40 fs ( $\text{sech}^2$ ).

### 3.3.2 Ramanspektrum von Toluol

Zur Demonstration der Detektionsempfindlichkeit sowie zur Abschätzung der Effizienz der Rauschunterdrückung wurde das gestreute Ramanlicht der C-H-Streckschwingung von Toluol gemessen (s. Abb. 3.4 b). Aufgrund der niedrigen spektralen Auflösung und der extrem breitbandigen Femtosekunden-Anregung wird die Doppelstruktur des Signals (s. Abb. 3.4 a) aber nicht mehr gut aufgelöst.

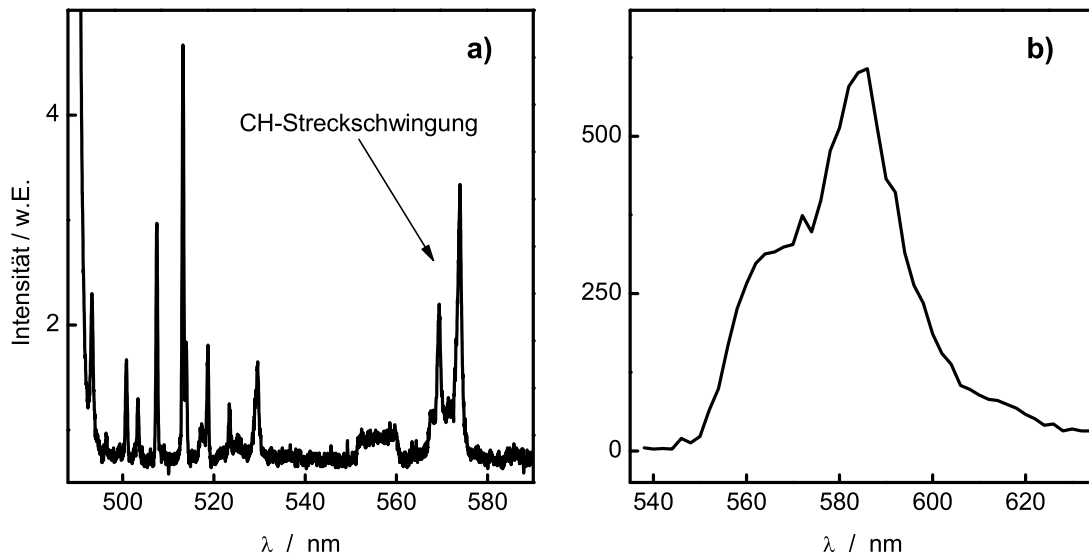


Abbildung 3.4: a) Raman-Spektrum von Toluol nach 488 nm Anregung mit einem schmalbandigen Argon-Ionen-Laser und hoher spektraler Auflösung, b) Raman-Streuung der CH-Streckschwingung von Toluol bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  nach Anregung mit breitbandigen 500 nm Femtosekundenpulsen und geringer spektraler Auflösung.

### 3.3.3 Charakterisierung des SFG-BBO-Kristalls

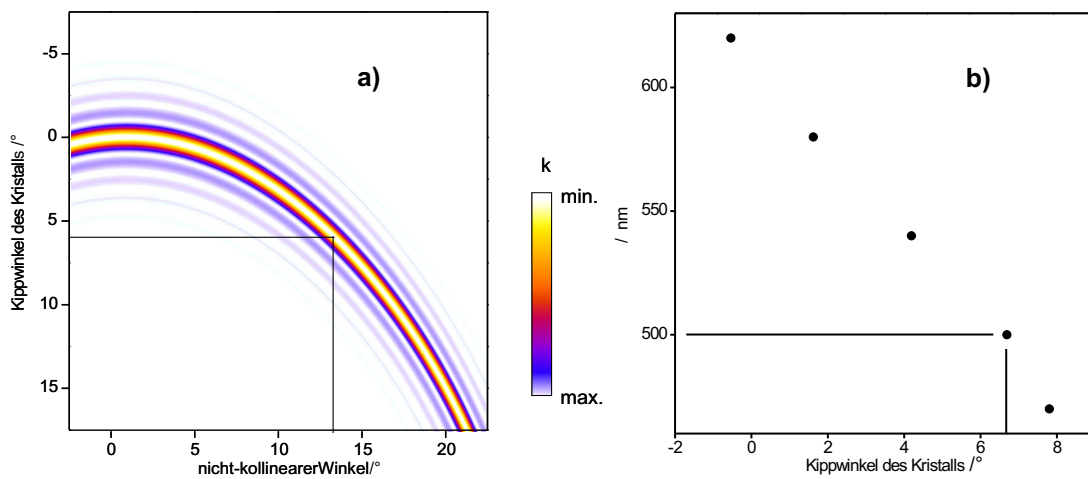


Abbildung 3.5: a) Nicht-kollineare SFG in BBO ( $\vartheta = 51^\circ$ ),  $\lambda_{Tor} = 775\text{ nm}$ ,  $\lambda_{fl} = 500\text{ nm}$ , b) Experimentell ermittelte Kippwinkel für optimale SFG bei verschiedenen Wellenlängen.

Zur Charakterisierung des verwendeten SFG-BBO-Kristalls wurde für verschiedene NOPA-Wellenlängen das SFG-Signal (NOPA + 775 nm) durch Verkippung des Kristalls um den Phasenanpassungswinkel  $\vartheta$  (s. Abb. 2.12) optimiert. Die ermittelten Werte sind in Abb. 3.5 b) dargestellt. Dem gegenübergestellt ist eine theoretische Berechnung [75] des Kippwinkels in Abhängigkeit des nicht-kollinearen Winkels zwischen beiden Strahlen bei einer Summenfrequenz (500 nm + 775 nm) in Abb. 3.5 a). Bei einem nicht-kollinearen Winkel von  $13.5^\circ$ , wie er in dieser Arbeit realisiert wurde, stimmt die Rechnung sehr gut mit dem Experiment überein.

### 3.3.4 Bestimmung der Zeitauflösung

Zur Bestimmung der Zeitauflösung des Experimentes wird die Instrumentenfunktion (IRF) herangezogen. Diese wird experimentell mittels Kreuzkorrelation zwischen dem Torpuls und einem instantan erfolgenden molekularen Ereignis ermittelt. Dazu kann entweder das Rayleigh- oder das Raman-Streulicht der Lösungsmittelmoleküle nach Durchgang des Anregungspulses durch die Probenzelle verwendet werden. Die zeitliche Breite der IRF wird im Verlauf der Arbeit nach folgender Definition angegeben:

$$y(t) = y_0 + A \exp \left[ - \left( \frac{t - t_0}{2\sigma_{IRF}} \right)^2 \right] \quad (3.7)$$

In Abb. 3.6 ist ein Vergleich beider Kreuzkorrelations-Möglichkeiten gezeigt. Die Ramanstreuung ( $\sigma_{IRF} = 0.11$  ps) liefert die exakteren Ergebnisse, da dieses Signal rein molekular ist. Die Rayleigh-Streuung wird zusätzlich von anderen Quellen, wie z.B. mikroskopischen Streuzentren an den Saphirfenstern, überlagert, wodurch das Korrelationssignal zeitlich breiter wird ( $\sigma_{IRF} = 0.14$  ps).

In Abb. 3.7 ist eine Raman-Kreuzkorrelation eines frequenzverdoppelten NOPA-Pulses bei 274 nm dargestellt. Die Gauß'sche Breite ist mit  $\sigma_{IRF} = 0.21$  ps deutlich größer als bei den unverdoppelten NOPA-Pulsen. Leider bestand bis zu diesem Zeitpunkt keine Möglichkeit der experimentellen Charakterisierung der UV-NOPA-Pulse. Um die IRF in diesem Fall zu reduzieren, wäre eine weitere Kompressionsstufe nötig. Anhand der Raman-Kreuzkorrelationen wird die Zeitauflösung des Experiments bei Anregung im sichtbaren Bereich auf  $\leq 100$  fs und im UV-Bereich auf  $\leq 200$  fs geschätzt.

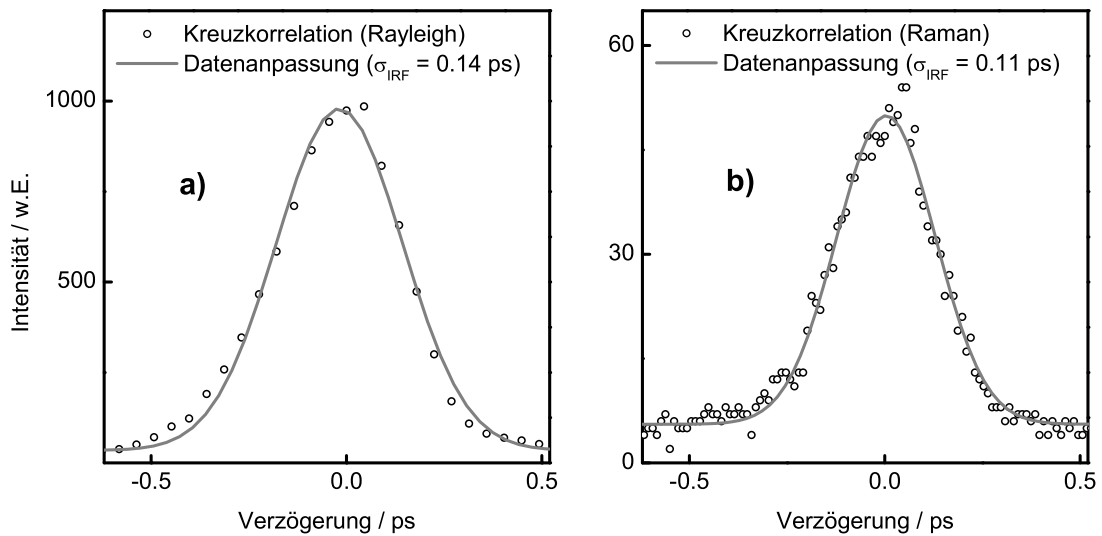


Abbildung 3.6: Kreuzkorrelationen von  $\lambda_{pump} = 500 \text{ nm}$  ( $\sigma_{IRF} \approx 50 \text{ fs}$ ) mit der Laserfundamentalen  $\lambda = 775 \text{ nm}$  ( $\sigma_{IRF} \approx 150 \text{ fs}$ ) in  $n$ -Hexan: Aufwärtskonvertiertes Rayleigh-Streulicht a) und Raman-Streulicht (C-H-Streckschwingung bei etwa  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) b).

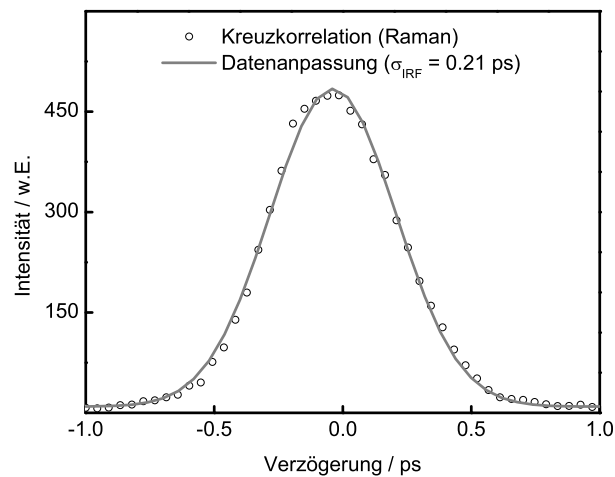


Abbildung 3.7: Kreuzkorrelation von  $\lambda_{pump} = 274 \text{ nm}$  ( $\sigma_{IRF}$  nicht meßbar) mit der Laserfundamentalen  $\lambda = 775 \text{ nm}$  ( $\sigma_{IRF} \approx 150 \text{ fs}$ ) in  $\text{H}_2\text{O}$ : Aufwärtskonvertiertes Raman-Streulicht (C-H-Streckschwingung bei etwa  $3500 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.3.5 Cassegrain-Objektiv

Neben der Parabolspiegelanordnung zum Aufsammeln und Refokussieren der Fluoreszenz wurde außerdem der Einsatz eines Cassegrain-Kollektors<sup>4</sup> (Ealing, numerische Apertur 0.5,  $f = 13 \text{ mm}$ ) realisiert (s. Abb. 3.8).

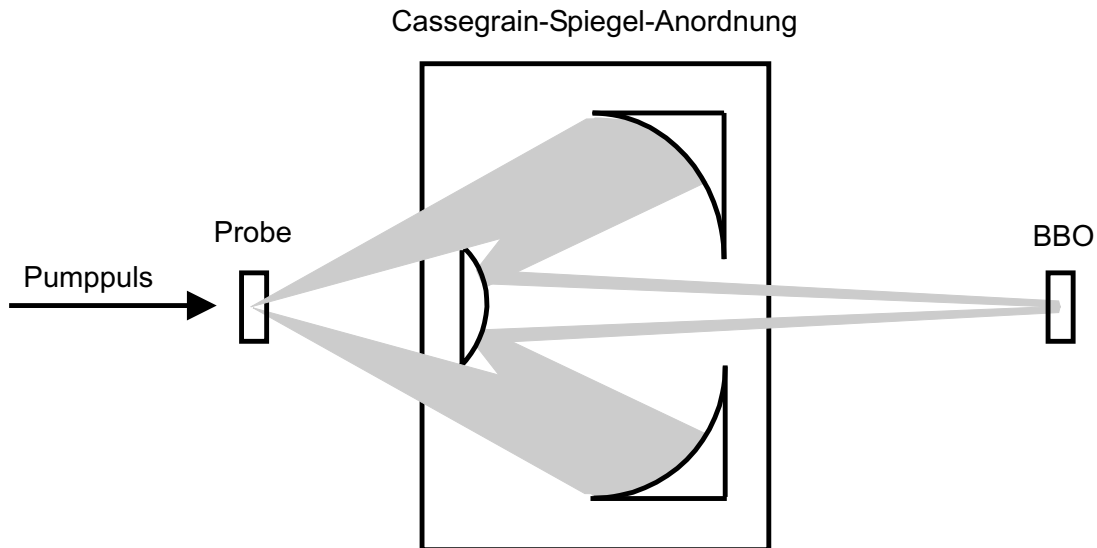


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Strahlengänge in einem Cassegrain-Kollektor.

Der Cassegrain-Aufbau besteht aus einem großen Konkavspiegel, mit dem die Fluoreszenz unter einem großen Raumwinkel aufgesammelt wird (ca.  $10^\circ$  beidseitig der zentralen Rückseite des zweiten Spiegels). Das gesammelte Licht wird mit einem zweiten Konvexspiegel (ideal parabolisch) in den Kristall fokussiert. Das vorliegende optische Element ist bei optimaler Justage frei von jeglicher sphärischer Aberration und besitzt einen Vergrößerungsfaktor von 15. Das bedeutet, der Öffnungswinkel des Fluoreszenzkegels wird um einen Faktor 15 verkleinert, was zur Folge hat, daß nahezu das gesamte Licht im Akzeptanzwinkelbereich für die Aufwärtskonvertierung in den BBO-Kristall eingestrahlt wird. Dementsprechend sollte sich auch die SFG-Intensität um ein Vielfaches erhöhen (im Falle der Parabolspiegelanordnung liegt schätzungsweise über 90 Prozent des Fluoreszenzkegels außerhalb der Winkelakzeptanz und geht damit für die Aufwärtskonvertierung verloren). Um den gleichen Faktor 15 wird allerdings auch der Fokus der Zelle im BBO-Kristall vergrößert abgebildet. Wenn also die Überlappungsfläche im Kristall durch den Fokus-

<sup>4</sup> nach Laurent Cassegrain (1629-1693), Erfinder des gleichnamigen Teleskops.

durchmesser des Torpulses festgelegt wird, erniedrigt sich somit die Photonendichte der Fluoreszenz im Überlapp. Es wurde festgestellt, daß mit dem Cassegrain-Objektiv keine Verbesserung der Aufwärtskonvertierung zu erzielen war. Die Justage des Objektivs erwies sich als sehr viel schwieriger als bei der U-Konfiguration der Parabolspiegel. Ein Beispiel einer Raman-Kreuzkorrelation, die mit dem Cassegrain-Objektiv gemessen wurde, ist in Abb. 3.9 abgebildet. Die IRF ist etwas breiter als die der Parabolspiegelanordnung.

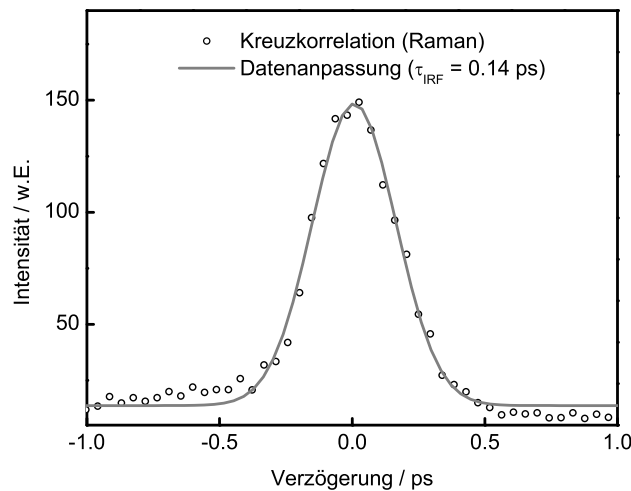


Abbildung 3.9: Raman-Kreuzkorrelation von 500 nm ( $\sigma_{IRF} \approx 50$  fs) mit der Laserfundamentalen ( $\sigma_{IRF} \approx 150$  fs) in *n*-Hexan.

### 3.4 Anpassung der abklingenden Fluoreszenzprofile

Die zur Untersuchung der AB-Derivate und der Nukleobasen gemessenen zeitaufgelösten Fluoreszenzkurven  $I(t)$  werden durch eine Summe abklingender Exponentialfunktionen beschrieben:

$$I(t) = \sum_i A_i \exp\{- (t - t_0) / \tau_i\} + U \quad (3.8)$$

In dieser Gleichung sind  $A_i$  die Amplituden,  $t_0$  der Zeitnullpunkt,  $\tau_i$  die Abklingkonstanten und  $U$  der Untergrund. Bei der Messung physikalischer Observabler hat man es oft mit einer *Faltung* der eigentlichen Information mit der IRF zu tun. Die IRF läßt sich als ein Artefakt interpretieren, welches die Meßergebnisse verfälscht (z.B. die Verschmierung des

Signals durch GVD). Die Faltungstransformation lautet

$$y(t') = I \otimes h = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t)h(t' - t)d\tau \quad (3.9)$$

Dabei ist  $I(t)$  die eigentliche Observable (Fluoreszenz),  $h(t' - t)$  die IRF und  $y(t')$  die schließlich gemessene Größe. Bei bekannter IRF (z.B. Raman-Kreuzkorrelation) kann die relevante Information durch *Entfaltung* (Rücktransformation) aus der Messung bestimmt werden. In diese Rekonstruktion der Daten läßt sich auch die Anpassungsfunktion, welche die wichtigen molekularen Parameter beinhaltet, implementieren [75]. Nimmt man an, das Signal ließe sich mit einer Summe abklingender Exponentialfunktionen beschreiben, so wird die Rekonstruktion der Daten (d.h. die Anpassung der Parameter) als Vorwärtsfaltung der bekannten IRF mit der an die Daten angepassten Exponentialfunktionen bezeichnet. Die Anpassungsroutine verwendet dabei den Levenberg-Marquardt-Algorithmus [76], der auf der „Methode der kleinsten Fehlerquadrate“ basiert.

Die gemessene Raman-IRF liefert leider nur für die spezielle Raman-Wellenlänge die genaue Information über die GVD, welche durch alle dispersiven Elemente des Spektrometers (Saphirfenster, Lösungsmittel, Filter, BBO-Kristall) dem Signal aufgeprägt wird. Somit kann keine experimentelle Bestimmung der IRF und des Zeitnullpunkts über den gesamten Spektralbereich der Fluoreszenz erfolgen. Es ist zu erwarten, daß sich die IRF leicht ändert, da bei normaler Dispersion die Lichtgeschwindigkeit der roten Spektralanteile größer als die der blauen Anteile ist. Das bedeutet, daß im Fluoreszenzprofil auch die roten Anteile vor den blauen liegen. Eine hypothetische Messung der IRF bei allen Fluoreszenzwellenlängen würde demnach ein Steilerwerden der ansteigenden Flanke der IRF mit sich bringen, je weiter man in den roten Bereich vordringt. Um diese Veränderung zu berücksichtigen, wird die zeitliche Breite der IRF sowie der Zeitnullpunkt  $t_0$  in der Faltungsroutine parametrisch variiert [75], damit auf diese Weise der Fluoreszenzanstieg bestmöglich angepaßt wird [77, 78]. Die oben genannte physikalische Begründung dieser Maßnahme spiegelt sich als Tendenz in den Anpassungsergebnissen wieder: mit längerwelliger Fluoreszenz wird gleichfalls der IRF-Parameter schmaler, was sich durch obige Überlegungen plausibel machen läßt. Ein weiterer Vorteil der parametrischen Variation ist die Reduzierung der Anpassungsparameter. Schnelle Abklingkomponenten sind oft stark mit der IRF korreliert, sodaß die Ergebnisse der Datenanpassung demzufolge nur begrenzt aussagekräftig sind. Trägt man die jeweilige Anpassungsgüte ( $\chi^2$ ) über den Parametern IRF und  $t_0$  auf, so läßt sich in dieser „ $\chi^2$ -Landschaft“ leichter das globale Minimum lokalisieren [75], welches daran anschließend genauer analysiert werden kann. In Abb. 3.10 ist eine typische  $\chi^2$ -Fläche dargestellt. In seltensten Fällen gibt es kein eindeutiges Minimum wie in diesem Fall. Bei Auftreten eines Nebenminimums kann durch genaue Analyse der



Anpassungsparameter (Zeitkonstanten) eines der beiden Minima ausgeschlossen werden.

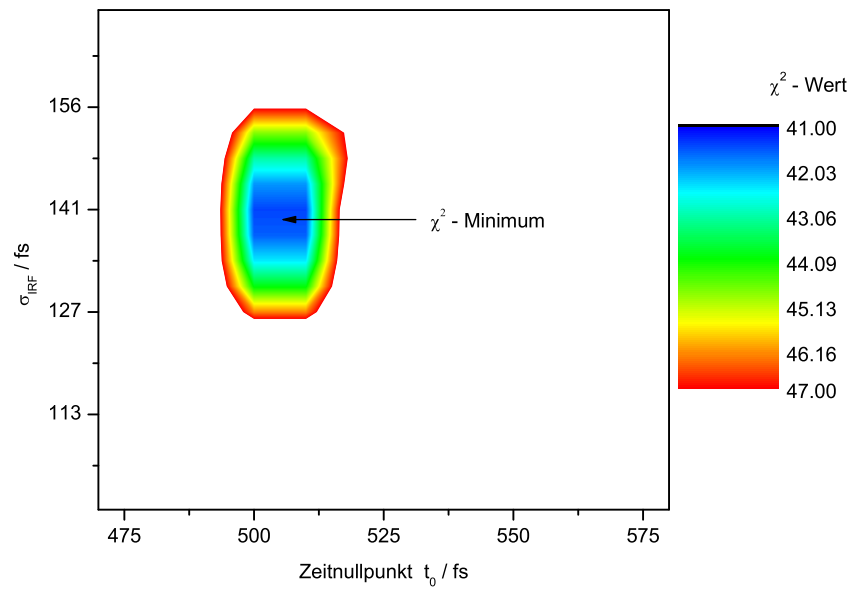
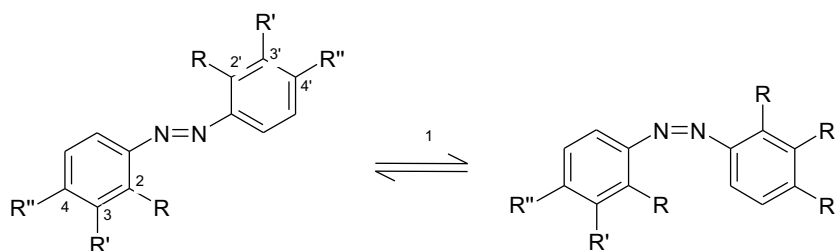


Abbildung 3.10: Typische  $\chi^2$ -Landschaft (Kontur-Plot): Auftragung der Anpassungsgüte ( $\chi^2$ ) über  $\sigma_{IRF}$  und  $t_0$

# 4 Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 Isomerisierungsdynamik von Azobenzolen

Azobenzol (AB) und seine Derivate gehören wie das isostere Struktur analogon Stilben zu den in der Photochemie am meisten untersuchten Molekülen [26]. Es gilt als Modellsystem für *cis-trans*-Isomerie, die thermisch ( $\Delta$ ) oder durch Licht verschiedener Wellenlängen ( $\lambda_1, \lambda_2$ ) induziert werden kann:



Die Reversibilität dieses Prozesses über viele Zyklen hinweg<sup>1</sup> wird industriell für ein breites Anwendungsspektrum ausgenutzt. Auch wenn dieses Phänomen seit einigen Jahrzehnten bekannt ist, so sind gerade in neuester Zeit immer neuere interessante Einsatzmöglichkeiten dieser Verbindung entdeckt worden.

Eine wesentliche Anwendung von AB ist der Einsatz als optische Schalteinheit in Datenspeichermedien. Dabei wird die extrem hohe Reversibilität der Photoisomerie von Azopolymerverbindungen ausgenutzt. Je nach chemischer Umgebung und Substitution läßt sich das Absorptionsspektrum der beiden isomeren Formen in den erforderlichen Wellenlängenbereich verschieben. Ein aktuelles Beispiel ist die neue *Superazo*-Beschichtung [27] von wiederbeschreibbaren CDs und DVDs.

Seit einigen Jahren wird zudem versucht, zusätzlich zu den zwei optisch schaltbaren

---

<sup>1</sup> Man spricht bei reversibel schaltbaren Aggregaten von der *photochemical fatigue* (franz.: Müdigkeit), also den Ermüdungserscheinungen nach einer gewissen Anzahl von Schaltzyklen.

Zuständen ein auf elektrochemischem Wege schaltbares Redox-System anzukoppeln [79]. Mit der reduzierten Hydrazo-Form des AB als drittem Zustand könnte auf diese Weise die Speicherkapazität um ein Vielfaches erhöht werden.

Ein anderes Feld, in dem AB zur Anwendungsreife gelangt ist, sind AB-Flüssigkristall-Polymere, die in Flüssigkristall-Anzeigen (LCD) zum Einsatz kommen [28, 29]. Die *trans*-Form bildet hierbei eine geordnete nematische Phase aus, die *cis*-Form hingegen ist isotrop. Das Umschalten zwischen beiden Zuständen kann optisch erfolgen, im Gegensatz zu herkömmlichen LCDs, die elektronisch geschaltet werden.

Die nicht-linearen Eigenschaften von organischen AB-Polymer-Kristallen [80, 81] machen diese zu vielversprechenden Alternativen für anorganische Kristalle (BBO, KDP), wenn für die Erzeugung nicht-linearer Effekte nicht zu hohe Energien eingestrahlt werden.

Selbst in mechanischen Bauteilen werden AB-Derivate mittlerweile eingesetzt. Die Dynamik der *cis-trans*-Isomerisierung und der damit redundante molekulare Strukturwechsel soll kleine molekulare Maschinen („Nano-Muskel“) [30] antreiben. Aufgrund der hohen Reversibilität könnte Lichtenergie effizient in mechanische Energie umgewandelt werden.

Desweiteren gibt es zahlreiche Anwendungen für molekulare Gelenke auf Basis von AB-Derivaten in Biochemie und Biologie. Sogenannte *Baggermoleküle* [82, 83] sind AB-Derivate mit zumeist zwei großen funktionalisierten Substituenten an den Phenylringen (z.B. Kronenether oder Imidazole), die sich in *cis*-Stellung so nahe kommen, daß Kationen oder kleinere Moleküle wie durch eine Schaufel eingeschlossen und komplexiert werden. Beim photoinduzierten Umschalten in die *trans*-Form öffnet sich die Schaufel, und die „Fracht“ wird wieder abgegeben. Das Anwendungspotential im Hinblick auf den Einbau solcher Systeme in Zellmembranen, zur licht-regulierten Ionenextraktion und zum Ionentransport, ist offensichtlich. Darüberhinaus werden AB-Derivate in Aminosäureketten eingebaut, wo sie als Schalteinheiten für die Proteinfaltung dienen [84–86]. Durch optische Steuerung können verschiedene Kettensegmente in bestimmte geometrische Anordnungen gezwungen werden, aus denen sich dreidimensionale Proteingerüste falten können. Diese Strategie läßt sich auch beim Aufbau anderer schaltbarer makromolekularer Strukturen anwenden [29, 87, 88].

Auf dem Feld der molekularen Erkennung soll beispielsweise ein auf AB basierendes Material mit Partikelgröße im Nanometer-Maßstab reversibel an eine Oberfläche gebunden werden. Dies kann durch zwei dicht benachbarte AB-Einheiten, die an das Partikel gebunden sind, vermittelt werden. Als Akzeptoren an der Oberfläche werden oft Cyclodextrin-Käfige verwendet, die derart angeordnet sind, daß die Phenylringe des AB-Paares nur in *trans*-Stellung im Käfig gebunden werden können. Wird durch Licht in die *cis*-Form

umgeschaltet, so löst sich der "Gast" wieder vom "Wirt" [89,90]. Dieses Funktionsprinzip wird auch bereits zur Zellerkennung angewendet. Es konnte gezeigt werden [91], daß ein über AB verknüpftes zyklisches Peptid eine stark unterschiedliche Bindungsaffinität an die Zelloberfläche hatte, je nachdem, ob die *cis*- oder die *trans*-Form vorlag.

Neben den zahlreichen genannten praxisrelevanten Aspekten gibt es nach wie vor ein großes fundamentales Interesse an der Photoisomerisierung der AB, da trotz jahrzehntelanger Grundlagenforschung auf diesem Gebiet der Mechanismus der *cis-trans*-Isomerisierung bis heute nicht geklärt ist.

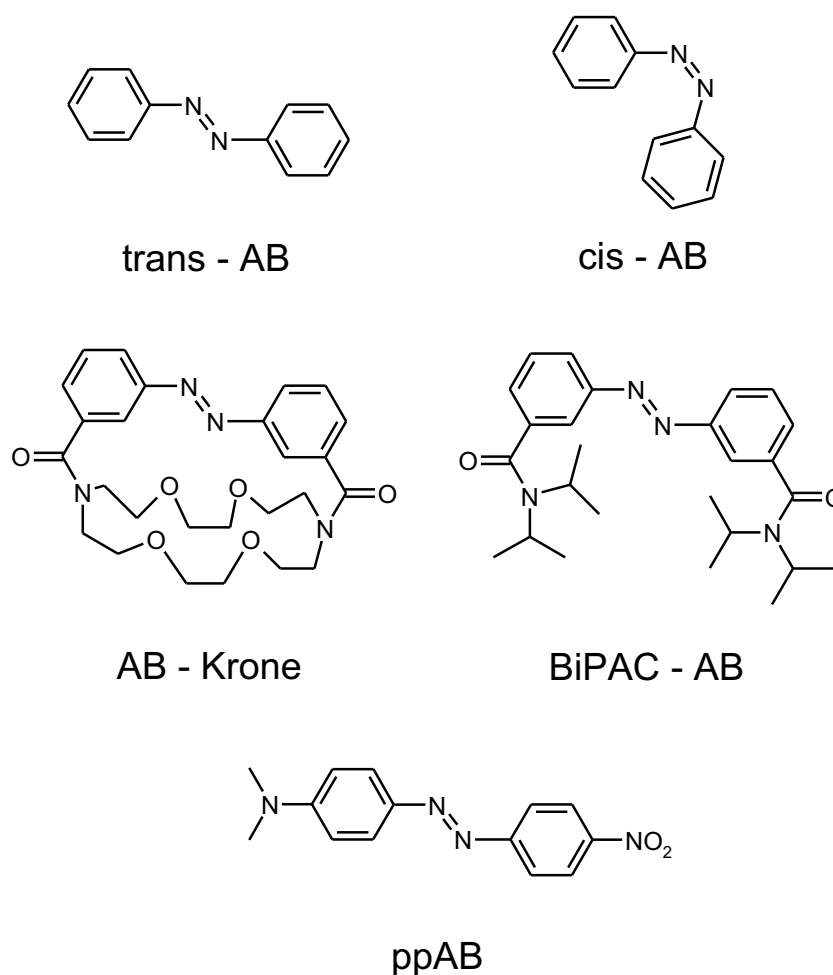


Abbildung 4.1: Molekülstrukturen aller untersuchten AB-Derivate

Das Ziel dieser Arbeit war eine möglichst detaillierte experimentelle Aufklärung des Isomerisierungsmechanismus des AB und seiner Derivate. Als Methode wird die Fluoreszenz-

Aufwärtskonvertierung angewandt, da im Vergleich zur bisher überwiegend verwendeten Methode der transienten Absorptionsspektroskopie die zeitaufgelösten Signale leichter den jeweiligen Potentialflächen zugeordnet werden können. Dadurch sollte es möglich sein, aus den gemessenen Zeitkonstanten Informationen über die entsprechenden moleküldynamischen Prozesse zu gewinnen. Dabei konzentrieren sich die Untersuchungen bewußt auf die Anregung in den  $S_1$ -Zustand, da bisherige Ergebnisse, die in Kap. 4.1.1 zusammengefaßt werden, auf eine zentrale Rolle dieses Zustands bei der Isomerisierung hinweisen.

Mittels zeitaufgelöster Fluoreszenz-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit die Isomerisierungsdynamik verschiedener AB-Derivate untersucht. Neben der Stammverbindung (AB), welche sowohl in der *trans*- als auch in der *cis*-Form als Reinstoff zur Verfügung stand, wurden drei weitere Derivate betrachtet, bei denen der Einfluß ihrer speziellen Substitution auf die molekulare Dynamik untersucht werden sollte.

In Abb. 4.1 sind die Strukturformeln aller in dieser Arbeit untersuchten AB-Derivate dargestellt. Das 3,3'-Bis(1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxa-18-Krone-6-carbonyl)-*trans*-AB (AB-Krone) und das 3,3'-Bis(diisopropylaminocarbonyl)-*trans*-AB (BiPAC-AB) weisen bei ähnlicher chemischer Natur ihrer Substituenten eine unterschiedliche sterische Beanspruchung auf, wodurch entscheidende Informationen über den Mechanismus der Reaktion erhalten wurden. Als ebenso interessant hat sich das 4-Nitro-4'-Dimethylamino-AB (ppAB) erwiesen, das aufgrund seiner Donor-Akzeptor-Substitution („push-pull“) die Dynamik in der Weise beeinflußt, daß sich die Elektronendichte des konjugierten  $\pi$ -Systems verschiebt. Die Isomerisierungsreaktionen der einzelnen Verbindungen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln verfolgt, sodaß auch der Einfluß der Viskosität und Polarität der Umgebung in Betracht gezogen werden konnte.

Im Folgenden wird zuerst der Stand der AB-Forschung beleuchtet. Im Anschluß werden die Ergebnisse der Untersuchung der einzelnen ausgewählten AB-Derivate vorgestellt und im Zusammenhang diskutiert.

#### 4.1.1 Stand der Forschung

In Abb. 4.2 sind die drei denkbaren Reaktionsverläufe veranschaulicht [26]. Es wird darauf hingewiesen, daß es sich hierbei um ein extrem vereinfachtes Bild handelt. Tatsächlich wird eine multidimensionale Reaktionskoordinate angenommen, die möglicherweise Anteile aller drei Wege enthält.

Eine Möglichkeit (B) ist die in der Molekülebene ablaufende Inversion der Phenylgruppe an einem der beiden Stickstoffatome. Dieser Verlauf ist dem *Regenschirm-Mechanismus* bei der Inversionsschwingung des Ammoniaks sehr ähnlich, bei dem das N-Atom durch

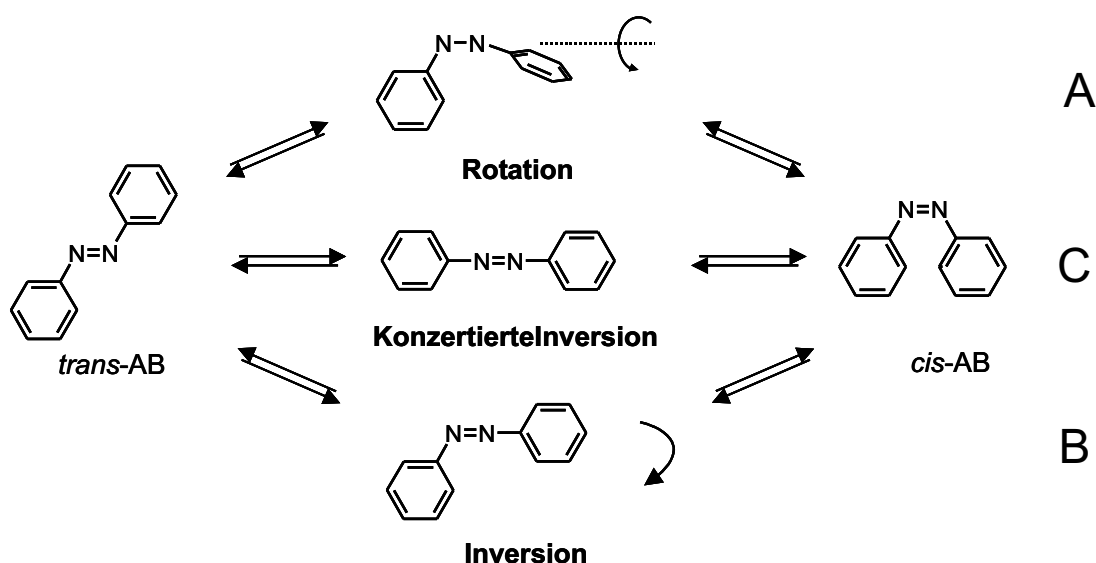


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der drei möglichen Isomerisierungsmechanismen beim Azobenzol

die Ebene, die die drei H-Atome aufspannen, durchtunnelt. Die Inversion kann auch konzertiert an beiden N-Atomen stattfinden (C), wobei ein linearer Übergangszustand durchlaufen würde. Als dritte Alternative (A) ist eine aus der Molekülebene heraus erfolgende interne Rotation des Phenytrings um die zentrale N=N-Bindung denkbar. Alle drei Mechanismen sowie kompliziertere Abläufe, die sich möglicherweise aus verschiedenen Anteilen der genannten Reaktionen zusammensetzen, werden in der aktuellen Forschung sowohl von theoretischer als auch von experimenteller Seite kontrovers diskutiert. Eindeutige experimentelle Befunde stehen bis heute noch aus.

Aus Abb. 4.3 wird deutlich, daß die elektronischen Spektren von *trans*- und *cis*-AB äußerst ähnlich sind. Es gibt schwache Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich mit einem Maximum bei  $\lambda \approx 450$  nm, welche dem symmetrie-verbotenen  $S_1(n\pi^*) \leftarrow S_0$  Übergang entsprechen. Intensivere Banden im nahen UV-Bereich mit einem Maximum bei  $\lambda \approx 310$  nm rühren vom symmetrie-erlaubten  $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$  Übergang her. Die  $\pi\pi^*$ -Banden sind etwa um einen Faktor 50 intensiver als die  $n\pi^*$ -Banden. Die gemessenen Fluoreszenz-Quantenausbeuten liegen in der Größenordnung  $\Phi \approx 10^{-6}$ , was schon in der frühen AB-Forschung daraufhin deutete, daß ultraschnelle Prozesse eine effiziente Fluoreszenz-Löschung bedingen. Bei beiden Formen des AB ist also praktisch keine Fluoreszenz zu beobachten.

Die ersten indirekten Hinweise auf den Photoisomerisierungs-Mechanismus wurden Ende der 70er und Anfang der 80er Jahre aus Messungen der Isomerisierungs-Quantenausbeuten erhalten. In Tabelle 4.1 sind die Isomerisierungs-Quantenausbeuten

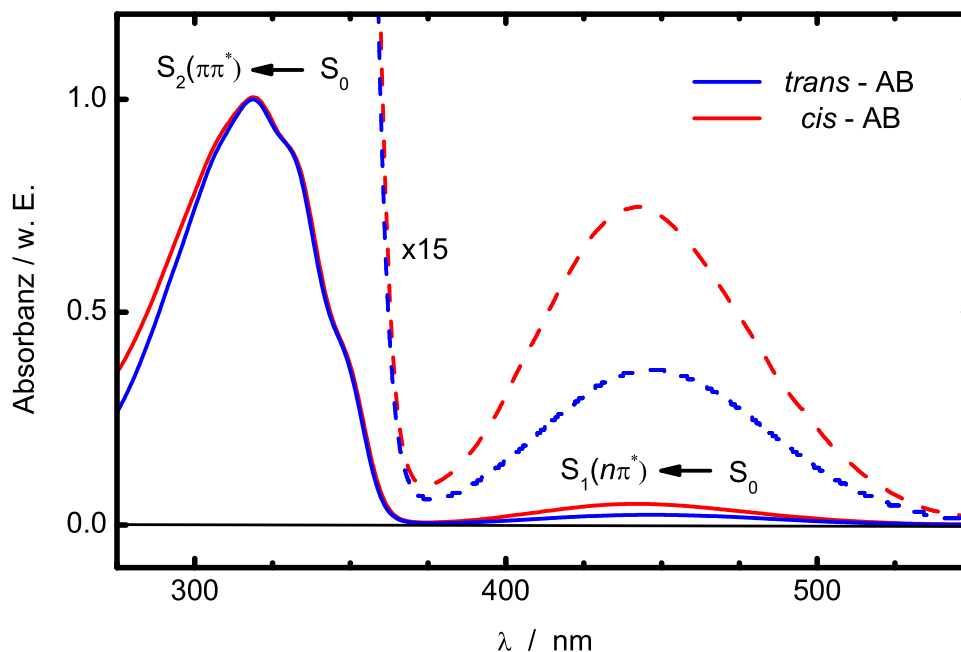


Abbildung 4.3: Typisches UV-Spektrum von *cis*- und *trans*-AB: Die  $\pi\pi^*$ -Banden sind etwa um einen Faktor 50 intensiver als die  $n\pi^*$ -Banden.

Tabelle 4.1: Quantenausbeuten für die Photoisomerisierung von AB [92]

Lösungsmittel	$\phi_{trans \rightarrow cis}$		$\phi_{cis \rightarrow trans}$	
	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$
<i>n</i> -Hexan	0.25	0.11	0.56	0.27
Brom-Ethan	0.26	0.11	0.58	0.25
Ethanol	0.28	0.15	0.51	0.24
Wasser/Ethanol(4:1)	0.35	0.21	0.41	0.15

für AB in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Es wird deutlich, daß sich die Werte für die jeweilige Isomerisierungsrichtung grob um einen Faktor zwei unterscheiden, je nachdem, ob der  $S_1$ - oder der  $S_2$ -Zustand angeregt wird. Dies bedeutet eine Verletzung der Kasha-Regel, welche besagt, daß ein Molekül nach Anregung in höhere elektronische Zustände stets schnell und strahlungslos nach  $S_1$  relaxiert. Wenn die Quantenausbeute in  $S_2$  niedriger ist als in  $S_1$ , muß jedenfalls zum Teil ein anderer Prozeß abgelaufen sein. Die Ausbeuten für die *cis*  $\rightarrow$  *trans*-Reaktion sind prinzipiell höher als in *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Richtung, da die *cis*-Verbindung nur metastabil ist und leicht in die *trans*-Form übergeht. Desweiteren ist eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Isomerisierungsdynamik festzustellen,

wenn man von unpolaren in stark polare Medien wechselt. Diese Resultate wurden als Hinweis darauf gedeutet, daß unterschiedliche Mechanismen für die Isomerisierung im ersten und zweiten angeregten Zustand verantwortlich sind.

Rau und Mitarbeiter [93, 94] untersuchten AB-Derivate mit sterisch anspruchsvollen Substituenten, von denen einige Substitutionsmuster die Rotationsbewegung verhindern sollten (ABP und AB-Krone in Tab. 4.2). In Tabelle 4.2 sind einige ihrer Ergebnisse wie-

Tabelle 4.2: Quantenausbeuten für die Photoisomerisierung einiger substituierter AB-Derivate [93, 94]

Derivat <sup>a</sup>	$\phi_{trans \rightarrow cis}$		$\phi_{cis \rightarrow trans}$	
	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_0$
AB	0.25	0.11	0.56	0.27
AB1	0.24	0.15	0.5	0.5
AB2	0.19	0.18	0.5	0.6
AB3	0	0	-	-
AB4	0.05	0.04	0.4	0.6
ABP <sup>b</sup>	0.24	0.21	-	-
AB-Krone	0.29	0.29	0.56	0.53

<sup>a</sup> AB: unsubst. Azobenzol, AB1: an beiden Phenylringen in 1,3,5-Position jeweils Methylgruppen, AB2: Isopropylgruppen (sonst wie AB1), AB3: *tert*-Butylgruppen (sonst wie AB1), AB4: Phenylgruppen (sonst wie AB1), AB-Krone: überkappt mit 18-6-Azakronenether, ABP: in *para*-Positionen sulfidisch verbrücktes Azobenzophan

<sup>b</sup> Quantenausbeute für lediglich eine AB-Einheit des ABP ( $\phi_{trans,trans \rightarrow trans,cis}$ )

dergegeben. Je größer und damit sterisch anspruchsvoller die Substituenten werden, desto mehr gleichen sich die Ausbeuten für beide angeregten Zustände an. Für *tert*-Butyl- und für Phenylsubstituenten wird kaum bzw. gar keine Isomerisierung mehr beobachtet. Wegen der Übereinstimmung der  $S_1$ -Quantenausbeuten mit denen des unsubstituierten AB wurde davon ausgegangen, daß auch beim Prototyp in diesem Zustand Inversion mit einem semi-linearen Übergangszustand vorliegt, da den Derivaten AB-Krone und ABP aufgrund der Blockierung der Rotationskoordinate nur die Inversion zur Verfügung steht. Da sich nach  $S_2$ -Anregung die Isomerisierungsausbeute deutlich erniedrigt, wurde dementsprechend ein Mechanismuswechsel angenommen, nämlich Rotation mit einem nicht-planaren



verdrillten Übergangszustand.

Diese Ansicht wurde von den ersten *ab initio* Rechnungen unterstützt [95] und hatte über nahezu 20 Jahre Bestand.

Durch die ersten Messungen mit Femtosekunden-Zeitauflösung wurde diese Theorie weiter bekräftigt, letztlich jedoch nicht bewiesen. Lednev *et al.* [21,33], Nägele *et al.* [22] und Satzger *et al.* [34] führten transiente Absorptionsmessungen durch. Die ermittelten Zeitkonstanten wurden dazu verschiedenen moleküldynamischen Prozessen im Potentialschema von Monti *et al.* [95] zugeordnet. Die  $S_1$ -Dynamik des *trans*-AB zeigte bei Lednev *et al.* ein biexponentielles Verhalten. Eine schnellere Komponente mit einer Abklingkonstanten  $\tau_1 \approx 0.6$  ps deutete auf durch Überschußenergie verursachte Schwingungsrelaxation hin. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Isomerisierung sollte durch die langsamere Zeitkonstante  $\tau_2 = 2.5$  ps bestimmt sein. Satzger *et al.* beobachteten zusätzlich eine dritte Zeitkonstante, welche mit  $\tau_3 \approx 12$  ps der Schwingungsrelaxation im Grundzustand [96] zugeordnet wurde. Für die  $S_1$ -Dynamik des *cis*-AB wurde ebenfalls ein triexponentielles Verhalten mit einer dominierenden ultraschnellen Komponente von  $\tau_1 = 0.1$  ps ermittelt. Die Interpretation der Daten von Satzger *et al.*, wonach innerhalb der schnelleren Zeitskala ( $< 0.5$  ps) ein direkter Weg auf der Potentialfläche entlang des Gradienten und innerhalb der langsameren ( $\tau_2 \geq 1$  ps) ein indirekter Weg zu einer möglichen konischen Durchschneidung erfolgt, wurden von Lu *et al.* [97] bestätigt. Ihre zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen an *trans*-AB im  $S_1$ -Zustand zeigten biexponentielles Verhalten mit Zeitkonstanten von  $\tau_1 \approx 0.2$  und  $\tau_2 \approx 1$  ps. Die langsame Grundzustandsdynamik ist in Emission nicht sichtbar.

Zusammenfassend für alle zeitaufgelösten Messungen ist zu konstatieren, daß die Photoisomerisierung des AB im ersten angeregten Zustand sehr schnell abläuft. Über den Mechanismus läßt sich anhand der Daten jedoch keine eindeutige Aussage machen. Wichtige Hinweise aber wurden von zeitaufgelösten Raman-Experimenten geliefert [98,99]. Die Frequenzen der N=N-Streckschwingung im Grund- und ersten angeregten Zustand waren nahezu unverändert, was darauf hindeutete, daß der Doppelbindungscharakter auch im  $S_1$ -Zustand erhalten bleibt. Dies stellte somit einen ersten experimentellen Hinweis auf den Inversionsmechanismus beim AB dar.

Für die Isomerisierung nach  $S_2$ -Anregung wird in der Literatur darüber diskutiert, ob die Reaktion direkt auf dieser Potentialfläche abläuft oder aber nach vorheriger interner Konversion auf der  $S_1$ -Fläche. Fujino *et al.* [100,101] konnten aus zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen am *trans*-AB Lebensdauern von  $\tau_1 = 110$  fs ( $S_2$ ) und  $\tau_2 = 500$  fs ( $S_1$ ) ermitteln. Desweiteren ergab eine Analyse der Quantenausbeute für die interne

Konversion von  $S_2$  nach  $S_1$  einen Wert von  $\Phi = 1$ . Danach erfolgt die Isomerisierung also ausschließlich auf der ersten angeregten Potentialfläche. Lednev *et al.* [21,33] sowie Satzger *et al.* [102] interpretierten ihre durch transiente Absorption nach  $S_2$ -Anregung gemessene sehr schnelle erste Zeitkonstante ( $< 200$  fs) als eine aus dem Franck-Condon-Bereich im  $S_2$ -Zustand heraus erfolgende nicht-planare Verdrillung auf der Rotationskoordinaten, auf der die Reaktion nach interner Konversion  $S_2 \rightarrow S_1$  im  $S_1$ -Zustand entweder weiterläuft oder aber in die Inversionsrichtung umschlägt.

Als Erklärung für die niedrigere Quantenausbeute der Isomerisierung nach Anregung des  $S_2$ -Zustands im Vergleich zur  $S_1$ -Anregung wurde ein direkter Reaktionskanal zurück in den *trans*-Grundzustand postuliert [100–102]. Eine Verifikation dieser Vermutung kam aus Gasphasendaten.

Schultz *et al.* [103,104] konnten durch Femtosekunden-Photoelektronen-Spektroskopie zum ersten Mal die Existenz des  $S_3$ - bzw.  $S_4$ -Zustands experimentell nachweisen. Diese Zustände liegen sehr dicht an  $S_2$ , sodaß beide mit breitbandigen Pulsen immer mitangeregt werden. Damit wird ein zusätzlicher Reaktionskanal geöffnet, über den das Molekül wieder direkt in den *trans*-Grundzustand relaxieren kann.

Für die Isomerisierung von AB sind mittlerweile auch eine Reihe von quantenchemischen Rechnungen durchgeführt worden. Nach der ersten *ab initio* Arbeit durch Monti *et al.* [95] Anfang der 80er Jahre dauerte es 15 Jahre, bis die Problematik durch Cattaneo und Persico [105] auf CASSCF-Niveau wiederholt wurde. Das Resultat waren ähnliche energetische Verhältnisse für die  $S_1$ -Flächen bei Inversion und Rotation, was einen Hinweis auf den einen oder den anderen Mechanismus von theoretischer Seite *a priori* ausschloß. Weitere Arbeiten [31,32,104,106,107] untermauerten die dicht benachbarte energetische Lage beider Reaktionskoordinaten, für welche zudem eine Reihe konischer Durchschneidungen zwischen  $S_1$  und  $S_0$ ,  $S_2$  und  $S_1$  sowie  $S_3$  und  $S_2$  lokalisiert wurden. Je nach Autor und angewandter Rechenmethode wurden dabei unterschiedliche Isomerisierungsszenarien bevorzugt. Ciminelli *et al.* [107] präsentierten Dynamiksimulationen beider Reaktionen und verglichen sie mit den vorhandenen experimentellen Daten. Die Daten konnten mit dem Modell der Rotation gut in Einklang gebracht werden, der Inversionsmechanismus konnte trotzdem nicht ausgeschlossen werden. Diau [31] stellte einen dritten, vom Azomethan abgeleiteten [108] Isomerisierungsweg vor (s. Abb. 4.2): die Inversion an beiden N-Atomen über einen (nahezu) linearen Übergangszustand. Zwischen erster angeregter Potentialfläche und Grundzustand konnte in diesem Fall ebenfalls eine konische Durchschneidung lokalisiert werden.

Der beschriebene bisherige Stand der Forschung auf experimenteller und theoretischer

Seite konnte bislang keine eindeutigen Hinweise auf das Vorliegen eines bestimmten Isomerisierungsmechanismus beim AB liefern. Um bessere Kenntnisse über den Ablauf der Isomerisierung zu erhalten, ist die experimentelle Untersuchung der Isomerisierung von AB-Derivaten, deren Potentialflächen durch geeignete chemische Substitution derart verändert werden, daß ein Mechanismus bevorzugt oder gar ausgeschlossen wird, der vielversprechendste Ansatz. In der Literatur sind dafür nur einige wenige Beispiele bekannt [26, 73, 109–111]. In dieser Arbeit werden mit AB-Krone und BiPAC-AB Derivate untersucht, die bei ähnlicher chemischer Natur ihrer Substituenten unterschiedliche Freiheitsgrade für die Isomerisierung besitzen. Der Rotationskanal ist bei AB-Krone blockiert.

## 4.1.2 Ergebnisse der Untersuchungen von *trans*- und *cis*-Azobenzol

### 4.1.2.1 Experimenteller Aufbau und Probenvorbereitung

Die Messungen wurden mit dem experimentellen Aufbau durchgeführt, der in Kap. 3.2 detailliert beschrieben wurde. Direkt vor und direkt hinter dem nicht-linearen SFG-BBO-Kristall wurde ein OG550- sowie ein UG11-Filter (jeweils Schott 1 mm) zur Rauschunterdrückung platziert. Alle zeitabhängigen Fluoreszenzprofile wurden nach einer NOPA-Anregung bei  $\lambda_{pump} = 475$  nm gemessen. Bei *trans*-AB wurde zusätzlich nach Anregung bei  $\lambda_{pump} = 500$  nm gemessen. Die Dauer des Pumpimpulses wurde mit einem Autokorrelator (APE) gemessen und mithilfe der Beziehung  $\tau_{pump} = \sqrt{2 \ln 2} \sigma_{ACF}$  zu etwa 80 fs (FWHM) berechnet. Die spektrale Halbwertsbreite des Anregungspulses lag jeweils im Bereich von 10 - 15 nm, die Pumpenergie betrug etwa 0.5  $\mu$ J pro Puls. Für jeden Verzögerungsschritt wurden die Daten über 40000 Laserschüsse aufsummiert.

Alle Probenlösungen wurden mit einer Konzentration von  $7.5 \times 10^{-3}$  M angesetzt unter Verwendung von Uvasol Lösungsmitteln. *Trans*-AB wurde mit einer Reinheit von  $> 98\%$  von Merck bezogen und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. *Cis*-AB wurde durch Bestrahlung einer *trans*-AB-Lösung mit einem Hg-Mitteldruckstrahler gebildet [112]. Das *cis*-AB konnte aus dem im photochemischen Gleichgewicht vorliegenden Isomerengemisch aufgrund der unterschiedlichen Dipolmomente über eine kurze Aluminiumoxid-Säule chromatographisch gut getrennt werden, da *cis*-AB ein Dipolmoment besitzt, die *trans*-Form dagegen nicht. Die metastabile *cis*-Verbindung wurde anschließend in Methanol umkristallisiert und unter Lichtausschluß bei  $-70^\circ\text{C}$  gelagert. Durch NMR-Spektroskopie wurde eine Reinheit des Isomers von  $> 97\%$  vor und  $> 90\%$  nach Bestrahlung im Experiment ermittelt.

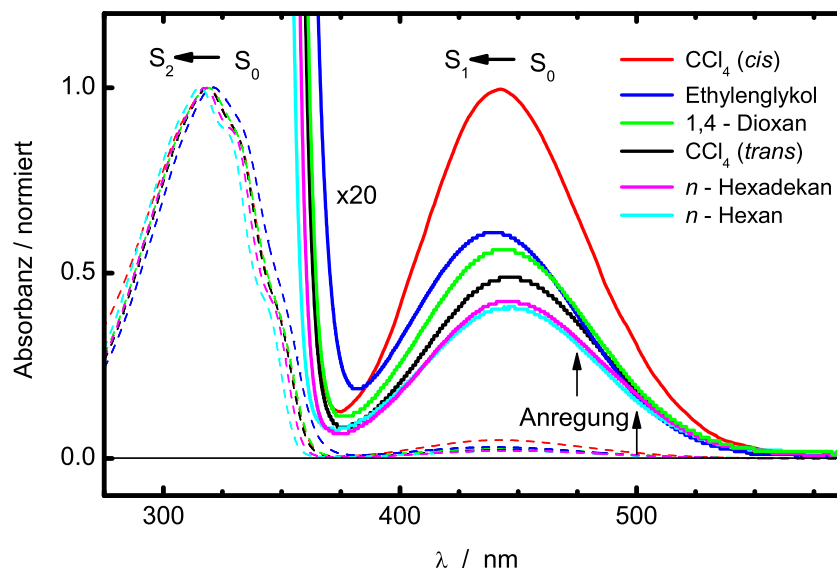
4.1.2.2 UV-Spektren von *trans*- und *cis*-AB

Abbildung 4.4: Absorptionsspektren von *trans*-AB in verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Konzentration von  $1 \times 10^{-4}$  M. Die  $S_1$ -Banden wurden um einen Faktor 20 vergrößert.

In Abb. 4.4 sind die Absorptionsspektren beider AB-Isomere dargestellt. Die *trans*-Form wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen, wobei alle  $S_1$ -Banden um einen Faktor 20 vergrößert sind, um auch geringfügige Lösungsmittelverschiebungen der Spektren sichtbar zu machen. Die  $S_0 \rightarrow S_1$ -Banden sind in allen Medien völlig unstrukturiert, während bei den  $S_0 \rightarrow S_2$ -Banden eine schwache Struktur zu erkennen ist.

4.1.2.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von *trans*- und *cis*-AB in *n*-Hexan

In Abb. 4.5 ist jeweils ein Beispiel für eine typische Fluoreszenz-Abklingkurve beider Isomere dargestellt. Die Kurven sind eindeutig nicht-monoexponentiell und die in Kap. 3.4 beschriebene Datenanpassungsroutine ergab, daß die Daten von *trans*-AB mit zwei Exponentialfunktionen beschrieben werden konnten.

In Tab. 4.3 sind alle relevanten Anpassungsparameter für alle betrachteten Detektionswellenlängen zusammengetragen. Aufgrund des Raman-Signals der C-H-Streckschwingungen des Lösungsmittels konnte die reine Fluoreszenz erst ab  $\lambda_{fl} \geq 606$

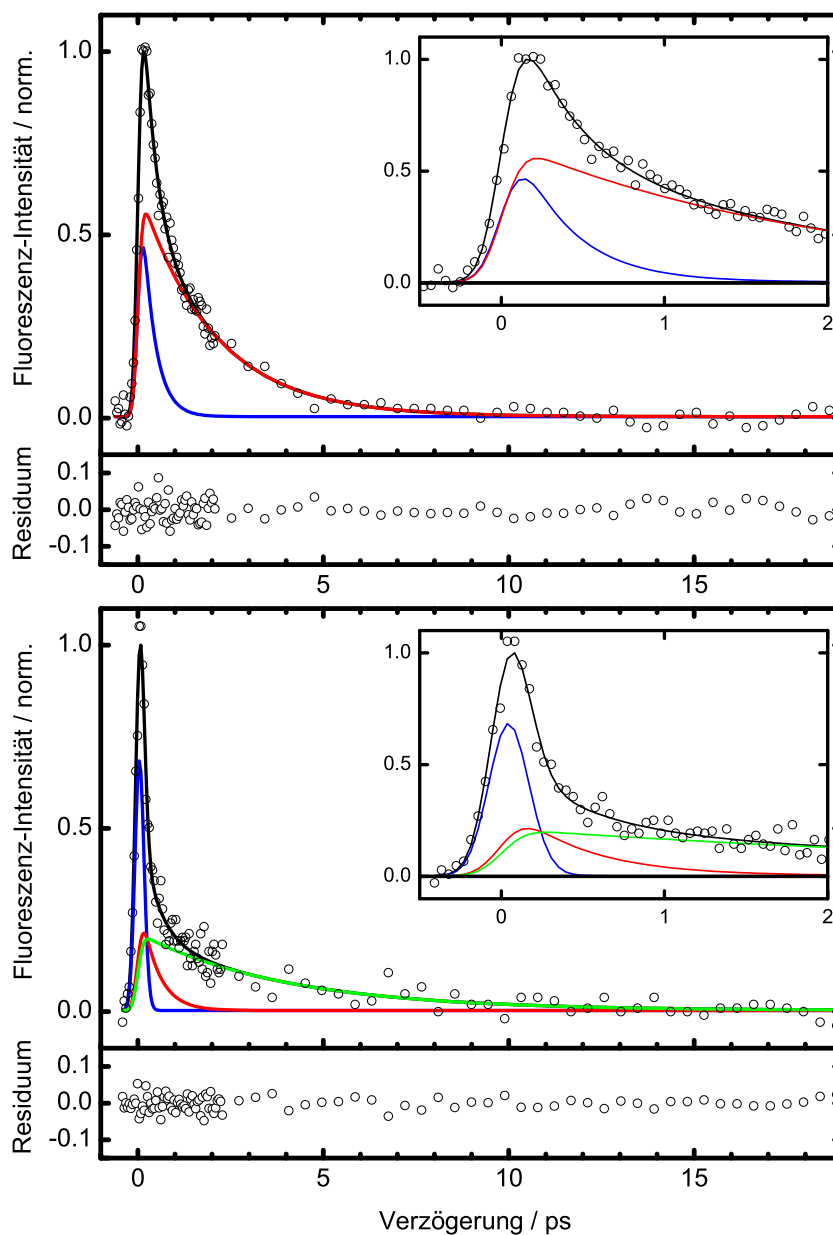


Abbildung 4.5: Normierte Fluoreszenzabklingkurven für *trans*-AB (oben) und *cis*-AB (unten) in *n*-Hexan bei  $\lambda_{fl} = 672$  nm. Die Messdaten sind durch offene Kreissymbole wiedergegeben, die durchgezogene schwarze Linie ist die resultierende Anpassungsfunktion. Die einzelnen Exponentialkomponenten sind farblich dargestellt. Im unteren Teil beider Diagramme sind die Residuen angegeben. Für *trans*-AB wurden zwei Zeitkonstanten erhalten. Die Werte betragen  $\tau_1 = 330$  fs und  $\tau_2 = 2.0$  ps. Für *cis*-AB wurde das Abklingverhalten durch drei Exponentialfunktionen beschrieben. Die Werte sind im einzelnen:  $\tau_1 = 50$  fs,  $\tau_2 = 400$  fs und  $\tau_3 = 3.0$  ps.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Datenanpassung für AB in *n*-Hexan

$\lambda_{fl}/\text{nm}$	$\sigma_{IRF}/\text{ps}$	<i>trans</i> - AB				<i>cis</i> - AB <sup>a</sup>			
		$A_1^b$	$\tau_1/\text{ps}^b$	$A_2^b$	$\tau_2/\text{ps}^b$	$A_1^b$	$\tau_1/\text{fs}^c$	$A_2^b$	$\tau_2/\text{ps}^b$
606	0.13	205(36)	0.50(0.15)	75(40)	2.4(1.0)	776(160)	50	37(74)	0.3(0.4)
622	0.12	221(32)	0.42(0.11)	102(30)	2.4(0.7)	540(120)	50	76(40)	0.4(0.2)
638	0.11	166(38)	0.32(0.16)	120(42)	1.9(0.6)	614(86)	50	33(16)	0.7(0.7)
655	0.11	178(34)	0.37(0.14)	108(34)	2.2(0.7)	416(140)	50	45(52)	0.3(0.3)
672	0.10	152(38)	0.33(0.16)	120(38)	2.0(0.6)	403(110)	50	28(34)	0.4(0.6)
690	0.10	37(16)	0.35(0.29)	14(10)	3.3(3.8)	168(44)	50	4(4)	0.8(4.3)
708	0.09	89(22)	0.39(0.18)	56(22)	2.2(0.8)	78(78)	50	12(38)	0.2(0.5)
Mittel			0.37(0.06)		2.3(0.6)				

<sup>a</sup>  $\tau_3$  wurde mit 3 ps konstant gehalten,  $A_3$  ergab immer einen Wert im Bereich von 10 - 20.

<sup>b</sup>  $2\sigma$  Standardabweichungen in Klammern.

<sup>c</sup> Konstant gehalten mit 50 fs.

nm gemessen werden. Insgesamt wurde ein Bereich zwischen 606 und 708 nm mit etwa 15 nm Schrittweite untersucht. Es zeigte sich, daß GVD-Effekte die IRF derart beeinflussen, daß eine Verringerung von 0.13 ps ( $\sigma_{IRF}$ ) auf 0.09 ps mit zunehmender Fluoreszenzwellenlänge zu beobachten war. Für *trans*-AB waren beide Zeitkonstanten im gesamten Detektionsbereich konstant. Die Mittelwerte betragen:

$$\tau_1 = 0.37 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_2 = 2.0 \text{ ps}$$

Die Amplituden spiegeln qualitativ den Verlauf des statischen Fluoreszenzspektrums [34] wieder. Die relative Amplitude des langsameren Prozesses beträgt etwa 30 - 40 % und nimmt mit längerwelliger Detektion geringfügig zu.

Für *cis*-AB waren drei Exponentialfunktionen nötig, um die Daten zu beschreiben (s. Abb. 4.5). Die Datenanpassung ergab eine sehr schnelle Fluoreszenz-Abklingkonstante  $\tau_1 < 100$  fs. Diese war unabhängig von der Detektionswellenlänge. Da der Wert unterhalb der Zeitaufösung der Meßmethode lag, wurde dieser Parameter mit dem Mittelwert aus allen Messungen konstant gehalten. Die sehr langsame Komponente  $\tau_3$  wurde während der Datenanpassung ebenfalls konstant gehalten, da dieser Wert aufgrund der sehr niedrigen Amplitude als freilaufender Parameter nicht gut bestimmt war. Die Zeitkonstanten sind im einzelnen:

$$\tau_1 = 0.05 \text{ ps}, \quad \tau_2 \approx 0.5 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_3 = 3 \text{ ps}$$

Die relative Amplitude für den schnellen Prozess ist mit etwa 70 - 80 % sehr dominierend.

#### 4.1.2.4 Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von *trans*- und *cis*-AB in *n*-Hexadekan

Die für *trans*- und *cis*-AB in *n*-Hexadekan gemessenen zeitaufgelösten Fluoreszenzprofile sind in Tab. 4.4 zusammengestellt. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit sind die Ergebnisse denen in *n*-Hexan sehr ähnlich.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Datenanpassung für AB in *n*-Hexadekan

$\lambda_{fl}/\text{nm}$	$\sigma_{IRF}/\text{ps}$	<u><i>trans</i> - AB</u>				<u><i>cis</i> - AB<sup>a</sup></u>			
		$A_1^b$	$\tau_1/\text{ps}^b$	$A_2^b$	$\tau_2/\text{ps}^b$	$A_1^b$	$\tau_1/\text{ps}^c$	$A_2^b$	$\tau_2/\text{ps}^b$
606	0.13	488(34)	0.50(0.07)	138(28)	3.5(0.8)	426(80)	50	18(16)	0.4(0.4)
622	0.12	497(36)	0.48(0.07)	183(28)	3.4(0.6)	430(74)	50	16(14)	0.5(0.5)
638	0.12	466(36)	0.52(0.09)	204(32)	3.7(0.6)	318(56)	50	28(10)	0.8(0.4)
655	0.12	555(40)	0.52(0.08)	278(36)	3.9(0.5)	297(58)	50	24(10)	0.8(0.5)
672	0.12	478(36)	0.57(0.09)	199(32)	4.3(0.7)	245(50)	50	24(8)	1.0(0.6)
690	0.11	256(30)	0.59(0.15)	137(28)	4.3(1.0)	172(40)	50	16(6)	1.3(1.1)
708	0.11	138(24)	0.51(0.18)	78(22)	3.9(1.3)	102(34)	50	13(6)	1.4(1.3)
Mittel			0.53(0.04)		3.9(0.3)				

<sup>a</sup>  $\tau_3$  wurde mit 8 ps konstant gehalten,  $A_3$  ergab immer einen Wert im Bereich von 5 - 10.

<sup>b</sup>  $2\sigma$  Standardabweichungen in Klammern.

<sup>c</sup> Konstant gehalten mit 50 fs.

Im Unterschied zu *n*-Hexan sind die Zeitkonstanten etwas größer. Für *trans*-AB betragen die Mittelwerte:

$$\tau_1 = 0.53 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_2 = 3.9 \text{ ps}$$

Wiederum geben die Amplitudenverläufe ein gutes qualitatives Bild des statischen Fluoreszenzspektrums wieder [34]. Für *cis*-AB ergab sich ähnlich wie in *n*-Hexan folgendes Bild:

$$\tau_1 = 0.05 \text{ ps}, \quad \tau_2 \approx 1 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_3 = 8 \text{ ps}$$

#### 4.1.2.5 Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von *trans*- und *cis*-AB in Ethylenglykol

In Tab. 4.5 sind alle gemessenen Daten aufgelistet. Obwohl Ethylenglykol keine Ähnlichkeit mit den beiden vorigen Lösungsmitteln aufweist, sind die zeitaufgelösten Fluoreszenz-Abklingkurven wiederum sehr ähnlich.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Datenanpassung für AB in Ethylenglykol

$\lambda_{fl}/\text{nm}$	$\sigma_{IRF}/\text{ps}$	<i>trans</i> - AB				<i>cis</i> - AB <sup>a</sup>			
		$A_1^b$	$\tau_1/\text{ps}^b$	$A_2^b$	$\tau_2/\text{ps}^b$	$A_1^b$	$\tau_1/\text{ps}^c$	$A_2^b$	$\tau_2/\text{ps}^b$
606	0.13	96(12)	0.51(0.13)	22(6)	5.9(2.7)	2168(122)	50	48(22)	0.6(0.5)
622	0.13	558(32)	0.52(0.06)	158(24)	4.1(0.8)	1267(130)	50	45(20)	0.7(0.5)
638	0.13	508(32)	0.48(0.06)	175(18)	5.1(0.6)	843(104)	50	59(20)	0.7(0.4)
655	0.12	448(32)	0.50(0.07)	176(20)	4.7(0.8)	452(164)	50	106(54)	0.4(0.2)
672	0.12	364(30)	0.50(0.08)	149(20)	4.8(0.9)	335(124)	50	59(40)	0.4(0.4)
690	0.12	101(24)	0.45(0.22)	54(18)	3.7(1.8)	311(146)	50	35(40)	0.4(0.6)
708	0.10	78(16)	0.59(0.28)	35(14)	5.7(3.5)	97(50)	50	11(10)	0.5(0.8)
Mittel			0.51(0.06)		4.9(0.7)				

<sup>a</sup>  $\tau_3$  wurde mit 5 ps konstant gehalten,  $A_3$  ergab immer einen Wert im Bereich von 15 - 30.

<sup>b</sup>  $2\sigma$  Standardabweichungen in Klammern.

<sup>c</sup> Konstant gehalten mit 50 fs.

Die Mittelwerte der Zeitkonstanten für *trans*-AB lauten wie folgt:

$$\tau_1 = 0.51 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_2 = 4.9 \text{ ps}$$

Für *cis*-AB ergeben sich in diesem Medium folgende Werte:

$$\tau_1 = 0.05 \text{ ps}, \quad \tau_2 \approx 0.5 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_3 = 5 \text{ ps}$$

Die Dominanz des ersten sehr schnellen Prozesses ist in diesem Lösungsmittel noch stärker ausgeprägt. Für die kürzerwellige Fluoreszenz ist die relative Amplitude dieser Komponente  $> 95\%$ .

#### 4.1.2.6 Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von *trans*- und *cis*-AB in $\text{CCl}_4$

In Tab. 4.6 sind alle relevanten Anpassungsdaten zusammengetragen. Da das aufwärts-konvertierte Raman-Signal der C-Cl-Schwingung bei kürzeren Wellenlängen liegt als die



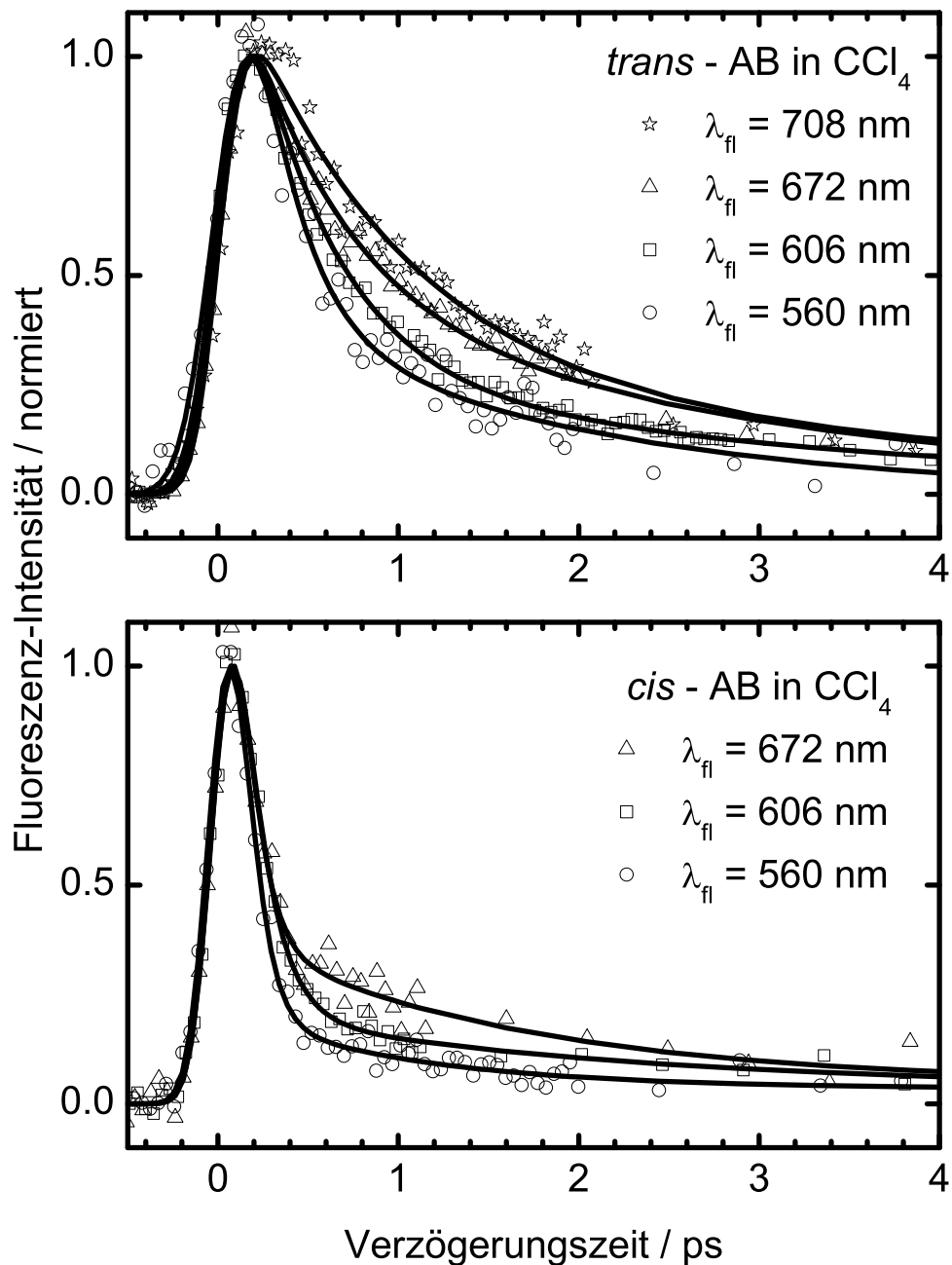


Abbildung 4.6: Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von *trans*-AB (oben) und *cis*-AB (unten) in CCl<sub>4</sub> nach Anregung bei 475 nm. Offene Symbole: Meßdaten, durchgezogene Linien: Datenanpassung. Für *trans*-AB ist deutlich das langsamere Abklingen bei längerwelliger Fluoreszenz zu erkennen.

aufwärtskonvertierte Fluoreszenz, konnte ein größerer Bereich ( $\lambda_{fl} = 560 - 708$  nm) untersucht werden. Im Gegensatz zu den anderen Lösungsmitteln wurde in  $\text{CCl}_4$  eine Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der detektierten Fluoreszenzwellenlänge festgestellt.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Datenanpassung für AB in  $\text{CCl}_4$ 

$\lambda_{fl}/\text{nm}$	$\sigma_{IRF}/\text{ps}$	<i>trans</i> - AB				<i>cis</i> - AB <sup>a</sup>			
		$A_1^b$	$\tau_1/\text{ps}^b$	$A_2^b$	$\tau_2/\text{ps}^b$	$A_1^b$	$\tau_1/\text{ps}^c$	$A_2^b$	$\tau_2/\text{ps}^b$
560	0.13	140(34)	0.24(0.12)	38(24)	1.8(1.2)	401(52)	75	27(12)	0.7(0.4)
575	0.13	267(34)	0.30(0.07)	64(26)	2.1(1.0)	592(62)	75	21(10)	1.0(0.7)
590	0.11	408(28)	0.48(0.06)	95(22)	3.0(0.7)	590(82)	75	49(24)	0.5(0.2)
606	0.11	479(32)	0.45(0.06)	131(24)	2.9(0.6)	695(72)	75	53(14)	1.2(0.6)
622	0.11	433(42)	0.53(0.09)	142(44)	2.6(0.7)	540(64)	75	48(14)	0.9(0.3)
638	0.12	449(34)	0.49(0.07)	162(28)	3.2(0.6)	593(74)	75	45(14)	1.4(0.8)
655	0.11	419(34)	0.50(0.08)	167(28)	3.3(0.7)	633(68)	75	83(12)	1.9(0.6)
672	0.10	283(44)	0.54(0.15)	159(48)	2.8(0.7)	271(56)	75	41(12)	1.2(0.8)
690	0.10	220(32)	0.78(0.19)	58(34)	4.4(2.3)	208(52)	75	35(12)	1.1(0.6)
708	0.10	135(36)	0.91(0.35)	37(37)	4.4(3.8)	151(58)	75	23(10)	1.4(1.2)

<sup>a</sup>  $\tau_3$  wurde mit 30 ps konstant gehalten,  $A_3$  ergab immer einen Wert um 5.

<sup>b</sup>  $2\sigma$  Standardabweichungen in Klammern.

<sup>c</sup> Konstant gehalten mit 75 fs.

In Abb. 4.6 sind die Abklingkurven beider Isomere für verschiedene Fluoreszenzwellenlängen gegenübergestellt. Im Fall des *trans*-AB ist deutlich die Verlangsamung der Dynamik bei längerwelliger Detektion zu erkennen:

$$0.24 \text{ ps} \leq \tau_1 \leq 0.91 \text{ ps} \quad \text{und} \quad 1.8 \text{ ps} \leq \tau_2 \leq 4.4 \text{ ps} \quad \text{bei} \quad 560 \text{ nm} \leq \lambda_{fl} \leq 708 \text{ nm}$$

Für das *cis*-AB ist die Veränderung des Abklingverhaltens mit der Detektionswellenlänge deutlich weniger ausgeprägt. Für einige 100 fs, im Bereich des schnellen Abfalls  $\tau_1$ , liegen die Kurven praktisch übereinander. Der Wert wurde während der Datenanpassung mit  $\tau_1 = 75$  fs konstant gehalten. Für die langsamere Komponente scheint ein ähnlicher Trend wie beim *trans*-AB vorzuliegen. Für kürzere Wellenlängen ist  $\tau_2 < 1$  ps und für größere eher  $> 1$  ps. Aufgrund der niedrigen Amplitude ist dieser Wert nicht gut bestimmt.  $\tau_3$  ist

mit 30 ps deutlich größer als in den anderen Lösungsmitteln:

$$\tau_1 = 0.075 \text{ ps}, \quad \tau_2 \approx 1 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_3 = 30 \text{ ps}$$

#### 4.1.2.7 Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von *trans*-AB in *n*-Hexan und *n*-Hexadekan nach Anregung bei $\lambda_{pump} = 500 \text{ nm}$

Darüber hinaus wurde die Fluoreszenz auch für eine Anregungswellenlänge von  $\lambda_{pump} = 500 \text{ nm}$  gemessen. Aus dem Absorptionsspektrum (s. Abb. 4.4) ist zu entnehmen, daß der Absorptionsquerschnitt bei dieser Wellenlänge sehr klein ist, sodaß dementsprechend nur geringe Fluoreszenzintensitäten zu erwarten sind. Deshalb konnte nur bei den Fluoreszenzwellenlängen 655 und 672 nm im Bereich des Maximums des Fluoreszenzspektrums [34] ein ausreichend gutes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden. Die entsprechenden Abklingprofile sind in Abb. 4.7 zu sehen. Die mittleren Zeitkonstanten betragen:

$$\tau_1 \approx 0.6 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_2 \approx 2.6 \text{ ps}$$

Im Vergleich zu den Daten für die Anregung bei  $\lambda_{pump} = 475 \text{ nm}$  hat sich die schnelle Zeitkonstante um einen Faktor 1.5 bis 2 vergrößert, während die langsamere Komponente hingegen praktisch unverändert blieb.

Im Lösungsmittel *n*-Hexadekan ergab sich für die Mittelwerte der Zeitkonstanten:

$$\tau_1 \approx 0.75 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_2 \approx 5.5 \text{ ps}$$

Damit nehmen beide Zeitkonstanten um etwa einen Faktor 1.5 zu im Vergleich zu den Daten nach Anregung bei  $\lambda_{pump} = 475 \text{ nm}$ .

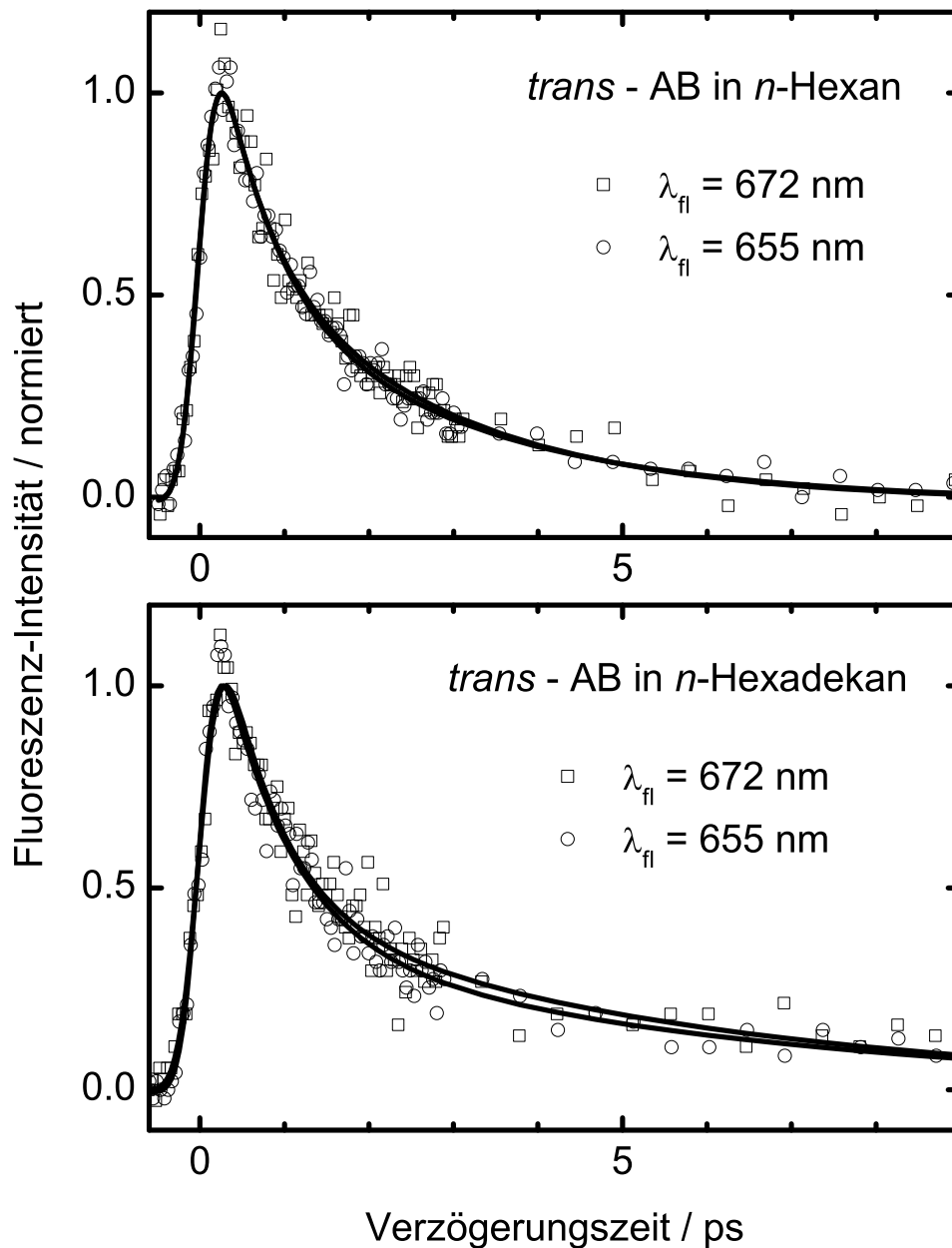


Abbildung 4.7: Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von *trans*-AB in *n*-Hexan (oben) und *n*-Hexadecan (unten). Anregung bei  $\lambda_{pump} = 500$  nm. Offene Symbole: Meßdaten, durchgezogene Linien: Datenanpassung. Für beide Fluoreszenzwellenlängen ( $\lambda_{fl} = 655$  und  $672$  nm) waren die Zeitkonstanten praktisch gleich. Die Mittelwerte betragen in *n*-Hexan:  $\tau_1 = 0.60$  ps und  $\tau_2 = 2.6$  ps. In *n*-Hexadecan war  $\tau_1 = 0.75$  ps und  $\tau_2 = 5.5$  ps.

### 4.1.3 Ergebnisse der Untersuchungen von *trans*-AB-Krone und *trans*-BiPAC-AB

#### 4.1.3.1 Experimenteller Aufbau und Probenvorbereitung

Der experimentelle Aufbau ist mit dem im vorigen Abschnitt identisch. Es wurde ebenfalls bei  $\lambda_{pump} = 475$  nm angeregt, wobei die Pulsdauer mit etwa 150 fs (FWHM) in diesem Fall länger war.

AB-Krone und BiPAC-AB wurden nach der Vorschrift von Shinkai [113] synthetisiert.<sup>2</sup> Die chemische Struktur ist in Abb 4.1 dargestellt. Die Reinheit der Substanzen (AB-Krone: > 90% und BiPAC-AB: > 97%) wurde durch NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung [114] festgestellt. Im Fall von AB-Krone ist die Verunreinigung auf die korrespondierende Azoxybenzol-Verbindung zurückzuführen, welche allerdings keine Absorption bei der verwendeten Wellenlänge zeigt [115] und somit die Messungen nicht beeinflusst. Im übrigen reagiert die in der Photoreaktion entstehende *cis*-Form von AB-Krone schnell und thermisch quantitativ zur *trans*-Form zurück, sodaß eine geringere Anreicherung der *cis*-Form im Vergleich zu AB zu erwarten ist [116].

Die Löslichkeit der beiden untersuchten AB-Derivate war in den meisten Lösungsmitteln sehr schlecht. Die Messungen wurden deshalb in 1,4-Dioxan (Uvasol) durchgeführt, in welchem die Löslichkeit am besten war. Bei AB-Krone konnte eine Konzentration von etwa  $5 \times 10^{-4}$  M erreicht werden, bei der das Signal-Rausch-Verhältnis der zeitaufgelösten Fluoreszenzprofile ausreichend war, um die Zeitkonstanten mit entsprechender Genauigkeit zu ermitteln. Die Messungen am BiPAC-AB konnten für etwas höhere Konzentrationen ( $\approx 1 \times 10^{-3}$  M) durchgeführt werden, was ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zur Folge hatte. Zum Vergleich wurden auch die Zeitkonstanten von *trans*-AB in 1,4-Dioxan bestimmt.

#### 4.1.3.2 UV-Spektren von AB-Krone und BiPAC-AB

Die Absorptionsspektren beider Derivate, welche in Abb. 4.8 gezeigt sind, waren im Bereich der Anregung ( $\lambda_{pump} = 475$  nm) sehr ähnlich. Große Unterschiede zum *trans*-AB gab es nur im Bereich  $\lambda \leq 300$  nm, wo zusätzliche Banden durch die Substituenten hervorgerufen wurden. Die Carbonylgruppen der Substituenten sind um etwa 60° bezüglich der Phenylebenen verkippt [114], sodaß die Carbonyl- $\pi$ -Elektronen nicht sehr stark mit dem AB- $\pi$ -System wechselwirken können. Im Fall der beiden Derivate scheinen die  $S_2 \leftarrow S_0$

---

<sup>2</sup> Die Synthese wurde im AK von Prof. Herges am Institut für Organische Chemie der Universität Kiel durchgeführt.

Banden dennoch etwas rotverschoben zu sein. Die  $S_1$ -Banden sind sehr breit und unstrukturiert, sodaß geringste Verschiebungen ( $\Delta\lambda < 5$  nm) im Bereich der Anregung im Hinblick auf die Dynamik auf den Potentialflächen zu vernachlässigen sind.

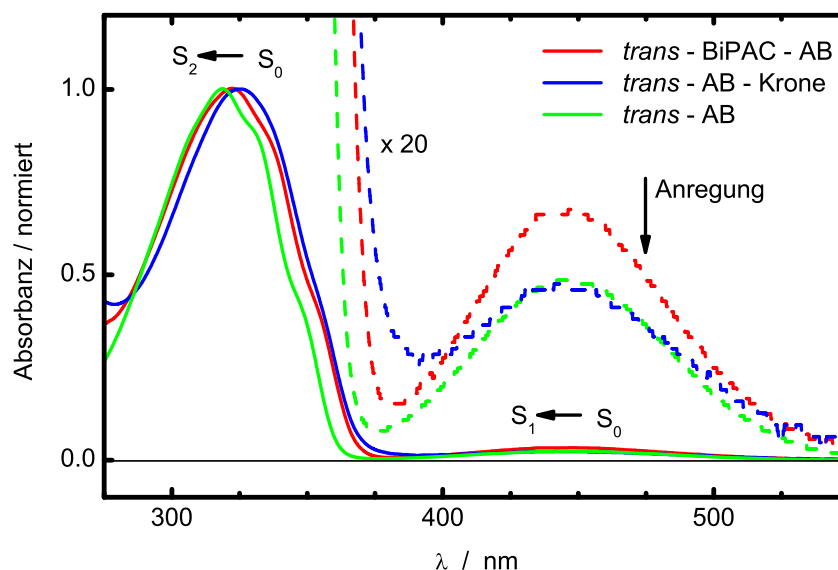


Abbildung 4.8: Absorptionsspektren von *trans*-AB, *trans*-AB-Krone und *trans*-BiPAC-AB in  $\text{CCl}_4$  bei einer Konzentration von  $1 \times 10^{-4}$  M für *trans*-AB und *trans*-BiPAC-AB und etwa  $5 \times 10^{-5}$  M für *trans*-AB-Krone.

#### 4.1.3.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von AB-Krone und BiPAC-AB in 1,4-Dioxan

Die Fluoreszenzabklingkurven von AB-Krone und BiPAC-AB wurden bei zwei Wellenlängen,  $\lambda_{fl} = 622$  und  $655$  nm, also nahe des Maximums des Fluoreszenzspektrums [34], gemessen. Da keine signifikanten Unterschiede zwischen diesen beiden Fluoreszenzwellenlängen beobachtet werden konnten, wurden die Profile aufsummiert, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Für AB-Krone wurden vier Profile bei  $\lambda_{fl} = 622$  nm und ein Profil bei  $\lambda_{fl} = 655$  nm addiert, wobei das Fluoreszenz-Signal bei jedem Verzögerungsschritt eines einzelnen Profils über 50000 Anregungspulse summiert wurde. Für BiPAC-AB wurde jeweils ein Profil bei  $\lambda_{fl} = 622$  und  $655$  nm addiert, wobei das Fluoreszenz-Signal bei jedem Verzögerungsschritt über 40000 Anregungspulse summiert wurde. Die

Abklingprofile für die betrachteten Moleküle sind in Abb. 4.9 dargestellt.

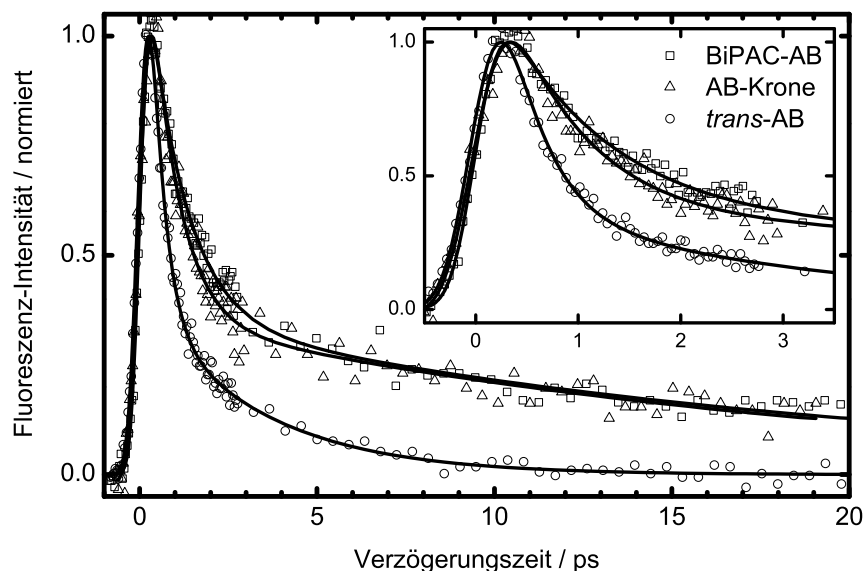


Abbildung 4.9: Fluoreszenzabklingkurven von AB-Krone, BiPAC-AB und *trans*-AB in 1,4-Dioxan. Offene Symbole: Meßdaten, durchgezogene Linien: Datenanpassung.

Obwohl die Intensität des AB-Krone-Signals wegen der schlechten Löslichkeit sehr gering und nur sehr wenig Substanz vorhanden war, ist trotzdem deutlich erkennbar, daß der zeitliche Abfall der Fluoreszenz des geschlossenen und des offenen Derivats nahezu identisch ist. Beide Abfälle sind biexponentiell mit deutlich voneinander unterscheidbaren Zeitskalen. Die Komponente bei kürzeren Zeiten ist bei AB-Krone sogar noch etwas schneller als bei BiPAC-AB, und beide sind langsamer als im Falle des *trans*-AB. Dieser Unterschied ist für die zweite Abklingkomponente noch viel deutlicher.

Um die sichtbaren Abweichungen auf ein quantitatives Fundament zu stellen, wurden die Daten mit zwei abklingenden Exponentialfunktionen angepasst. Die zwei Zeitkonstanten und Amplituden waren für alle drei AB-Derivate freilaufende Parameter während der Anpassungszyklen. Die Breite der IRF lag innerhalb der Fehlergrenzen des Wertes, der durch Aufwärtskonvertierung des gestreuten Raman-Lichtes bestimmt wurde.

Die Ergebnisse der Datenanpassung sind in Tab. 4.7 gezeigt. Die beiden schnellen Abklingkomponenten haben einen Wert von

$$\tau_1 = 0.79 \text{ ps} \quad (\text{AB-Krone}) \quad \text{und} \quad \tau_1 = 1.05 \text{ ps} \quad (\text{BiPAC-AB})$$

Tabelle 4.7: Ergebnisse der Datenanpassung für *trans*-AB, AB-Krone, BiPAC-AB in 1,4-Dioxan

	$\sigma_{IRF}/\text{ps}$	$A_1^a$	$\tau_1/\text{ps}^a$	$A_2^a$	$\tau_2/\text{ps}^a$
AB-Krone	0.23	134(17)	0.79(20)	44(10)	20.3(95)
BiPAC-AB	0.19	200(17)	1.05(20)	77(14)	19.0(60)
<i>trans</i> -AB	0.22	408(38)	0.37(6)	104(20)	3.26(85)

<sup>a</sup>  $2\sigma$  Standardabweichungen in Klammern.

Die langsamere Dynamik kann für beide Verbindungen mit einer Zeitkonstante von

$$\tau_2 \approx 20 \text{ ps}$$

angepaßt werden. Im Rahmen der Fehlergrenzen sind zudem die relativen Amplituden beider Komponenten bei beiden Derivaten praktisch gleich.

Zum Vergleich sind die Daten für *trans*-AB mit angegeben: Auch bei der Stammverbindung haben beide Zeitkonstanten dabei in etwa die gleichen Anteile an der Gesamtdynamik wie bei den Derivaten. Die Werte der Zeitkonstanten betragen  $\tau_1 = 0.37 \text{ ps}$  und  $\tau_2 = 3.26 \text{ ps}$ .

#### 4.1.4 Ergebnisse der Untersuchungen von *trans*-ppAB

##### 4.1.4.1 Experimenteller Aufbau und Probenvorbereitung

Der experimentelle Aufbau war mit dem der zuvor untersuchten Derivate identisch. Die Anregungswellenlänge betrug auch in diesem Fall  $\lambda_{pump} = 475 \text{ nm}$ . *trans*-ppAB wurde mit einer Reinheit von  $> 98\%$  von ABCR bezogen und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Alle Probenlösungen wurden bei einer Konzentration von  $7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  angesetzt unter Verwendung von Uvasol Lösungsmitteln.

##### 4.1.4.2 UV-Spektren von ppAB in verschiedenen Lösungsmitteln

Das ppAB fällt in die Substanzklasse der sogenannten Pseudo-Stilbene [26], welche sich durch niedrig liegende ( $\pi\pi^*$ )-Banden auszeichnen. Im Falle der Donor-Akzeptor-Substitution des ppAB verschiebt sich der ( $\pi\pi^*$ )-Übergang so weit zu höheren Wellenlängen, daß die nur wenig beeinflussten ( $n\pi^*$ )-Banden vollständig überdeckt werden. Die Potentialflächen haben einen starken Charge-Transfer(CT)-Charakter, hervorgerufen durch



den starken *push-pull*(pp)-Effekt der Amino- bzw. Nitrogruppe. Abb. 4.10 zeigt die mesomeren Grenzstrukturen von ppAB.

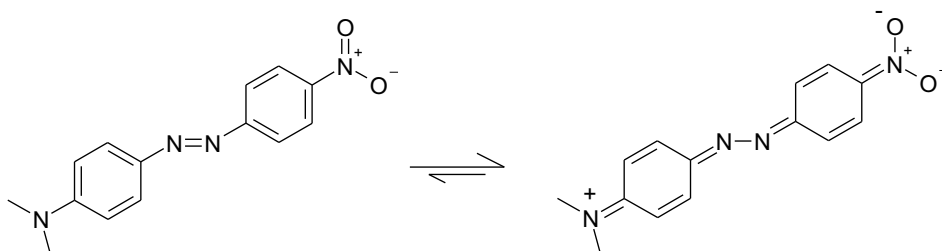


Abbildung 4.10: Mesomere Grenzstrukturen von ppAB zur Verdeutlichung des Ladungstransfers

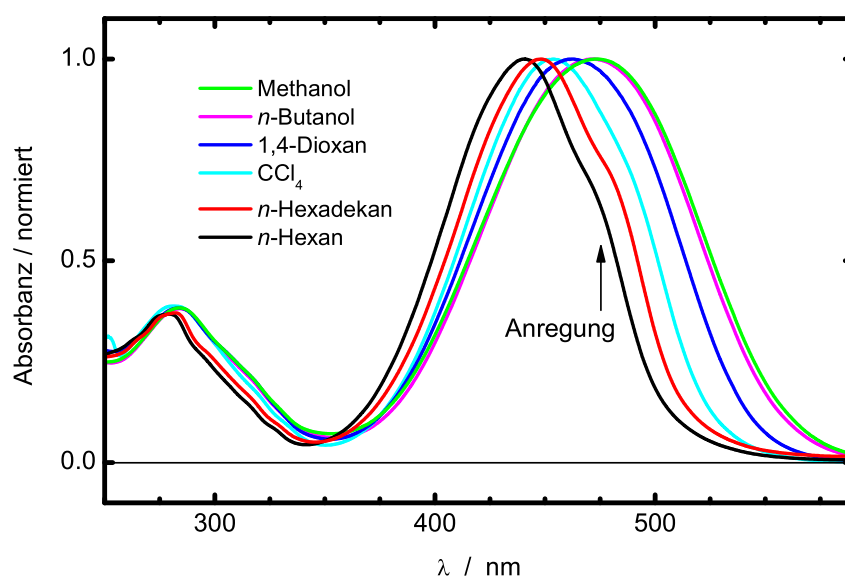


Abbildung 4.11: Vergleich der Absorptionsspektren von ppAB in verschiedenen Lösungsmitteln. Miteingezeichnet (Pfeil) ist die gewählte Anregungswellenlänge.

Der CT-Charakter ist abhängig von der Polarität des Lösungsmittels, sodaß sich durch geeignete Wahl des Mediums die Energie und Form der Potentialflächen stärker beeinflussen lassen als beim unsubstituierten AB.

In Abb. 4.11 sind die Absorptionsspektren von ppAB in den in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmitteln dargestellt. Die Verschiebung der Banden mit zunehmender Polarität ist deutlich erkennbar und sehr viel stärker ausgeprägt als beim reinen AB (s. Abb. 4.4).

#### 4.1.4.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von ppAB in *n*-Hexan und *n*-Hexadekan

Die Fluoreszenz-Abklingkurven wurden jeweils bei drei verschiedenen Fluoreszenzwellenlängen ( $\lambda_{fl} = 606, 655$  und  $708$  nm) aufgenommen. In Abb. 4.12 werden die Spektren aus beiden Lösungsmitteln gezeigt. Im Gegensatz zum reinen AB wird beim ppAB auch in diesen Lösungsmitteln eine Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Fluoreszenzwellenlänge beobachtet.

Tabelle 4.8: Ergebnisse der Datenanpassung für *trans*-ppAB in verschiedenen Lösungsmitteln

Solvens	$\lambda_{fl}/\text{nm}$	$\sigma_{IRF}/\text{ps}$	$A_1^a$	$\tau_1/\text{ps}^a$	$A_2^a$	$\tau_2/\text{ps}^a$
CCl <sub>4</sub>	560	0.17	230(71)	0.11(5)	20(17)	0.9(0.6)
	606	0.18	440(31)	0.33(3)	33(5)	5.5(16)
	655	0.16	1252(43)	0.48(3)	248(13)	7.8(5)
	708	0.15	299(20)	0.85(12)	76(16)	11.0(29)
<i>n</i> -Hexan <sup>b</sup>	606	0.18	955(55)	0.27(2)	117(5)	17.3(18)
	655	0.18	432(32)	0.46(5)	146(7)	20.7(23)
	708	0.15	80(15)	0.57(19)	29(6)	19.0(86)
<i>n</i> -Hexadekan <sup>b</sup>	606	0.17	1117(48)	0.31(2)	76(6)	6.9(9)
	655	0.18	574(27)	0.65(6)	186(12)	14.8(13)
	708	0.15	139(16)	0.77(18)	43(10)	14.2(54)
Methanol	606	0.18	4841(93)	0.32(1)	164(17)	3.5(5)
<i>n</i> -Butanol	606	0.19	4499(93)	0.34(1)	265(12)	5.1(4)
1,4-Dioxan	622	0.20	9891(820)	<0.1	1813(116)	0.62(2)
	655	0.18	2911(195)	0.16(2)	1476(142)	0.78(4)

<sup>a</sup>  $2\sigma$  Standardabweichungen in Klammern.

<sup>b</sup> Mit drei Exponentialfunktionen wird eine nicht signifikant bessere Datenanpassung bei 606 nm erzielt.

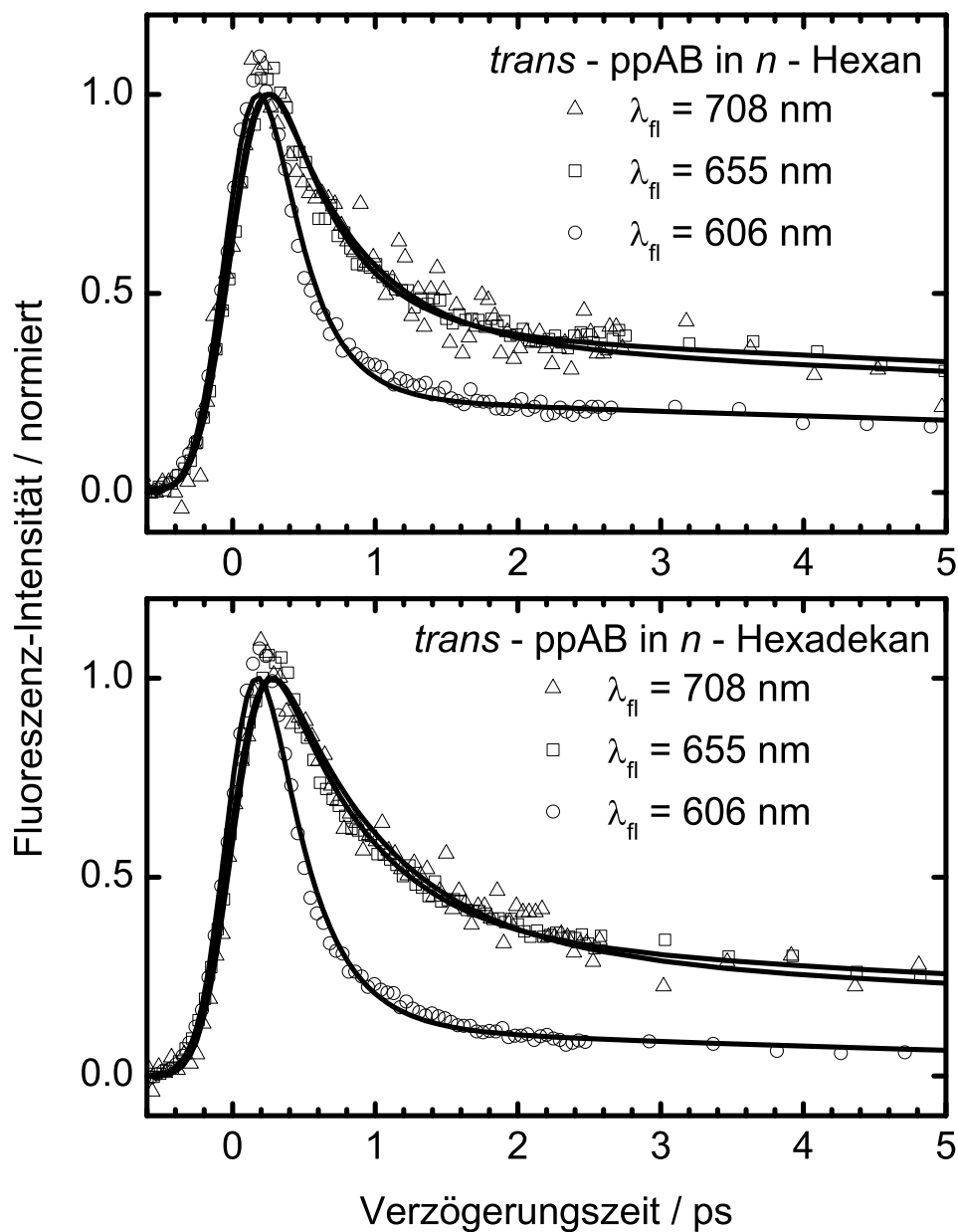


Abbildung 4.12: Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von *trans*-ppAB in *n*-Hexan (oben) und *n*-Hexadecan (unten) bei verschiedenen Wellenlängen. Offene Symbole: Meßdaten, durchgezogene Linien: Datenanpassung.

Für *n*-Hexan ergab die Datenanpassung Werte von

$$0.27 \text{ ps} \leq \tau_1 \leq 0.57 \text{ ps} \quad \text{und} \quad 17.3 \text{ ps} \leq \tau_2 \leq 20.7 \text{ ps}$$

Für *n*-Hexadekan wurden ähnliche Resultate ermittelt:

$$0.31 \text{ ps} \leq \tau_1 \leq 0.77 \text{ ps} \quad \text{und} \quad 6.9 \text{ ps} \leq \tau_2 \leq 14.8 \text{ ps}$$

Die relativen Amplituden der langsameren Dynamik sind für die kürzeste Wellenlänge (606 nm) deutlich geringer als bei den anderen beiden Wellenlängen (655 und 708 nm). Alle Ergebnisse sind in Tab. 4.8 zusammengestellt.

#### 4.1.4.4 Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von ppAB in CCl<sub>4</sub>

Das Fluoreszenz-Abklingverhalten von ppAB in CCl<sub>4</sub> ähnelt sehr den Abklingkurven der Stammverbindung in diesem Lösungsmittel. Abb. 4.13 zeigt vier verschiedene Fluoreszenzwellenlängen. Die Abhängigkeit des Fluoreszenzabfalls von der Detektionswellenlänge ist sogar noch stärker ausgeprägt als bei AB.

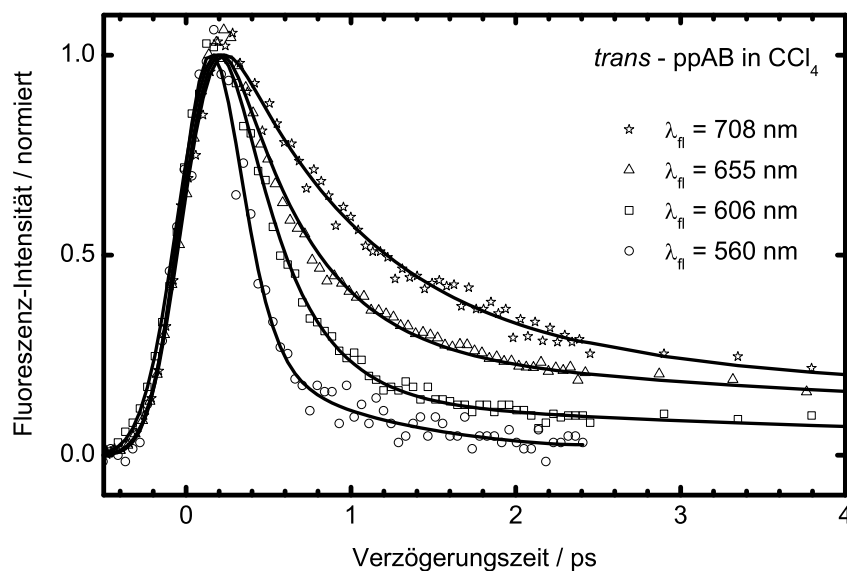


Abbildung 4.13: Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von *trans*-ppAB in CCl<sub>4</sub> bei verschiedenen Wellenlängen. Offene Symbole: Meßdaten, durchgezogene Linien: Datenanpassung.

Über den untersuchten Bereich erhöhen sich die beiden Zeitkonstanten mit zunehmender

$\lambda_{fl}$  wie folgt:

$$0.12 \text{ ps} \leq \tau_1 \leq 0.85 \text{ ps} \quad \text{und} \quad 0.9 \text{ ps} \leq \tau_2 \leq 11.0 \text{ ps} \quad \text{bei} \quad 560 \text{ nm} \leq \lambda_{fl} \leq 708 \text{ nm}$$

Die relative Amplitude der zweiten Komponente steigt von kürzeren zu längeren Wellenlängen leicht an. Alle wichtigen Daten sind in Tab. 4.8 aufgeführt.

#### 4.1.4.5 Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von ppAB in Methanol und *n*-Butanol

Die Ergebnisse für ppAB in Methanol und *n*-Butanol sind ebenfalls in Tab. 4.8 eingetragen. In beiden Alkoholen wurden sehr ähnliche Ergebnisse erhalten: Die biexponentielle Datenanpassung lieferte für Methanol Werte von

$$\tau_1 = 0.32 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_2 = 3.5 \text{ ps}$$

Für *n*-Butanol ergab sich

$$\tau_1 = 0.34 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_2 = 5.1 \text{ ps}$$

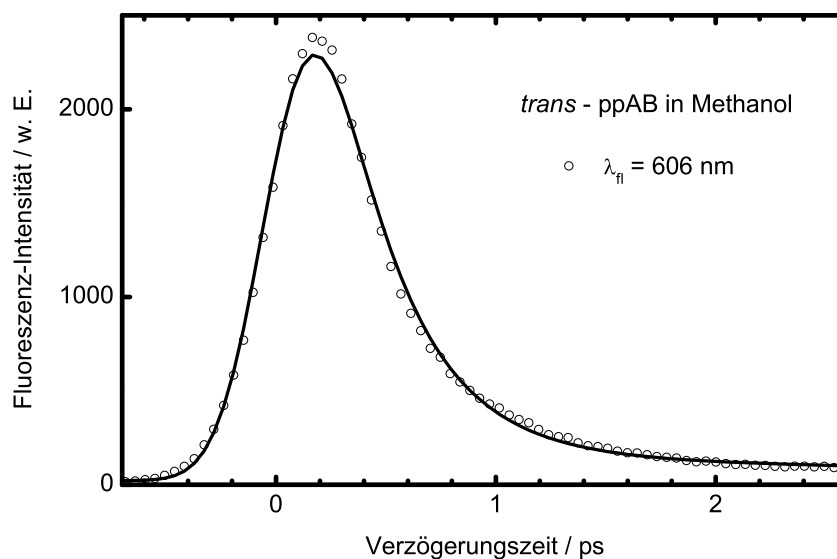


Abbildung 4.14: Zeitaufgelöstes Fluoreszenzprofil von *trans*-ppAB in Methanol bei  $\lambda_{fl} = 606 \text{ nm}$ . Offenes Symbol: Meßdaten, durchgezogene Linie: Datenanpassung. Die Zeitkonstanten sind  $\tau_1 = 0.32 \text{ ps}$  und  $\tau_2 = 3.5 \text{ ps}$ .

Es zeigte sich, daß die Fluoreszenz in beiden protischen Lösungsmitteln im Gegensatz zu allen anderen Lösungsmitteln nahezu monoexponentiell abklingt. Der Anteil der lang-

samen Dynamik an der Gesamtamplitude liegt bei  $< 5\%$ . In Abb. 4.14 ist beispielhaft die Abklingkurve in Methanol dargestellt.

#### 4.1.4.6 Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von ppAB in 1,4-Dioxan

Die Ergebnisse sind in Tab. 4.8 eingetragen. Für ppAB in 1,4-Dioxan ist zu bemerken, daß beide Zeitkonstanten extrem niedrige Werte annehmen. Die schnelle Dynamik findet auf einer Zeitskala von etwa 100 fs statt:  $\tau_1 = < 0.1$  ps (622 nm) und 0.16 ps (655 nm), der langsamere Prozess liegt im Bereich von 700 fs:  $\tau_2 = < 0.62$  ps (622 nm) und 0.78 ps (655 nm). Anhand der Daten für die zwei untersuchten Wellenlängen läßt sich auch hier eine Abhängigkeit der Fluoreszenz-Lebensdauern von der Detektionswellenlänge vermuten. Die Zeitkonstanten und die relative Amplitude der langsameren Dynamik nehmen dabei bei größerer Wellenlänge zu. In Abb. 4.15 werden die beiden Profile gezeigt.

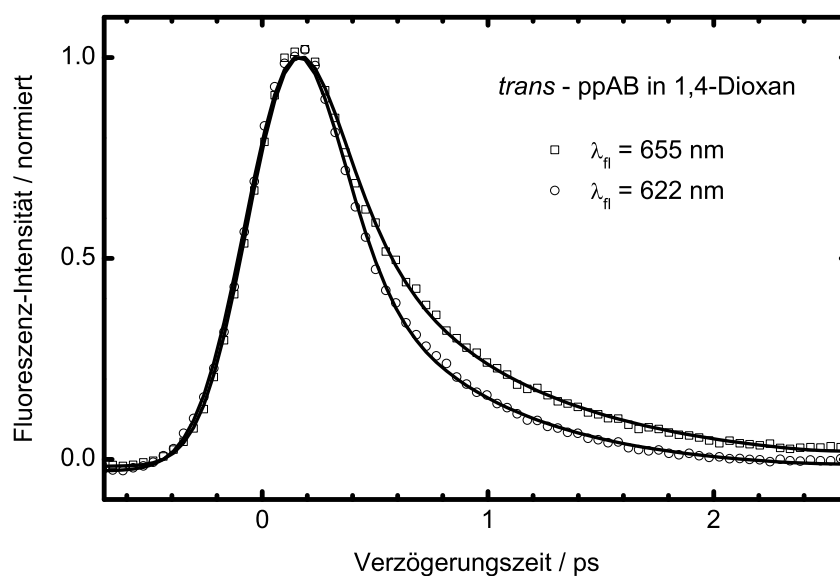


Abbildung 4.15: Zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile von *trans*-ppAB in 1,4-Dioxan bei zwei verschiedenen Detektionswellenlängen. Offene Symbole: Meßdaten, durchgezogene Linien: Datenanpassung.

## 4.1.5 Diskussion

### 4.1.5.1 Fluoreszenz-Zeit-Profile und Isomerisierungsmechanismen von *trans*- und *cis*-AB

#### Ermittelte Zeitkonstanten

Beim AB wurden für beide Isomerisierungsrichtungen, *trans*  $\rightarrow$  *cis* und *cis*  $\rightarrow$  *trans*, unterschiedliches Fluoreszenz-Abklingverhalten beobachtet. Ausgehend vom reinen *trans*-Isomer konnten mit einer biexponentiellen Datenanpassung die gemessenen Daten beschrieben werden. Es resultierten zwei Zeitkonstanten mit deutlich voneinander unterscheidbaren Zeitskalen: Der schnelle Prozeß hatte abhängig vom Lösungsmittel und der Detektionswellenlänge eine Lebensdauer im Bereich  $240 \leq \tau_1 \leq 910$  fs. Dabei konnte nur in  $\text{CCl}_4$  eine deutliche Abhängigkeit von der betrachteten Detektionswellenlänge ( $\lambda_{fl} = 560 - 708$  nm) festgestellt werden. Der langsamere Prozess hatte eine Lebensdauer von  $1.8 \leq \tau_2 \leq 4.9$  ps, wobei wiederum nur in  $\text{CCl}_4$  eine Abhängigkeit von der Detektionsfarbe beobachtet wurde. In allen Lösungsmitteln nahm die relative Amplitude des langsameren Prozesses mit ansteigender Fluoreszenzwellenlänge zu.

Für eine Anregung des *trans*-AB bei  $\lambda_{pump} = 500$  nm wurden in *n*-Hexan und in *n*-Hexadekan die Fluoreszenz-Abklingkurven bei den beiden intensivsten Fluoreszenzwellenlängen ( $\lambda_{fl} = 655$  und  $672$  nm) aufgenommen. Die Zeitkonstanten lagen für *n*-Hexan bei  $\tau_1 \approx 600$  fs und  $\tau_2 \approx 2.6$  ps. Für *n*-Hexadekan ergaben die Werte:  $\tau_1 \approx 750$  fs und  $\tau_2 \approx 5.5$  ps.

Ausgehend vom reinen *cis*-Isomer, das in dieser Arbeit zum ersten Mal als Reinsubstanz untersucht wurde, konnten die Meßdaten nur mit einer triexponentiellen Datenanpassung befriedigend beschrieben werden. Die erste Zeitkonstante lag in allen Lösungsmitteln unabhängig von der Detektionswellenlänge im Bereich der Zeitauflösung. Der Wert betrug  $\tau_1 = 50 - 75$  fs. Die Analyse ergab für  $\tau_2 \approx 1$  ps. Im Gegensatz zum *trans*-AB mußte eine dritte Konstante eingeführt werden, um die Fluoreszenzprofile bestmöglich zu beschreiben. Der Wert war je nach Lösungsmittel  $\tau_3 = 3 - 30$  ps. In allen Fällen war die ultraschnelle Komponente ( $\tau_1$ ) der dominierende Prozess mit einer relativen Amplitude von  $\geq 70$  %.

#### Vergleich mit Literaturdaten

Die experimentell beobachteten abklingenden Fluoreszenzprofile beider AB-Isomere sind demzufolge für beide Pumpwellenlängen, alle Detektionswellenlängen und in allen Lö-

sungsmitteln eindeutig nicht-exponentiell, in Übereinstimmung mit bisherigen Resultaten für *trans*-AB nach  $S_1$ - [97] und  $S_2$ -Anregung [100, 101]. Die Arbeit von Lu *et al.* ist dabei aktuell die einzige Studie mit Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung, bei welcher die Probe direkt in den  $S_1$ -Zustand angeregt wurde ( $\lambda_{pump} = 432$  nm). Hierbei waren die Abklingzeiten etwa um einen Faktor 1.5 bis 2 kürzer als die in dieser Arbeit gemessenen ( $\lambda_{pump} = 475$  nm). Der Grund hierfür liegt möglicherweise im Einfluß der höheren internen Überschußenergie über dem  $S_1$ -Ursprung, wodurch Schwingungsrelaxationsprozesse beschleunigt werden (s.u.). Desweiteren ist anzumerken, daß der Aufbau von Lu *et al.* keine reflektiven Optikelemente zum Aufsammeln und Refokussieren der Fluoreszenz verwendet, sodaß eine Beeinflussung der Fluoreszenzabklingkurven aufgrund von GVD-Effekten nicht auszuschließen ist.

Für das *trans*-Isomer wurde eine sehr gute Übereinstimmung der vorliegenden Daten mit den Ergebnissen aus transienten Absorptionsmessungen festgestellt. Dasselbe gilt für die *cis*-Form [22, 34], die in dieser Arbeit zum ersten Mal als Reinsubstanz untersucht wurde. Die Übereinstimmung bei den Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  mit den *cis*-Daten aus der Messung beider Isomere im photochemischen Gleichgewicht [22, 34] ist bemerkenswert, was nicht *a priori* zu erwarten ist, da beide Meßmethoden dadurch, daß unterschiedliche  $S_1$ -Übergänge abgefragt werden ( $S_0 \leftarrow S_1$  mit der Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung und  $S_n \leftarrow S_1$  mit der transienten Absorption), auch unterschiedliche Aspekte der  $S_1$ -Moleküldynamik betrachtet werden [34]. Die Fluoreszenz ist in erster Linie auf das Herauslaufen des Wellenpakets aus der Franck-Condon-Region empfindlich, da der Energieabstand zwischen angeregter und Grundzustandsfläche zur konischen Durchschneidung hin immer geringer wird und schnell außerhalb des Detektionsfensters (NIR-Bereich) liegen würde. Eine langsame Komponente aufgrund der flacheren Potentialgradienten außerhalb der Franck-Condon-Region sollte demnach nicht beobachtet werden. Nachdem dies für die  $S_1$ -Dynamik des *trans*-AB nach  $S_2$ -Anregung nicht gefunden wurde [100, 101], haben Lu *et al.* und diese Arbeit nach direkter  $S_1$ -Anregung gezeigt, daß eindeutig eine langsame Komponente vorliegt. Die Diskrepanz zwischen diesen Beobachtungen kann nur mit einem unterschiedlichen Ausgangspunkt der Dynamik auf der  $S_1$ -Potentialfläche erklärt werden, je nachdem, ob eine direkte Präparation des Wellenpakets in  $S_1$  oder eine interne Konversion aus dem oberen Zustand erfolgt.

Die Konstante  $\tau_3$  (3 - 30 ps) auf Seiten des *cis*-AB, die mit beiden Methoden gemessen wird, kann möglicherweise nicht gleichen Ursprungs sein. Diese dritte Komponente wird bei den Absorptionsmessungen auf die Schwingungsrelaxation der nach interner Konversion in den Grundzustand zurückgekehrten Moleküle zurückgeführt. Da



die Fluoreszenzmessungen für die Grundzustandsdynamik nicht empfindlich sind, muß die in dieser Arbeit beobachtete dritte Komponente anderen Ursprungs sein. Da für das *trans*-AB diese dritte Komponente nicht beobachtet wird, erscheint die Bildung eines zyklischen Nebenprodukts [117, 118], ähnlich der Phenanthren-Bildung nach Anregung des *cis*-Stilbens [119, 120], plausibel. Im NMR-Spektrum konnten allerdings keine Hinweise auf eine Photozyklisierung gefunden werden; möglicherweise handelt es sich aber um eine reversible Reaktion [121].

Ein Vergleich der gemessenen Zeitkonstanten für *trans*-AB und *cis*-AB zeigt grundsätzliche Unterschiede der Moleküldynamik für beide Isomerisierungsrichtungen. Zum einen sind sowohl  $\tau_1$  als auch  $\tau_2$  auf *cis*-Seite deutlich schneller als die korrespondierenden Zeiten auf *trans*-Seite ( $\tau_1 < 100$  fs und  $\tau_2 \approx 1$  ps bei *cis*-AB gegenüber  $\tau_1 = 240 - 910$  fs und  $\tau_2 = 1.8 - 4.9$  ps bei *trans*-AB). Zweitens sind die charakteristischen Zeitbereiche beim *cis*-Isomer unabhängig von der Detektionswellenlänge, während für die *trans*-Verbindung in  $\text{CCl}_4$  eine eindeutige Fluoreszenzwellenlängenabhängigkeit beobachtet wurde (von  $\tau_1 = 240$  fs auf  $\tau_1 = 910$  fs und von  $\tau_2 = 1.8$  ps auf  $\tau_2 = 4.4$  ps mit ansteigender Fluoreszenzwellenlänge von  $\lambda_{fl} = 560$  bis 708 nm). Eine ähnliche Tendenz fanden Lu *et al.* in *n*-Hexan. Drittens werden die *cis*-Abklingkurven deutlich durch die schnellste Komponente ( $\tau_1$ ) dominiert ( $\approx 70\%$ ), während diese Komponente auf *trans*-Seite eine etwas geringere Amplitude aufweist.

### Mechanismus der Isomerisierung

Die Schlußfolgerungen für die Moleküldynamik, die aus den ermittelten Ergebnissen gezogen werden können, erfolgt unter Zuhilfenahme der schematischen Darstellung der  $S_0$ - und  $S_1$ -Potentialflächen in Abb. 4.16. Die Anregung bei  $\lambda_{pump} = 475$  nm erzeugt ein kohärentes Wellenpaket in der Franck-Condon-Region auf der  $S_1$ -Fläche mit einer internen Überschußenergie über dem elektronischen Ursprung zwischen  $2000 \text{ cm}^{-1}$  (basierend auf quantenchemischen Rechnungen der Lage des elektronischen Ursprungs [32]) und  $3000 \text{ cm}^{-1}$  (abgeschätzt aus dem Absorptionsspektrum [34]). Die Zeitkonstante  $\tau_1$  wird bei beiden Isomeren dem anfänglichen Herauslaufen des Wellenpakets aus dem Franck-Condon-Bereich zugeordnet. Der lokale Potentialgradient, der die Ausbreitungsrichtung des Wellenpakets vorgibt, ist auf *cis*-Seite sehr viel steiler [31, 32, 95, 103, 105–107], was sich im schnelleren Abklingen der Fluoreszenz bemerkbar macht. Die Dominanz der „schnellen Komponente“ ( $\tau_1$ ) beim *cis*-AB belegt, daß sich das Wellenpaket entlang der Isomerisierungscoordinate in Richtung des  $S_1$ -Minimums ausbreitet, an welchem der Übergang in den Grundzustand durch eine konische Durchschneidung erfolgt. Auf der  $S_0$ -Fläche be-

findet sich das Wellenpaket anfänglich nahe des Übergangszustandes. Die weiterfolgende Reaktion kann nun entweder in Richtung des *trans*- oder des *cis*-Minimums verlaufen. Das genaue Verzweigungsverhältnis spiegelt sich in den Quantenausbeuten für beide Isomerisierungsrichtungen wieder (s. Tab. 4.1).

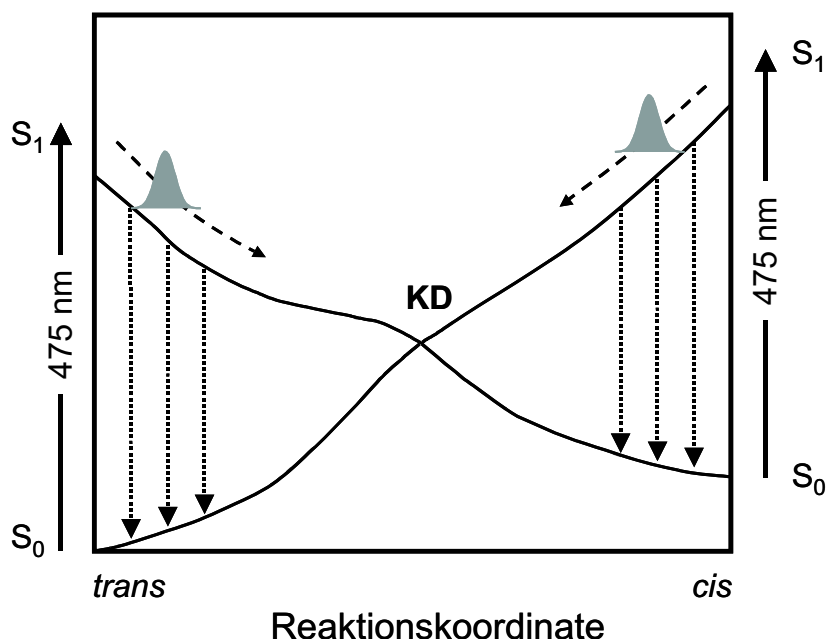


Abbildung 4.16: Schematische Abbildung der  $S_0$ - und  $S_1$ -Potentialflächen von AB. Zu beachten ist das größere Gefälle des Potentialgradienten auf *cis*-Seite. Das Wellenpaket wird nach Anregung bei  $\lambda_{pump} = 475 \text{ nm}$  mit etwa  $2000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  interner Überschussenergie auf der  $S_1$ -Fläche erzeugt. Die gepunkteten senkrechten Pfeile veranschaulichen die Fluoreszenz von unterschiedlichen Punkten der  $S_1$ -Fläche. Mit Voranschreiten des Wellenpakets in Richtung der konischen Durchschneidung (KD) wird eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen erwartet.

Allein aus den Zeitskalen der Moleküldynamik kann beim reinen AB allerdings nicht auf den Charakter der Isomerisierungsreaktion geschlossen werden. Zwar sagen neueste Rechnungen der Potentialflächen eine Energiebarriere entlang der Inversionskoordinaten [31] und eine leichter erreichbare konische Durchschneidung für die Rotationsreaktion voraus, doch sind die energetischen Verhältnisse für beide Reaktionskoordinaten sehr ähnlich, sodaß kein Mechanismus *a priori* ausgeschlossen werden kann.

Eine kompliziertere multidimensionale Reaktionskoordinate mit verschiedenen Anteilen

der klassischen Rotation und Inversion wäre daher ebenfalls möglich. Welcher Anteil dabei überwiegt, wird mittlerweile durch semiklassische Simulationen der nicht-adiabatischen Isomerisierungsdynamik untersucht [107]. Ciminelli *et al.* erhielten die Zeitskalen für die Evolution des Wellenpakets bis zur konischen Durchschneidung, die bemerkenswert gut den experimentellen  $\tau_1$ -Werten entsprechen, wobei außerdem der Unterschied in den gemessenen Zeitskalen für *trans*- und *cis*-AB sehr gut reproduziert wurde.

Der beobachtete langsame Prozess ( $\tau_2$ ) könnte auf Moleküle zurückzuführen sein, die nicht auf *direktem* Wege isomerisieren. Angenommen wird ein „Zerfließen“ des Wellenpakets entlang anderer Koordinaten aufgrund interner Schwingungsenergie-Umverteilung (IVR). Die Folge wäre ein verzögertes Erreichen ( $\tau_2$ ) der konischen Durchschneidung. Wegen der langsameren Anfangsdynamik auf *trans*-Seite wird auch ein größerer Anteil der Moleküle für diese Prozesse empfindlich, was mit den größeren relativen Amplituden von  $\tau_2$  beobachtet wird. Die unterschiedlichen Werte für  $\tau_1$  je nach interner Überschussenergie nach der Anregung im Molekül, kann als Indiz dafür gesehen werden, daß tatsächlich aufgrund von IVR auch andere Koordinaten involviert sind: In dieser Arbeit wurde eine Zeitkonstante von  $\tau_1 = 370$  fs nach Anregung mit  $\lambda_{pump} = 475$  nm (ca.  $2500\text{ cm}^{-1}$  Überschussenergie) und  $\tau_1 \approx 600$  fs nach Anregung mit  $\lambda_{pump} = 500$  nm (ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) in *n*-Hexan gemessen. Der beobachtete Effekt der internen Überschussenergie ist konsistent mit den Daten von Lu *et al.*, wo für eine Anregung bei  $\lambda_{pump} = 432$  nm (ca.  $4500\text{ cm}^{-1}$ ) noch kürzere Zeitskalen ( $\tau_1 \approx 200$  fs) gefunden wurden.

Nicht eindeutig geklärt werden konnte bislang, weshalb im Fall der Lösung von *trans*-AB in  $\text{CCl}_4$  eine Abhängigkeit beider Zeitkonstanten des *trans*-AB von der Fluoreszenzwellenlänge feststellbar war und in den anderen Lösungsmitteln nicht. Wie in Abb. 4.16 skizziert, sind die Potentialgradienten auf *cis*- und *trans*-Seite unterschiedlich steil. Der *cis*-Gradient ist steiler und mit möglicherweise nahezu linearem Abfall [106], sodaß für alle Fluoreszenzwellenlängen gleiche Abklingzeiten gemessen werden. Auf *trans*-Seite ist der Gradient nicht konstant, was zur Folge hätte, daß das Wellenpaket unterschiedliche Beschleunigung erfährt. Dies würde sich in unterschiedlichen Zeitkonstanten je nach Emissionswellenlänge manifestieren. Es kann zu diesem Zeitpunkt nur darüber spekuliert werden, warum die anderen Lösungsmittel die Potentialflächen nicht in dieser Weise beeinflussen. Jedenfalls ist für  $\text{CCl}_4$  im Absorptionsspektrum keine signifikante Verschiebung der  $S_1$ -Bande bezüglich der anderen Lösungsmittel erkennbar (Abb. 4.4).

Ein anderer Ansatzpunkt wäre die Beteiligung der ersten angeregten Triplett-Fläche bei der Isomerisierung. Die Wahrscheinlichkeit für ein ISC-Übergang wäre in  $\text{CCl}_4$  wegen der schweren Chloratome höher als in Lösungsmitteln ohne Schweratom. Dennoch ist eine

Beteiligung der Triplettfläche auf der sub-ps-Zeitskala eher unwahrscheinlich, auch wenn auf Zeitskalen von einigen ps solche Prozesse nicht ausgeschlossen werden können.

Als wahrscheinlichste Erklärung kann die im Vergleich zu allen anderen Lösungsmitteln unterschiedliche System-Bad-Kopplung für das  $\text{CCl}_4$  angesehen werden. Da  $\text{CCl}_4$  nur über niederfrequente Schwingungsmoden verfügt, ist eine effiziente und schnelle Abgabe der Überschussenergie in  $S_1$  über die Schwingungskopplung erschwert [122] und könnte der Grund für die anders geartete Beeinflussung der Potentialflächen im Gegensatz zu den anderen drei Medien sein.

#### Abhängigkeit der Moleküldynamik von der Lösungsmittelviskosität

Ein weiterer Aspekt, der betrachtet werden muß, ist die Abhängigkeit des Fluoreszenzabfalls vom Lösungsmittel. Die vier verwendeten Medien unterscheiden sich beträchtlich in ihren chemischen Eigenschaften und Viskositäten. Der erste Effekt wird unterschiedliche Verschiebungen der Potentialflächen zur Folge haben, was sich speziell auf die Position und die energetische Lage der konischen Durchschneidung zwischen  $S_1$  und  $S_0$  auswirkt. Andererseits sollte die Viskosität des Lösungsmittels direkten Einfluß auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit nehmen.

Tabelle 4.9: Vergleich der Viskositätsabhängigkeit der Zeitkonstanten von *trans*-AB und *cis*-Stilben

Lösungsmittel	Visk. $\eta$ / cPoise	<i>trans</i> - AB <sup>a</sup>		<i>cis</i> - Stilben <sup>b</sup>
		$\tau_1$ /ps	$\tau_2$ /ps	$\tau$ /ps
<i>n</i> -Hexan	0.32	0.37	2.3	1.05
$\text{CCl}_4$	0.97	(0.24 - 0.91)	(1.8 - 4.4)	-
<i>n</i> -Hexadekan	3.24	0.53	3.9	1.55
Methanol	0.57	-	-	0.52
Ethanol	1.20	0.32 <sup>c</sup>	2.1 <sup>c</sup>	-
2-Propanol	2.38	-	-	0.82
1-Dekanol	13.4	-	-	1.37
Ethylenglykol	$\approx 17$	0.51	4.9	-

<sup>a</sup> Diese Arbeit (Mittelwerte aller Fluoreszenzwellenlängen)

<sup>b</sup> Nach Ref. [78, 123, 124]

<sup>c</sup> Nach Ref. [22]

Eine Erhöhung der Lösungsmittelviskosität sollte sich im Fall eines Rotationsmechanismus aufgrund der großen Torsionsamplitude stärker auswirken als für die Inversion, wo sich der Phenylring in der Molekülebene durch das Solvens bewegt.

In Tab. 4.9 sind die Zeitkonstanten für verschiedene Lösungsmittelviskositäten zusammengestellt. Der Viskositätseffekt wird in einer vergleichenden Betrachtung chemisch ähnlicher Lösungsmittel sichtbar, z.B. *n*-Hexan und *n*-Hexadekan, dessen Viskosität um einen Faktor 10 größer als die des *n*-Hexan ist. Für beide Medien lassen sich die Daten des *trans*-AB (die Zeitkonstanten des *cis*-AB sind nicht gut genug bestimmt) mit den Literaturdaten des *cis*-Stilben vergleichen, dessen Isomerisierung auf der  $S_1$ -Fläche als ultraschnelle Rotation [125] ohne Barriere verläuft. Ein Vergleich mit *trans*-Stilben ist aufgrund der dort vorliegenden Barriere auf der Rotationskoordinate nicht möglich [126–128]. Der Anstieg der Zeitkonstante um einen Faktor 1.5, der beim *cis*-Stilben ermittelt wurde, konnte ebenfalls für beide Zeitkonstanten des *trans*-AB gefunden werden (s. Tab. 4.9). Diese Ähnlichkeit ist gleichfalls in alkoholischen Lösungsmitteln zu finden. Bei Erhöhung der Viskosität um einen Faktor 24 (Methanol  $\rightarrow$  1-Dekanol) verlangsamt sich die Stilbenreaktion um einen Faktor 2.7. Beim *trans*-AB wird der gleiche Trend festgestellt: Bei Erhöhung der Viskosität um einen Faktor 14 (Ethanol  $\rightarrow$  Ethylenglykol) verlangsamt sich  $\tau_1$  um einen Faktor 1.6 und  $\tau_2$  um einen Faktor 2.2. Dieser qualitative Vergleich würde somit für eine Rotationsreaktion im  $S_1$ -Zustand sprechen. Dennoch ist dieser Effekt nicht so dominant, als daß die Inversion hundertprozentig ausgeschlossen werden könnte.

Der Rotationsmechanismus beim Stilben galt seit über 10 Jahren als gesichert [119, 129–132]. Allerdings gab es in letzter Zeit Vorschläge für alternative Mechanismen, die von Polyenisomerisierungen her bekannt sind [133]. Danach sind gewisse Verdrillungen der Geometrie unter Beteiligung von Inversionsanteilen denkbar. Rau und Waldner [134] untersuchten und verglichen Stilbenophane und Azobenzophane (ABP, s.o.), bei denen nur die Inversion als Isomerisierungsoption aktiv sein sollte. Auf Seiten der Stilbenophane war die Quantenausbeute für die Isomerisierung allerdings Null, sodaß es bisher von experimenteller Seite beim Stilben keine Hinweise für einen komplizierteren Mechanismus gibt.

#### 4.1.5.2 Fluoreszenz-Zeit-Profile und Isomerisierungsmechanismen von *trans*-AB-Krone und *trans*-BiPAC-AB

Ermittelte Zeitkonstanten und Vergleich mit Literaturdaten

Für beide AB-Derivate wurden zum ersten Mal zeitaufgelöste Fluoreszenzprofile gemessen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die  $S_1$ -Dynamik für den Verlauf der Reaktionskoordinate vom Franck-Condon-Bereich zur konischen Durchschneidung hin untersucht, da auf dieser Potentialfläche die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte für die Photoisomerisierung abzulaufen scheinen [100–102]. Im Gegensatz zur transienten Absorption ist die Fluoreszenzdetektion nur für diese angeregte Potentialfläche empfindlich. Die gemessenen Zeitkonstanten waren für beide Derivate sehr ähnlich:  $\tau_1 = 0.79$  ps und  $\tau_2 = 20.3$  ps für AB-Krone sowie  $\tau_1 = 1.05$  ps und  $\tau_2 = 19.0$  ps für BiPAC-AB. Die einzigen zeitaufgelösten Literaturdaten für AB-Krone sind die von Lednev *et al.* [109]. Mit der Methode der transienten Absorption nach  $S_2$ -Anregung wurde ein im wesentlichen monoexponentielles Zeitprofil mit  $\tau = 2.6$  ps gemessen. Es scheinen signifikante Unterschiede der Dynamik nach  $S_1$ - und  $S_2$ -Anregung zu existieren.

#### Molekülstruktur von AB-Krone und BiPAC-AB

Es wurden Dichtefunktionalrechnungen auf B3LYP/3-21G-Niveau zur Strukturoptimierung von AB-Krone und BiPAC-AB durchgeführt. Die ermittelte Struktur für AB-Krone ist in Abb. 4.17, die Struktur für BiPAC-AB in Abb. 4.18 dargestellt.

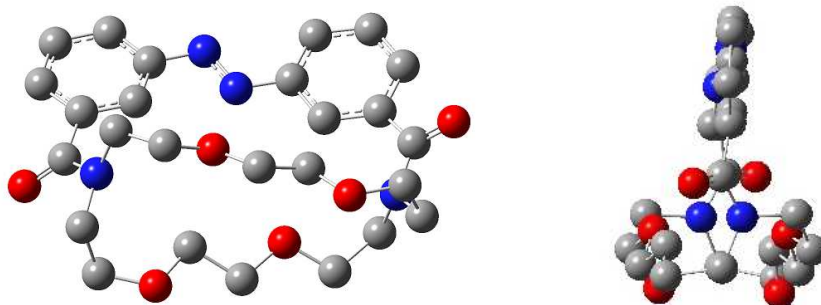


Abbildung 4.17: Quantenchemisch berechnete Struktur von AB-Krone: Schräge Vorderansicht (links), aus der Seitenansicht (rechts) ist erkennbar, daß die *trans*-AB-Einheit etwas verdrillt und nicht mehr planar ist.

Wie aus Abb. 4.17 zu entnehmen ist, wäre für AB-Krone eine Rotation allenfalls im Fall einer gleichzeitigen Verdrillung des Brückengerüsts um die Aminocarbonylbindungen möglich. Die Wahrscheinlichkeit für eine solch (hochdimensionale) komplizierte Reaktionskoordinate ist allerdings gering, da zusätzliche Barrieren zu überschreiten sein dürften, welche nur noch eine Dynamik auf längeren Zeitskalen zuließen. Somit kann für die Isomerisierungscoordinate nur eine Inversion in Frage kommen. Mit der zusätzlichen Un-

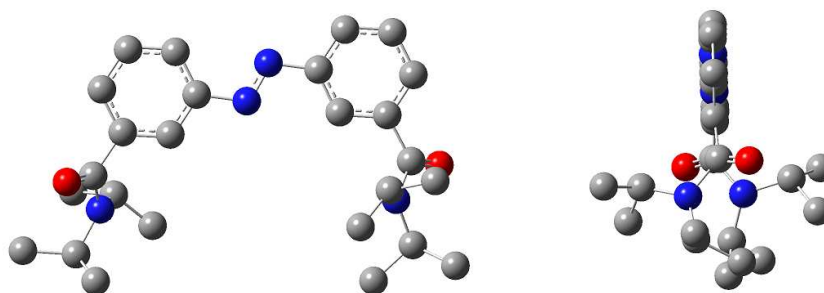


Abbildung 4.18: Quantenchemisch berechnete Struktur von BiPAC-AB: Vorderansicht (links), aus der Seitenansicht (rechts) ist erkennbar, daß die *trans*-AB-Einheit planar ist.

tersuchung des BiPAC-AB konnte eine Unterscheidung zwischen *offener* (Rotation und Inversion möglich) und *geschlossener* (nur Inversion möglich) Modifikation bei gleicher chemischer Natur der Substituenten getroffen werden.

#### Mechanismus der Isomerisierung

Daß die Dynamik auf den gleichen Zeitskalen abläuft, kann als Hinweis auf das Vorliegen eines ähnlichen Mechanismus gedeutet werden, der im wesentlichen einer Inversion entsprechen sollte. Die Anfangsdynamik findet bei beiden Molekülen auf einer ähnlichen Zeitskala wie beim unsubstituierten AB statt (0.79 und 1.05 ps gegenüber 0.37 ps), d.h. das Herauslaufen des Wellenpakets aus dem Franck-Condon-Bereich ist in allen drei Fällen ultraschnell. Die zeitlichen Abstufungen sind durch die unterschiedlichen sterischen Verhältnisse erklärbar, welche den Potentialgradienten beeinflussen. Die zweite Zeitkonstante wurde beim AB als eine „mäandrierende“ Bewegung des Wellenpakets nach IVR auf der multidimensionalen Potentialfläche zur konischen Durchschneidung hin gedeutet. Die Zeitkonstante von etwa 3 ps für *trans*-AB erhöht sich auf 20 ps im Fall der verwendeten Derivate. Eine mögliche Erklärung wäre das vorliegende Substitutionsmuster, welches viel mehr Freiheitsgrade ( $3N-6$ ) für das „Zerfließen“ des Wellenpakets zur Verfügung hat als beim reinen AB. Das bedeutet, daß auf dem Weg von einer *verzerrten* (falschen) Molekülgeometrie zur konischen Durchschneidung auch mehr interne *Umstrukturierung* geleistet werden muß, was die *indirekte* Ankunft des Wellenpakets am photochemischen Trichter somit verzögert. Da bei beiden Substituenten in etwa die gleiche Anzahl an Atomen mit nahezu gleichen Massen beteiligt sind, findet die langsame Dynamik bei beiden Derivaten auch auf der gleichen Zeitskala (20 ps) statt. Auf der Zeitskala des schnellen Prozesses (Herauslaufen des Wellenpakets aus dem Franck-Condon-Bereich) spielen die internen Umstrukturierungen nur auf *direktem* Weg entlang der Reaktionskoordinate eine Rolle, da

die Dynamik im wesentlichen durch den anfänglich steilen Potentialgradienten in Richtung der konischen Durchschneidung bestimmt wird. Dadurch wird die im Vergleich zu  $\tau_2$  viel geringere Abstufung ( $\tau_1 = 0.37$  ps bei *trans*-AB gegenüber 0.79 bzw. 1.05 ps bei den Derivaten) der schnellen Komponente plausibel.

Die in dieser Arbeit ermittelte ähnliche Moleküldynamik bei AB-Krone und dem Muttermolekül sowie die gleichen Quantenausbeuten sind ein Indiz für das Vorliegen ähnlicher Mechanismen, in welchen ein überwiegender Inversionsanteil in der Gesamtreaktionskoordinate implementiert ist. Die Quantenausbeuten der Isomerisierung für *trans*-AB und AB-Krone nach  $S_1$ -Anregung (Mittelung aller Literaturdaten für *trans*-AB) sind praktisch identisch ( $\phi \approx 0.28$ ), während nach  $S_2$ -Anregung deutlich unterschiedliche Werte zu verzeichnen sind (Tab. 4.1, 4.2). Deshalb wurde beiden Molekülen im ersten angeregten Zustand eine Inversionskoordinate für die Isomerisierungsreaktion zugeordnet [26, 93, 94]. Neueste quantenchemische Rechnungen ergaben allerdings eine leichte Barriere auf Seiten der Inversion [31] und eine ohne Barriere zu erreichende konische Durchschneidung für die korrespondierende Rotation. Darüberhinaus wird ein alternativer und energetisch günstiger Mechanismus diskutiert, der eine Inversion an beiden Stickstoff-Zentren mit einem nahezu linearen Übergangszustand enthält.

#### 4.1.5.3 Fluoreszenz-Zeit-Profile und Isomerisierungsmechanismus von *trans*-ppAB

Ermittelte Zeitkonstanten und Vergleich mit Literaturdaten

In dieser Studie wurden Untersuchungen in verschiedenen unpolaren und polaren, sowie protischen und aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt. Für alle verwendeten Solventien gilt, daß das Abklingverhalten der Fluoreszenz sehr gut biexponentiell beschrieben werden kann. Eine Ausnahme bilden lediglich die Kurven für *n*-Hexan und *n*-Hexadekan bei der kürzesten Wellenlänge (606 nm). In diesen Fällen konnte der  $\chi^2$ -Wert durch eine triexponentielle Datenanpassung mit einer noch schnelleren Komponente etwas reduziert werden. Die Zeitskala ( $\approx 25$  fs) und Amplitude ( $\approx 98$  % der Gesamtamplitude) dieser „ultraschnellen“ Komponente und die nur geringe Verbesserung der Datenanpassung trotz zweier zusätzlicher Parameter in Kombination mit nahezu unveränderten Parametern für die beiden anderen Prozesse rechtfertigen eine solche Datenanpassung aber nicht. Es wurden  $\text{CCl}_4$ , *n*-Hexan und *n*-Hexadekan als unpolare und 1,4-Dioxan, *n*-Butanol und Methanol als zunehmend polare Lösungsmittel verwendet. Aufgrund des „push-pull“-Effekts der Amino- bzw. Nitrogruppe ist für ppAB ein *Durchstimmen* der Potentialtopologie mit der



Polarität der Lösungsumgebung als Kontrollparameter möglich. Die beiden Alkohole boten zusätzlich die Möglichkeit, den Einfluß protischer Umgebung auf die beobachtete Moleküldynamik zu überprüfen. In *n*-Hexan und *n*-Hexadekan war der Wert von  $\tau_1 = 270$  - 770 fs abhängig von der Detektionswellenlänge. Die langsamere Dynamik lag im Bereich  $\tau_2 = 6.9$  - 20.7 ps. In  $\text{CCl}_4$  hatten die Konstanten folgende Werte:  $\tau_1 = 110$  - 850 fs und  $\tau_2 = 0.9$  - 11.0 ps. In den protischen Lösungsmitteln lauteten die Konstanten bei  $\lambda_{fl} = 606$  nm:  $\tau_1 = 330$  fs und  $\tau_2 \approx 4$  ps. Die schnellste Dynamik wurde in Dioxan beobachtet:  $\tau_1 \approx 100$  fs und  $\tau_2 \approx 700$  fs.

Die einzigen in der Literatur bekannten Vergleichsdaten, die mit entsprechender Zeitauflösung gemessen wurden, stammen aus den Arbeiten von Schmidt *et al.* [73,111], die für ppAB in Toluol die transiente Absorption und zeitaufgelöste Fluoreszenz nach  $S_1$ -Anregung bei 480 nm untersuchten. Mit beiden Methoden wurden vergleichbare Zeitkonstanten erhalten, wobei zwei Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen gefunden wurden:  $\tau_1 \approx 100$  fs für die schnelle Dynamik und  $\tau_2 \approx 800$  fs für die langsamere Dynamik. Die leichte Beschleunigung der Prozesse verglichen mit den Zeitkonstanten für das *trans*-AB wurde von Schmidt *et al.* auf eine Modifikation der Potentialflächen durch die CT-Substitution zurückgeführt. Eine Unterscheidung zwischen Rotations- und Inversionsmechanismus wurde auch in diesem Fall nicht vorgenommen.

#### Abhängigkeit der Moleküldynamik vom Lösungsmittel

Als wesentliche Veränderungen im Vergleich zu *trans*-AB ergaben sich die Wellenlängenabhängigkeit in *n*-Hexan und *n*-Hexadekan, die insgesamt viel stärker ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern und die Sonderrolle der protischen Lösungsmittel.

Diese Beobachtungen verdeutlichen die Empfindlichkeit der CT-Potentialflächen gegenüber unterschiedlicher Lösungsmittel-Polarität. Die Elektronendichte des  $\pi$ -Systems verschiebt sich mit der Polarität des Mediums. Die Krümmung der Potentialflächen nach Abb. 4.16 scheint eine intrinsische Eigenschaft des ppAB zu sein, da in jedem Lösungsmittel (und nicht wie bei *trans*-AB nur in  $\text{CCl}_4$ ), in dem bei verschiedenen Fluoreszenzwellenlängen gemessen wurde, eine Abhängigkeit des Abklingverhaltens von der Fluoreszenzfarbe existierte (auch bei Schmidt *et al.*).

Im Fall des ppAB liegen die  $S_1$ - und die  $S_2$ -Zustände energetisch sehr dicht beisammen oder überlappen sogar, sodaß man nicht mehr davon ausgehen kann, daß die Dynamik nach Anregung bei  $\lambda_{pump} = 475$  nm nur auf einer Fläche abläuft. Beide Potentialflächen werden stark miteinander wechselwirken. Quantenchemische Rechnungen der angeregten

Zustände, welche diesen Sachverhalt genauer beschreiben, sind in der Literatur bis zum heutigen Tage nicht bekannt. Dennoch könnte eine starke Wechselwirkung der beiden ersten angeregten Zustände grundsätzlich eine Flächentopologie verursachen, bei der sich das Wellenpaket am Anfang entlang eines sehr steilen Gradienten schnell aus der Franck-Condon-Region entfernt (kurzwellige Fluoreszenz), und die in der Nähe der konischen Durchschneidung (langwellige Fluoreszenz) deutlich flacher verläuft.

Generell läßt sich sagen, daß die schnelle Komponente viel weniger von der Umgebung beeinflusst zu werden scheint als die langsamere Komponente. Bei 606 nm wurde für alle Lösungsmittel ein Wert von  $\tau_1 \approx 300$  fs gemessen, außer für 1,4-Dioxan, in welchem  $\tau_1 < 100$  fs war. Die Konstante  $\tau_2$  variierte in diesem Wellenlängenbereich zwischen 3.5 und 17.3 ps, der Wert für Dioxan betrug sogar nur 0.6 ps. In den unpolaren, aprotischen Solventien *n*-Hexan und *n*-Hexadekan sieht das Abklingverhalten naturgemäß recht ähnlich aus (Abb. 4.12). Überraschenderweise ist anders als beim *trans*-AB der zweite Prozess ( $\tau_2$ ) in *n*-Hexadekan mit 6.9 - 14.8 ps schneller als in *n*-Hexan mit 17.3 - 20.7 ps. Dies verdeutlicht, daß kompliziertere Vorgänge als beim *trans*-AB vorliegen, die schon auf geringe chemische Veränderungen der Umgebung empfindlich sind. Möglicherweise spielt die Polarisierbarkeit hier eine Rolle.

In den polaren Lösungsmitteln werden die moleküldynamischen Prozesse tendenziell beschleunigt, da durch den solvens-unterstützten Ladungstransfer die Potentialenergie abgesenkt und dadurch das Gefälle für die *direkte* und für die *mäandrierende* Wellenpaketpropagation steiler wird. Darüber hinaus könnte es zur Bildung eines TICT<sup>3</sup>-Zustandes kommen, bei der die Ebene der Donorgruppe senkrecht zur Ebene der Akzeptorgruppe steht. Dieser Zustand bildet sich in unpolaren Medien nicht aus. Eine Erklärung für die langsameren Zeiten der (polaren) Alkohole im Vergleich zu den (polaren) Dioxan-Daten ist möglicherweise die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken-Bindungen mit der zentralen Azogruppe im Grundzustand. Durch Protonierung des Stickstoffs wird der ( $n\pi^*$ )-Übergang energetisch angehoben [135, 136]. Das bedeutet, daß bei gleichbleibender Anregungswellenlänge weniger interne Überschußenergie im Franck-Condon-Bereich deponiert wird, was wiederum eine langsamere IVR-Dynamik zur Folge hätte als in Dioxan.

Eine andere Interpretation der Dioxan-Ergebnisse, die im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln eine sehr viel schnellere Dynamik auf den angeregten Potentialflächen beinhalten, wäre ein Mechanismuswechsel und damit eine völlig andere Reaktionskoordinate. Die in Toluol gemessenen Daten von Schmidt *et al.* sind mit den in Dioxan gemessenen nahezu identisch, obwohl sich beide Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Polarität deutlich un-

terscheiden. Möglicherweise haben  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen zwischen Toluol und ppAB ganz ähnliche Einflüsse auf das  $\pi$ -System des ppAB wie polare Lösungsmittel.

#### Mechanismus der Isomerisierung

Die Frage, ob die Isomerisierung als Rotation oder als Inversion abläuft, ist auch im Fall des ppAB mit den vorliegenden Daten nicht eindeutig zu klären. Die ähnlichen Zeitskalen der Isomerisierungsdynamik für *trans*-ppAB und *trans*-AB läßt den Rückschluß auf ein und denselben Mechanismus zu. Da für ppAB aufgrund der Donor-Akzeptor-Verschiebung die Bindungsordnung der zentralen Azobindung reduziert wird (Abb. 4.10) und somit weniger Doppelbindungscharakter besitzen sollte als im reinen AB, läßt sich dies unter Umständen als Hinweis auf die Rotation deuten. Für die Isomerisierung von ppAB im Grundzustand wurde in unpolaren Medien die Inversion und in polaren Medien die Rotation bereits als plausibler Mechanismus diskutiert [137–140]. Ob dieser Sachverhalt auch für die Photoisomerisierung gegeben ist, kann erst mithilfe quantenchemisch berechneter Potentialflächen geklärt werden, die bis zu diesem Zeitpunkt in der Literatur nicht existierten. Insgesamt zeigen die ermittelten Zeitkonstanten für ppAB eine Beschleunigung der Dynamik, wenn man von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln geht. Eine Rotationsreaktion, die mit zunehmendem Einfachbindungscharakter beschleunigt wird, erscheint daher durchaus plausibel.

#### 4.1.6 Schlußfolgerungen

Der Vergleich der Photoisomerisierungsdynamik der untersuchten AB-Derivate beleuchtet interessante Details der Moleküldynamik der Isomerisierung und trägt zum genaueren Verständnis des Reaktionsverlaufes bei.

- Beim unsubstituierten AB sind klare Unterschiede der Dynamik beider Isomere zu erkennen: Die  $S_1$ -Potentialfläche fällt auf *cis*-Seite steiler in Richtung der konischen Durchschneidung ab als auf der *trans*-Seite.
- Der Vergleich der Viskositätsabhängigkeit der ermittelten Zeitkonstanten mit dem isosteren *cis*-Stilben kann als Hinweis darauf interpretiert werden, daß die Reaktionskoordinate zumindest überwiegende Anteile einer Rotationsbewegung um die zentrale N-N-Bindung aufweist.
- Die beiden Aminocarbonyl-Derivate AB-Krone (geschlossen, nur Inversion möglich) und BiPAC-AB (offen, beide Mechanismen möglich) zeigten eine Isomerisierungsdynamik auf ähnlichen Zeitskalen. In diesem Fall kann damit auf einen analogen

Reaktionsmechanismus - Inversion oder konzertierte Inversion - geschlossen werden. Wenn man deshalb auch beim unsubstituierten AB Inversion zugrundelegt, ließe sich die Verlangsamung der Dynamik durch Substitution aufgrund der unterschiedlichen sterischen Beanspruchung bei der molekularen Umstrukturierung während der Isomerisierung erklären.

- Die gemessenen Zeitkonstanten des ppAB waren, wahrscheinlich aufgrund des starken CT-Charakters der angeregten Potentialflächen, stark abhängig von der chemischen Natur der Lösungsmittel. Von unpolaren bis hin zu polaren Medien ist eine Beschleunigung der Moleküldynamik zu beobachten, die möglicherweise durch den abnehmenden Doppelbindungscharakter der zentralen N-N-Bindung erklärt werden könnte, falls man den Rotationsmechanismus voraussetzt.

In dieser Arbeit wurde damit zum ersten Mal gezeigt, daß die Inversion (AB-Krone) auf ultraschnellen Zeitskalen, die auch bei Derivaten mit beiden Isomerisierungsfreiheitsgraden gemessen wurden, abläuft.

In Zukunft sollen weitere geeignet substituierte AB-Derivate in Absorption und Emission untersucht werden. Parallel dazu sollen quantenchemische Rechnungen auf CASSCF-Niveau und Dynamiksimulationen für jedes behandelte Molekül durchgeführt werden. Geplant ist zudem eine Untersuchung der Viskositätsabhängigkeit in überkritischen Lösungsmitteln, die in der Literatur für das Stilben bereits bekannt ist. Das Durchstimmen der Viskosität in ein und demselben Lösungsmittel läßt einen eindeutigeren Vergleich mit der Stilben-Dynamik zu, ohne die chemische Natur der Medien miteinbeziehen zu müssen.

## 4.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie und strahlungslose elektronische Desaktivierungsdynamik von Adenin und Adenosin

Träger des Erbguts fast aller irdischen Lebensformen ist die DNA. Die Verschlüsselung der Information beruht auf den speziellen Paarungseigenschaften der zentralen Bestandteile der DNA, den Nukleobasen Adenin, Thymin<sup>4</sup>, Cytosin und Guanin, von denen sich jeweils zwei (A und T sowie C und G) über Wasserstoffbrückenbindungen aneinanderlagern können.

Seit der Entdeckung dieses Mechanismus, der die berühmte Doppelhelixstruktur des DNA-Doppelstranges zur Folge hat, durch Watson und Crick [141] vor gut 50 Jahren wird die Untersuchung der DNA und ihrer Eigenschaften mit sehr großer Intensität betrieben. Dabei gibt es zwei Hauptschwerpunkte: Zum einen die *statischen* Eigenschaften der DNA, deren Untersuchung mit der Entzifferung und der Kartographie des menschlichen Genoms sowie der kristallographischen Abbildung der makromolekularen Struktur vor wenigen Jahren einen vorläufigen Höhepunkt verzeichnete. Zum anderen interessieren seit kurzem auch die *dynamischen* Eigenschaften, über die bis heute viel weniger bekannt ist.

Die biologische Evolution war insbesondere vor Bildung der Ozonschicht der intensiven solaren Strahlung ausgesetzt. Die Adaptation des Replikationsmechanismus erster Lebensformen an diese hohe UV-Dosis war zwangsläufig notwendig. Nach dem Prinzip des *survival of the fittest* kristallisierten sich die Nukleobasen als Träger der Information heraus. Diese Verbindungen haben ein Pyrimidin(T,C)- bzw. Purin(A,G)-Grundgerüst und zeichnen sich durch eine extrem hohe Photostabilität bis in den UV-Bereich aus. Über die Art und Weise, wie diese Moleküle die absorbierte UV-Energie wieder abgeben können, ohne daß erbgutschädigende Photoreaktionen ablaufen, ist bis jetzt nur wenig bekannt. Zwei Aspekten scheint dabei eine Schlüsselrolle zuzukommen. Erstens beginnt verglichen mit ihren unsubstituierten Kohlenwasserstoff-Analoga die elektronische Absorption der Nukleobasen erst bei kürzeren UV-Wellenlängen aufgrund der Reduzierung der Aromatizität durch Einfügen von N-Heteroatomen in das aromatische  $\pi$ -System [142]. Zweitens haben die angeregten elektronischen Zustände aller DNA-Basen ultrakurze Lebensdauern [20, 142]. Die Energie der absorbierten UV-Strahlung wird sehr schnell durch strahlungslose nicht-adiabatische Übergänge umverteilt, welche das Molekül in den elektronischen Grundzustand zurückbringen. Dies geschieht auf schnelleren Zeitskalen als die,

---

<sup>4</sup> In der RNA (**R**ibo**N**ucleic **A**cid) ist Thymin gegen Uracil ausgetauscht.

innerhalb derer schädliche Nebenreaktionen im angeregten Zustand ablaufen. Neben diesen molekularen Energierelaxations-Mechanismen hat die Natur zusätzlich eine Vielzahl aktiver biologischer Reparaturmechanismen entwickelt, durch die eventuell photochemisch geschädigtes Material ausgetauscht wird. Dieser Apparat wird durch die intra- und intermolekularen Energieumverteilungsprozesse entscheidend entlastet, sodaß fehlerfreie Erbgutinformation für die Replikation bei der Zellteilung überhaupt gewährleistet werden kann.

Eine detaillierte Untersuchung der nicht-adiabatischen photophysikalischen und photochemischen Dynamik der einzelnen Nucleobasen, Nucleoside, Nucleotide, möglicher Tautomere und anderer natürlicher und synthetischer Derivate ist von außerordentlicher Bedeutung, um die natürliche, molekulare UV-Schutz-Strategie zu verstehen.

In Abb. 4.19 sind die Strukturformeln der für diese Arbeit relevanten Moleküle 9H-Adenin (9H-Ade), 7H-Adenin (7H-Ade) und Adenosin (Ado) dargestellt.

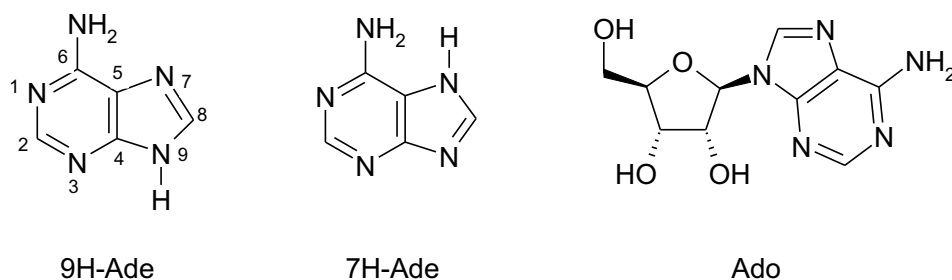


Abbildung 4.19: Strukturformeln der in Wasser vorkommenden Tautomere des Adenins sowie des Adenosins

In dieser Arbeit werden erste Resultate einer Untersuchung der Abhängigkeit der Lebensdauern von der Anregungsenergie präsentiert. Mittels Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung wurde Ade in  $\text{H}_2\text{O}$  und im aprotischen Solvens 1,4-Dioxan sowie Ado in  $\text{H}_2\text{O}$  gemessen. Die Lebensdauern für den angeregten Zustand des 9H-Tautomers von Ade in wässriger Lösung waren in der Größenordnung von etwa 0.37 ps für Pumpwellenlängen  $\lambda \leq 260$  nm und ca. 0.66 ps für  $\lambda \geq 274$  nm. Die vorliegende Abnahme der Lebensdauer um fast einen Faktor zwei mit Erhöhung der Pumpenergie kann möglicherweise ein Hinweis auf die Öffnung eines anderen strahlungslosen Relaxationswegs im untersuchten Wellenlängenbereich sein, welcher dem vorgeschlagenen  $\pi\sigma^*$ -Zustand [143] entspricht.

### 4.2.1 Stand der Forschung

Erste Hinweise auf einen ultraschnellen strahlungslosen Energietransfer aus den angeregten elektronischen Zuständen ergaben sich aus den extrem niedrigen Fluoreszenz-Quantenausbeuten aller Nukleobasen [142]. Für Ade beträgt der Wert in wässriger Lösung bei Raumtemperatur  $\phi \approx 3 \times 10^{-4}$ . Die beobachtete Fluoreszenz wurde in erster Linie dem zu einem geringeren Anteil vorliegenden 7H-Ade-Tautomer zugeschrieben [144, 145]. Das "kanonische", d.h. thermodynamisch stabile, 9H-Tautomer hat eine noch niedrigere Quantenausbeute<sup>5</sup>.

Es wurde postuliert, daß die strahlungslose Relaxation in den  $S_0$ -Grundzustand über einen nicht-strahlenden Zwischenzustand verläuft. Eine oft zitierte Arbeit sind die quantenchemischen Rechnungen von Broo [147], dessen Schlußfolgerungen über den Mechanismus sich folgendermaßen zusammenfassen lassen: Der angeregte emittierende  $\pi\pi^*$ -Zustand und ein nahezu isoenergetischer dunkler  $n\pi^*$ -Zustand sind durch eine minimale Energiebarriere, die durch eine vermiedene Kreuzung beider Potentialflächen verursacht wird, voneinander getrennt. Das Minimum der  $n\pi^*$ -Potentialfläche bei relaxierter Geometrie liegt dabei etwas tiefer als das des  $\pi\pi^*$ -Zustands. Durch vibronische Kopplung beider Zustände, welche durch eine die Molekül-Planarität aufhebende (sog. „out-of-plane“) Schwingung vermittelt wird, gelangen die Moleküle von der Franck-Condon-Region in ein neues Minimum der Potentialfläche, das überwiegend  $n\pi^*$ -Charakter besitzt. Die nachfolgende gleichfalls ultraschnell verlaufende Konversion auf die Grundzustandsfläche wurde von Lim [148] durch die vibronische Wechselwirkung der  $n\pi^*$  und  $\pi\pi^*$  Zustände erklärt, die den Energieabstand zum Grundzustand entlang der Kopplungskordinate reduziert und zu vergrößerten Franck-Condon-Faktoren für die interne Konversion nach  $S_0$  führt.

In den letzten Jahren wurden durch neue Untersuchungen am Ade und einigen Derivaten große Fortschritte erzielt. Diese experimentellen Studien lassen sich in drei Kategorien zusammenfassen: Vibronische Gasphasenspektroskopie an Molekularstrahlen, Lebensdauermessungen in Molekularstrahlen und Untersuchungen in wässriger Lösung mit der Methode der transienten Absorption und Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung jeweils mit Femtosekunden-Auflösung. Die Resultate werden im folgenden resümiert:

- Molekularstrahlspektren, die durch resonanz-verstärkte Zweiphotonen-Ionisation (R2PI) und laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) erhalten wurden, zeigten eine nur geringe Anzahl aufgelöster vibronischer Banden im Bereich von 35500 bis etwa 36700  $\text{cm}^{-1}$  und eine breite kontinuierliche Absorption bei höheren Energien [35, 149–154].

---

<sup>5</sup>  $\phi = 0.86 \times 10^{-4}$  wurde kürzlich für das („tautomer-analoge“) Desoxy-Ado berichtet [146].

Kim *et al.* ordneten ein vorhandenes intensives Signal bei  $36105\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 277.0\text{ nm}$ ) dem Ursprung des  $\pi\pi^*$ -Zustands zu. Ein schwaches Band im R2PI-Spektrum bei etwa  $35500\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 281.7\text{ nm}$ ), welches nur ca.  $600\text{ cm}^{-1}$  niedriger liegt, wurde als Ursprung des  $n\pi^*$ -Zustands interpretiert [149]. Die Schlußfolgerung war also, daß der  $S_1$ -Zustand des Ade  $n\pi^*$ -Charakter hat und stark mit dem  $\pi\pi^*$ -Zugang koppelt, welcher aufgrund seiner hohen Oszillatorstärke für die starke UV-Absorption verantwortlich ist. Zusätzliche R2PI- und IR-UV-Doppelresonanz-Messungen der Gruppen um de Vries und Kleinermanns bestätigten dies [152, 153]. Lührs *et al.* gaben eine Lebensdauer des angeregten  $\pi\pi^*$ -Zustands an seinem Ursprung von ca. 9 ps an [35] an.

- Bei höheren Anregungsenergien, im spektral breiten Absorptionskontinuum, wurde die Lebensdauer mit Femtosekunden-Auflösung bestimmt. Dabei wurden die Moleküle bei einer festen Pumpwellenlänge von  $\lambda_{pump} = 267\text{ nm}$  angeregt. Der Nachweis erfolgte mittels Multiphotonen-Ionisation durch die Ti:Sa-Fundamentale bei 800 nm. Die Lebensdauer des Ade im oberen Niveau (also die Zeitkonstante aus den beobachteten exponentiellen Abklingprofilen) war mit  $\tau = 1\text{ ps}$  [36, 155] kürzer als die Lebensdauer am elektronischen Ursprung (9 ps), aber länger als die gemessenen Werte in kondensierter Phase (s.u.). Ullrich *et al.* konnten aus Photoelektronenspektren zwei unterschiedliche Prozesse mit Zeitkonstanten von 0.05 und 0.75 ps extrahieren [156, 157]. Im Vergleich mit den viel längeren Lebensdauern am elektronischen Ursprung des ersten angeregten Zustands zeigte sich, daß die strahlungslose Dynamik entscheidend von der vibronischen Überschußenergie im Molekül abhängt.
- Eine dritte Klasse von Experimenten wurde mit Ade und Ado in wäßriger Lösung und damit nahe der physiologischen Bedingungen durchgeführt. In den 80er und 90er Jahren wurden mit ps-Auflösung zum einen zahlreiche transiente Absorptionsmessungen [158–162] und zum anderen zahlreiche Fluoreszenzmessungen mit Schlierenkamera-Detektion [163–165] durchgeführt. In den darauffolgenden Femtosekunden-Experimenten wurden die Moleküle mit der dritten Harmonischen eines Ti:Sa Lasers gepumpt, die Lebensdauern wurden entweder mit der Methode der transienten Absorption eines Weißlicht-Kontinuums oder durch Aufwärtskonvertierung der Fluoreszenz ermittelt. Im Gegensatz zu den Gasphasenexperimenten bei gleicher Anregungswellenlänge konnten die beobachteten Abklingprofile für Ade nicht mit einer einzigen Exponentialkurve beschrieben werden. Mit biexponentieller Datenanpassung wurden zwei unterschiedliche Zeitkonstanten erhalten:  $\tau_1 \approx 0.2\text{ ps}$



und  $\tau_2 \approx 8.5$  ps [166, 167]; Für Ado konnten die Daten mit Zeitkonstanten zwischen ca. 0.2 und 0.5 ps angepasst werden [146, 166, 168–170].

Trotz dieser experimentellen Ergebnisse ist der Mechanismus, nach dem die elektronische Relaxationsdynamik der Nukleobasen abläuft, bis heute nicht verstanden. So sagten verschiedene quantenchemische Berechnungen der angeregten Potentialflächen jeweils unterschiedliche energetische Reihenfolgen der nahezu isoenergetischen optisch „hellen“  $\pi\pi^*$ - und der dunklen  $n\pi^*$ -Zustände voraus [143, 147, 171–174]. Der Existenz zweier  $\pi\pi^*$ -Zustände im betrachteten Wellenlängenbereich wurde bislang weder bei der Analyse der vibronischen Spektren [149] noch bei der Diskussion der angeregten Dynamik [146, 147, 167, 169] eine größere Bedeutung beigemessen. Nur selten wurde hinterfragt, ob die beobachtete Emission auch tatsächlich vom selben  $\pi\pi^*$ -Zustand herrührt, der in Absorption angeregt wurde [172, 175]. Außerdem können Lösungsmittelverschiebungen die energetische Reihenfolge ebenfalls ändern [172].

Des Weiteren wird die von Broo [147] diskutierte vermiedene Kreuzung zwischen der  $\pi\pi^*$ - und der  $n\pi^*$ -Potentialfläche zu einer konischen Durchschneidung, sobald ein mehrdimensionales System mit einer die Kopplung verursachenden „out-of-plane“ Schwingungsmode betrachtet wird. Durch diesen „photochemischen Trichter“ könnte das Wellenpaket ultraschnell auf die  $n\pi^*$ -Fläche gelangen, wobei aber der weitere Weg der Desaktivierung in den Grundzustand noch unklar ist. Eine weitere konische Durchschneidung mit allerdings unbekanntem Eigenschaften wurde ebenfalls postuliert [169].

Schließlich wurde in neueren CASSCF und TDDFT Rechnungen von Sobolewski und Domcke für das 9H-Ade ein tiefliegender  $\pi\sigma^*$ -Zustand im gleichen Wellenlängenbereich vorausgesagt [143]. Dieser  $\pi\sigma^*$ -Zustand kreuzt nicht nur den  $\pi\pi^*$ - sondern auch den  $n\pi^*$ -Zustand, wenn die Moleküle entlang einer NH-Streckschwingungskordinate verzerrt werden. Wenn zusätzlich andere nicht-planare Schwingungsmoden mit in Betracht gezogen werden, gehen diese Potentialflächen-Kreuzungen in konische Durchschneidungen über, welche effiziente strahlungslose Relaxationskanäle eröffnen könnten.

Unter diesen Voraussetzungen sind direkte Messungen am Ade und Ado mit kontinuierlich abstimmbaren Femtosekunden-Anregungspulsen unbedingt notwendig, um die Moleküldynamik über einen weiten Energiebereich oberhalb des  $\pi\pi^*$ -Ursprungs abzufragen. Mit Ausnahme der Studie von Ullrich *et al.* wurden derartige Untersuchungen bisher nicht durchgeführt. Ullrich *et al.* untersuchten die elektronische Relaxationsdynamik mittels zeitaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie [156, 157]. In höheren vibronischen Zuständen, die nach Anregung bei  $\lambda_{pump} = 250$  und 260 nm bevölkert wurden, wurde eine starke Kopplung zwischen den  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ -Zuständen gefunden, sodaß auf ein Abklingen

in den Grundzustand über den  $n\pi^*$ -Kanal geschlossen wurde. Nach Anregung bei  $\lambda_{pump} \approx 267$  nm wurden Hinweise auf einen weiteren ultraschnellen Relaxationskanal gewonnen, der dem von Sobolewski und Domcke vorgeschlagenen  $\pi\sigma^*$ -Zustand zugeordnet wurde.

Der Einfachheit halber werden ab dieser Stelle die beiden  $\pi\pi^*$ -Zustände von Ade und Ado als  $S_2$  und  $S_4$ , der  $n\pi^*$ -Zustand als  $S_1$  und der tiefste  $\pi\sigma^*$ -Zustand von Ade als  $S_3$  bezeichnet. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die energetische Abfolge der Zustände natürlich von der Molekülgeometrie der angeregten Zustände abhängt - eventuelle Lösungsmittelverschiebungen können die hier gewählte Reihenfolge ändern. Dennoch scheint es aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit nicht unvernünftig zu sein, die Lage des tiefsten  $\pi\sigma^*$ -Zustands zwischen den beiden tiefsten  $\pi\pi^*$ -Zuständen anzunehmen. Ein eventuell existierender zweiter  $n\pi^*$ -Zustand wird nicht berücksichtigt.

## 4.2.2 Ergebnisse der Untersuchungen von Ade und Ado

### 4.2.2.1 Experimenteller Aufbau und Probenvorbereitung

Abstimmbare Femtosekunden-UV-Pulse im Wellenlängenbereich  $245 \text{ nm} \leq \lambda_{pump} \leq 280$  nm zur Anregung der Ade- und Ado-Moleküle wurden durch kollineare Frequenzverdopplung des nicht-kollinearen optisch-parametrischen Verstärkers (NOPA) im Bereich  $490 \text{ nm} \leq \lambda \leq 560$  nm erzeugt. Dazu wurden die NOPA-Ausgangspulse ( $\approx 35 \mu\text{J}$ ) durch ein Paar von Brewster-Winkel-Prismen auf  $\leq 50$  fs (sech<sup>2</sup>) komprimiert und in einen BBO-Kristall (0.2 mm, GWU) fokussiert. Der resultierende UV-Strahl konnte durch einen dichroischen Spiegel von der NOPA-Fundamentalen effizient abgetrennt werden. Pulse von ungefähr  $0.1 \mu\text{J}$  wurden in die Probenzelle fokussiert, bei einem fokalen Durchmesser von etwa  $100 \mu\text{m}$ . Je nach betrachteter Fluoreszenzwellenlänge wurde ein geeigneter Filter (1 mm Schott WG 295, WG 305 oder WG 320) direkt vor dem SFG-Kristall (BBO, 0.2 mm,  $\vartheta = 51^\circ$ , Typ I-Phasenanpassung) platziert, um gestreutes Pumplicht sowie gestreutes Stokes-Ramanlicht des Lösungsmittels zu entfernen. Der restliche Aufbau der Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung war mit dem aus Kap. 3.2 identisch.

Da der Fluoreszenzabfall viel schneller als die Reorientierungszeit der Moleküle war [166, 176], wurde die Detektion auf parallele Polarisation ( $o + o \rightarrow e$ ) optimiert. Die IRF und der Zeitnullpunkt wurden durch Aufwärtskonvertierung des gestreuten Ramansignals der OH- (für H<sub>2</sub>O) bzw. CH- (für 1,4-Dioxan)-Strettschwingung des Lösungsmittels bestimmt. Obwohl zur Zeit der Messungen keine Möglichkeit der Charakterisierung des zeitlichen Profils der UV-Anregungspulse bestand, haben anschließende Untersuchungen gezeigt, daß die IRF durch ein Gauß-Profil mit dem Parameter  $\sigma_{IRF} \approx 0.215$  ps (ent-

spricht 0.50 ps FWHM) beschrieben werden kann. Die Zeitauflösung des Experimentes nach Entfaltung wird auf  $\leq 200$  fs geschätzt.

Ade und Ado (Reinheit  $\geq 99\%$ ) wurden von Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Die Probenlösungen wurden in einer Konzentration von  $1 \times 10^{-3}$  M mit bidestilliertem Wasser bzw. 1,4-Dioxan (Uvasol) angesetzt.

Zeitliche Fluoreszenzabklingkurven wurden für Ade in  $\text{H}_2\text{O}$  und in 1,4-Dioxan und für Ado in  $\text{H}_2\text{O}$  gemessen. Dabei wurden die Moleküle jeweils bei sechs verschiedenen Pumpwellenlängen ( $\lambda_{pump} = 245, 253, 260, 265, 269$  und  $274$  nm) angeregt. Bei jeder Anregungswellenlänge wurde die Pulskompression so eingestellt, daß die IRF minimal war. Die Fluoreszenz wurde bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich von  $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 330 \text{ nm}$  nahe des Emissionsmaximums des statischen Fluoreszenzspektrums [142] mit  $\approx 5$  nm spektraler Auflösung gemessen. Es wurden nur diejenigen Detektionswellenlängen berücksichtigt, die spektral deutlich von der Raman-Linie des Lösungsmittels getrennt waren. Einige Messungen wurden auch bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{pump} = 280$  nm durchgeführt. Dies war die größte Wellenlänge, bei der noch Phasenanpassung mit dem zur Verfügung stehenden Verdopplungskristall möglich war. Hier war allerdings, möglicherweise aufgrund des großen SFG-Kristall-Kippwinkels, der zur Phasenanpassung erforderlich war, die IRF deutlich breiter ( $\sigma_{IRF} = 0.33$  ps) als bei den anderen Pumpwellenlängen, wodurch die Genauigkeit der Messungen herabgesetzt wurde. Außerdem wurden Messungen mit der dritten Harmonischen des Lasers ( $\lambda = 258$  nm) herangezogen, um die Ergebnisse, die mit der NOPA-Verdopplung bei  $\lambda = 260$  nm erhalten wurden, zu ergänzen.

#### 4.2.2.2 UV-Spektren von Ade und Ado

In Abb. 4.20 werden die UV-Spektren von Ade in  $\text{H}_2\text{O}$  und Dioxan und Ado in  $\text{H}_2\text{O}$  dargestellt. Alle drei Profile zeigen im Anregungsbereich eine starke Ähnlichkeit. Im Spektrum von Ade in  $\text{H}_2\text{O}$  fällt eine kleine Schulter auf, die bei etwa 270 nm liegt, und in den beiden anderen Spektren keine Entsprechung findet.

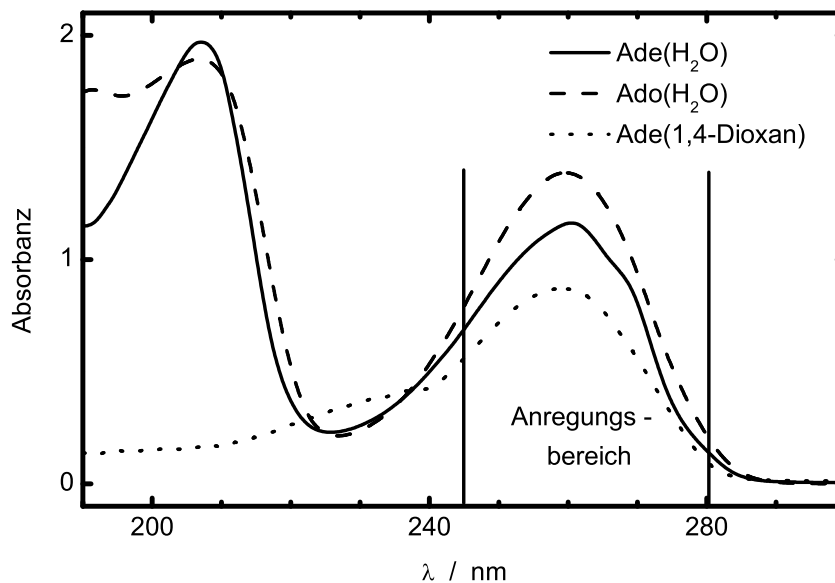


Abbildung 4.20: UV-Spektren von Ade und Ado in  $\text{H}_2\text{O}$  und Ade in 1,4-Dioxan. Zusätzlich ist der hier untersuchte Anregungsbereich hervorgehoben.

#### 4.2.2.3 Gemessene Fluoreszenz-Zeit-Profile von Ade in $\text{H}_2\text{O}$

Eine typische Fluoreszenz-Abklingkurve für Ade in  $\text{H}_2\text{O}$  ist in Abb. 4.21 zu sehen. In diesem Beispiel wurde die Probe bei  $\lambda_{\text{pump}} = 260 \text{ nm}$  angeregt, die Detektionswellenlänge betrug  $\lambda_{\text{fl}} = 310 \text{ nm}$ . Das abklingende Profil enthält zwei Komponenten mit vergleichbaren Amplituden: ein schneller Abfall auf der Sub-ps-Zeitskala und ein langsamerer Anteil auf einer Zeitskala von etwa 10 ps. Aus diesem Grund wurden alle gemessenen Ade-Daten mit einer Summe von zwei abklingenden Exponentialfunktionen angepaßt, was eine sehr gute Beschreibung der Daten darstellte.

Die Zeitkonstanten beider Komponenten betragen für das gezeigte Beispiel  $\tau_1 = (0.33 \pm 0.06) \text{ ps}$  und  $\tau_2 = (7.8 \pm 0.7) \text{ ps}$ .

Abb. 4.22 zeigt die gemessenen Fluoreszenzprofile für alle Anregungswellenlängen im gesamten Bereich von  $245 \leq \lambda_{\text{pump}} \leq 274 \text{ nm}$  für  $\lambda_{\text{fl}} = 310 \text{ nm}$ . Das Abklingverhalten bei den anderen Fluoreszenzwellenlängen war jeweils sehr ähnlich, mit Ausnahme von Unterschieden der Amplituden der beiden Prozesse.

Die Gesamtamplituden der Einzelprofile in Abb. 4.22 a) wurden normiert, um die Abklingzeiten besser miteinander vergleichen zu können. Es wurde festgestellt, daß die Gesamtamplituden als Funktion der Anregungswellenlänge den Verlauf des Absorptionsspektrums (s. Abb. 4.20) gut wiedergeben. Die relativen Beiträge der schnellen Komponente nehmen dabei mit höherer Anregungswellenlänge ab, und bei gegebener Anregungswellenlänge nimmt der schnelle Anteil mit steigender Detektionswellenlänge ab.

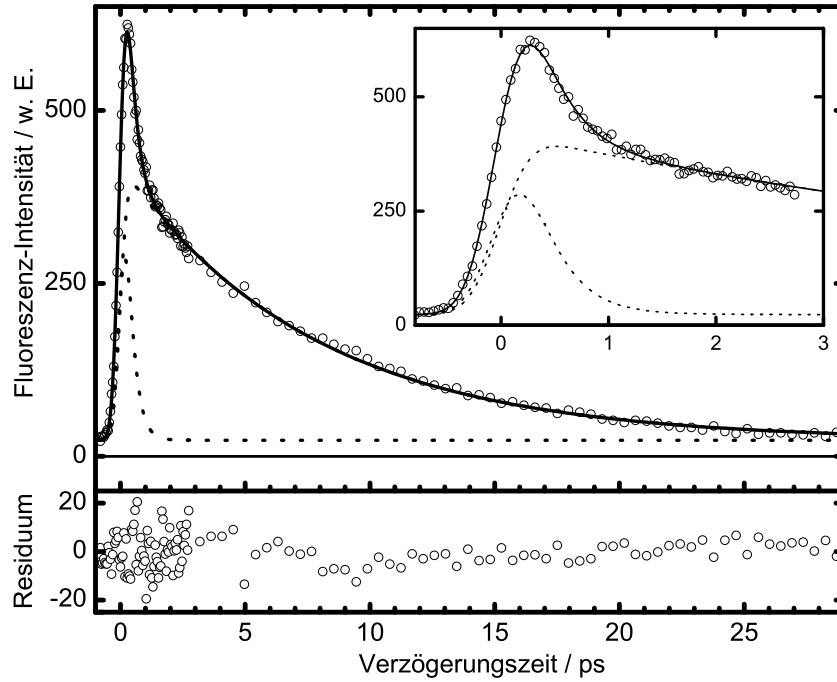


Abbildung 4.21: Typische Fluoreszenz-Abklingkurve von Ade in  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\lambda_{pump} = 260 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{fl} = 310 \text{ nm}$ . Die Zeitkonstanten betragen  $\tau_1 = (0.33 \pm 0.06) \text{ ps}$  und  $\tau_2 = (7.8 \pm 0.7) \text{ ps}$ .

Die Ergebnisse der Datenanpassung für die verschiedenen Anregungs- und Fluoreszenzwellenlängen sind in Tab. 4.10 zusammengestellt. Es fällt auf, daß die Werte für  $\tau_2$  innerhalb der Fehlergrenzen konstant sind. Dagegen steigen die erhaltenen Werte für  $\tau_1$  bei niedrigen Anregungswellenlängen, also höherer Anregungs- bzw. Überschußenergie, von  $\tau_1 = 0.34 \text{ ps}$  für  $\lambda_{pump} \leq 260 \text{ nm}$  auf  $\tau_1 = 0.66 \text{ ps}$  für  $\lambda_{pump} \geq 269 \text{ nm}$  bei größeren Anregungswellenlängen, also weniger Überschußenergie, an. Ein Mittelwert von  $\tau_1 = 0.55 \text{ ps}$  wird für  $\lambda_{pump} = 265 \text{ nm}$  gefunden:

$$\tau_1 = 0.34 \text{ ps} \quad \text{für} \quad \lambda_{pump} \leq 260 \text{ nm} \quad \text{und} \quad \tau_1 = 0.66 \text{ ps} \quad \text{für} \quad \lambda_{pump} \geq 269 \text{ nm}$$

Dieser Trend wird gleichfalls in Abb. 4.22 b) deutlich, wo die gemessenen und die angepaßten Profile für kurze Zeiten dargestellt sind. Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß zwischen den Ergebnissen für  $\tau_1$  und der Breite der IRF eine geringe Korrelation besteht. Dennoch wird aus Tab. 4.10 ersichtlich, daß, obwohl die angepaßten  $\sigma_{IRF}$ -Werte für höhere Anregungswellenlängen etwas größer sind, die Abweichung vom Mittelwert unter 15 % bleibt ( $\sigma_{IRF} = 0.22 \pm 0.03 \text{ ps}$ , mit Ausnahme der Messung bei  $\lambda_{pump} = 280 \text{ nm}$ , bei welcher mit  $\sigma_{IRF} = 0.33 \text{ ps}$  und größerer Ungenauigkeit sich trotzdem der obige Trend bestätigt). Der beschriebene Trend für  $\tau_1$  scheint außerhalb der  $2\sigma$  Standardabweichungen

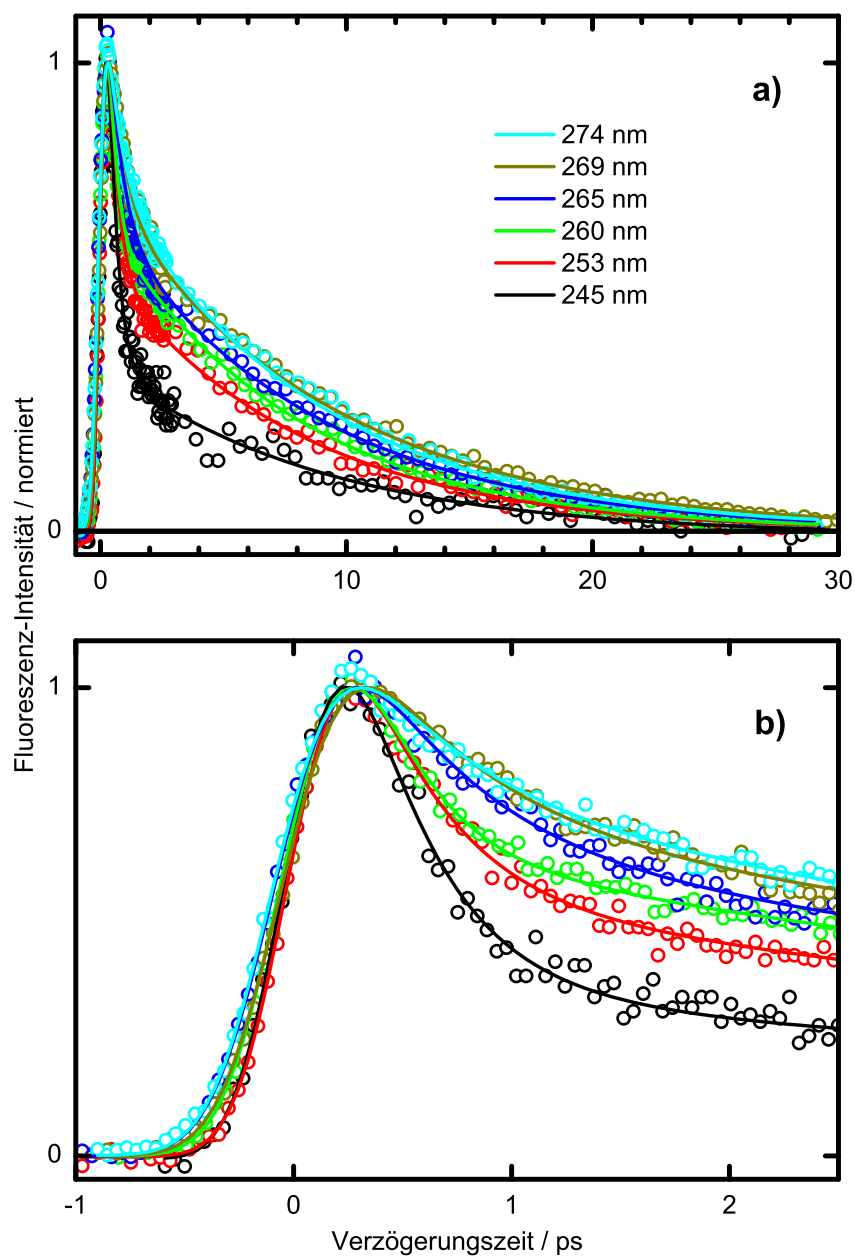


Abbildung 4.22: Übersicht des gesamten Anregungsbereiches von Ade in  $\text{H}_2\text{O}$  bei einer Detektion von  $\lambda_{fl} = 310 \text{ nm}$ : a) gesamtes Zeitfenster der Messungen, b) gestreckte Zeitskala zur Verdeutlichung des Abklingens im sub-ps-Maßstab.

Tabelle 4.10: Resultate der Datenanpassung für Ade in H<sub>2</sub>O

$\lambda_{pump}$	$\lambda_{fl}$	$\sigma_{IRF}/ps$	$A_1^a$	$\tau_1/ps^{a,b}$	$A_2^a$	$\tau_2^{a,b}/ps$	$\tau_1/ps^{a,c}$
245	310	0.202	207(25)	0.37(0.06)	49(4)	8.8(1.7)	0.367(0.005)
253	300	0.177	237(32)	0.36(0.07)	107(8)	6.8(1.0)	0.392(0.004)
	310	0.202	315(37)	0.39(0.07)	164(9)	7.9(0.8)	0.389(0.004)
	320	0.209	369(42)	0.38(0.07)	201(11)	7.3(0.7)	0.413(0.003)
THG <sup>d</sup>	300	0.194	177(30)	0.29(0.07)	85(4)	8.1(0.7)	0.289(0.006)
	310	0.198	638(55)	0.28(0.03)	319(8)	8.9(0.4)	0.288(0.002)
	320	0.205	594(51)	0.31(0.04)	284(7)	9.3(0.4)	0.314(0.002)
	330	0.209	645(62)	0.27(0.04)	347(8)	8.2(0.3)	0.276(0.002)
	340	0.219	148(27)	0.34(0.09)	83(4)	9.2(0.8)	0.340(0.007)
260	300	0.226	322(38)	0.33(0.06)	156(7)	7.8(0.7)	0.322(0.003)
	310	0.226	688(64)	0.29(0.04)	398(10)	7.7(0.4)	0.289(0.002)
	320	0.205	446(42)	0.43(0.07)	336(12)	7.9(0.4)	0.425(0.003)
265	310	0.240	356(33)	0.56(0.10)	313(14)	8.5(0.5)	0.561(0.003)
	320	0.237	277(35)	0.54(0.13)	365(15)	7.7(0.5)	0.533(0.004)
269	310	0.237	459(38)	0.60(0.10)	521(18)	9.2(0.4)	0.596(0.003)
	320	0.247	238(32)	0.67(0.19)	440(18)	9.2(0.5)	0.606(0.005)
274	310	0.236	631(48)	$\geq 0.58(0.10)^e$	774(29)	8.7(0.3)	$\geq 0.558(0.004)^e$
	320	0.251	263(35)	0.69(0.22)	510(27)	9.0(0.5)	0.727(0.005)
280	330	0.332	52(17)	0.69(0.52)	126(11)	9.6(0.8)	0.731(0.080)
Mittel						8.4(0.9)	

*a*  $2\sigma$  Standardabweichung in Klammern.

*b* Lebensdauer aus biexponentieller Datenanpassung.

*c* Lebensdauer aus monoexponentieller Datenanpassung nach Subtraktion der zweiten Abklingkomponente.

*d* Dritte Harmonische der Laserfundamentalen (258 nm).

*e* Untere Grenze für  $\tau_1$  wegen flankierender Überlagerung mit der H<sub>2</sub>O Ramanlinie.

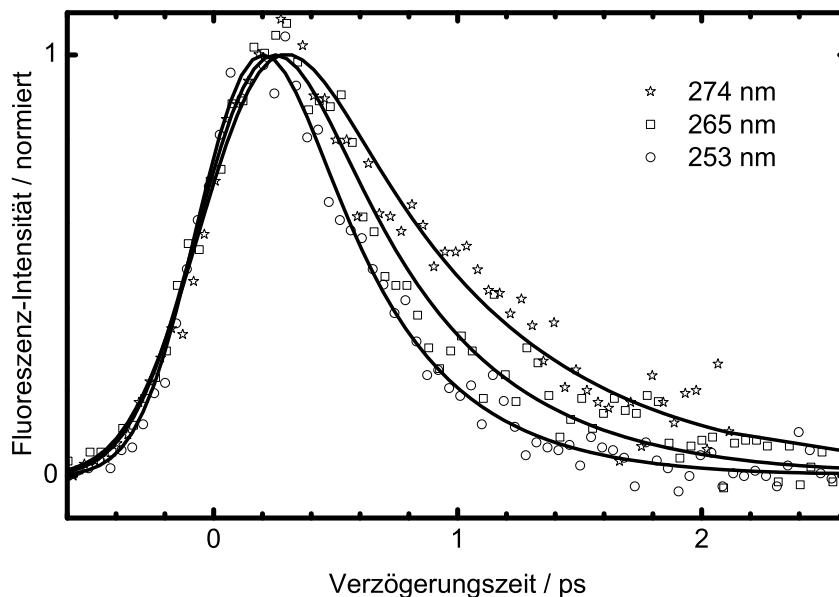


Abbildung 4.23: Monoexponentielle Fluoreszenzprofile von Ade in H<sub>2</sub>O nach Subtraktion der langsamen Komponente aus der biexponentiellen Datenanpassung.

zu liegen.

Der stufenförmige Anstieg der  $\tau_1$ -Lebensdauern wird noch deutlicher sichtbar, wenn die angepaßten langsamen Abklingkomponenten von den experimentellen Rohdaten subtrahiert werden, wie für drei Zeitprofile in Abb. 4.23 dargestellt. Es ist gut erkennbar, daß der Fluoreszenzabfall mit ansteigender Anregungswellenlänge langsamer wird. Diese Profile konnten monoexponentiell durch Entfaltung mit der IRF angepaßt werden. Dabei ist Folgendes zu beachten: Den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten lag durchweg eine Poisson-Zählstatistik [177] zugrunde. Durch die Subtraktion der angepaßten langsamen Komponente von den Meßdaten ist eine Poisson-Verteilung nicht mehr gegeben, weshalb bei der Anpassung der Daten in Abb. 4.23 keine entsprechende Wichtung vorgenommen werden darf. Die auf diese Weise erhaltenen Zeitkonstanten zeigen ebenfalls die Abhängigkeit der  $\tau_1$ -Werte von der Anregungswellenlänge und sind in Tab. 4.10 (rechte Spalte) ebenfalls eingefügt.

#### 4.2.2.4 Gemessene Fluoreszenz-Zeit-Profile von Ade in 1,4-Dioxan

Eine typische Fluoreszenz-Abklingkurve für Ade in 1,4-Dioxan nach Anregung mit  $\lambda_{pump} = 269$  nm bei einer Detektionswellenlänge von  $\lambda_{fl} = 310$  nm wird in Abb. 4.24 gezeigt. Die Daten konnten mit zwei abklingenden Exponentialfunktionen angepaßt werden. Im vorliegenden Beispiel ist  $\tau_1 = (0.36 \pm 0.04)$  ps und  $\tau_2 = (15.5 \pm 2.0)$  ps. Zum Vergleich ist die korrespondierende Ade-Kurve aus wäßriger Lösung gezeigt.



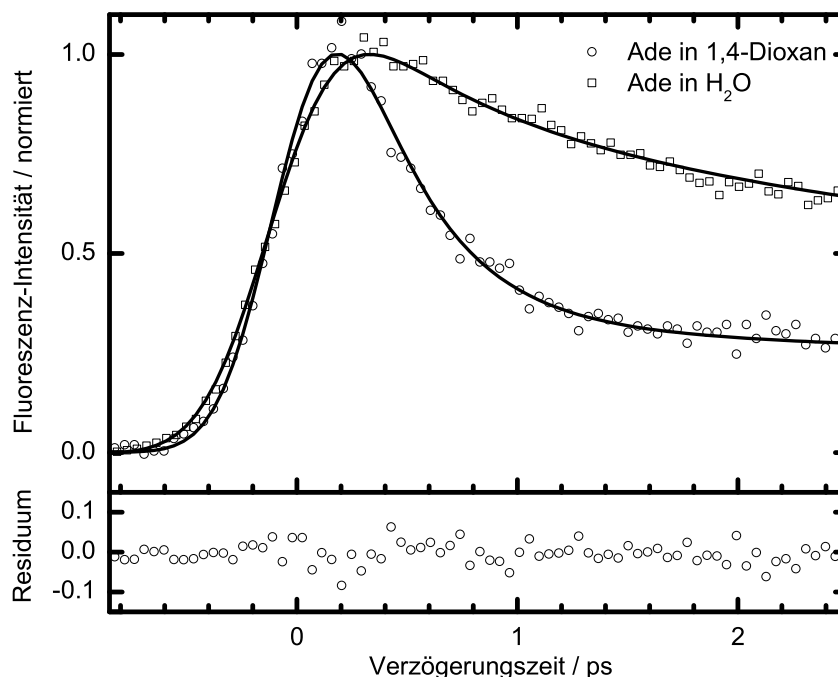


Abbildung 4.24: Typische Fluoreszenz-Abklingkurve von Ade in 1,4-Dioxan:  $\lambda_{pump} = 269$  nm,  $\lambda_{fl} = 310$  nm. Die Zeikonstanten betragen  $\tau_1 = (0.36 \pm 0.04)$  ps und  $\tau_2 = (15.5 \pm 2.0)$  ps. Zum Vergleich ist das korrespondierende Zeitprofil des Ade in H<sub>2</sub>O mit aufgetragen.

Betrachtet man die Auftragung für alle Anregungswellenlängen in Abb. 4.25), so fällt auf, daß im Gegensatz zum wäßrigen Medium kein ansteigender Trend für die schnelle Komponente bei niedrigerer Anregungsenergie vorliegt. Das abweichende Verhalten der Kurve für  $\lambda_{pump} = 274$  nm ist eine Folge der in diesem Fall deutlich verbreiterten IRF ( $\sigma_{IRF} = 0.29$  ps gegenüber 0.22 ps) und nicht auf eine veränderte Zeitkonstante  $\tau_1$  zurückzuführen. Über den hier untersuchten Anregungsbereich hinweg ändern sich beide Zeitkonstanten praktisch nicht. Desweiteren wurde festgestellt, daß in 1,4-Dioxan der  $\tau_2$ -Wert deutlich größer ist als in H<sub>2</sub>O. Mit ansteigender Anregungswellenlänge erhöht sich der relative Anteil dieser Komponente leicht, wobei dieser Effekt aber schwächer ausgeprägt ist als in H<sub>2</sub>O. Die Mittelwerte der Zeitkonstanten betragen

$$\tau_1 = 0.38 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_2 = 15.3 \text{ ps}$$

Die Ergebnisse Datenanpassung für alle Messungen sind in Tab. 4.11 zusammengestellt.

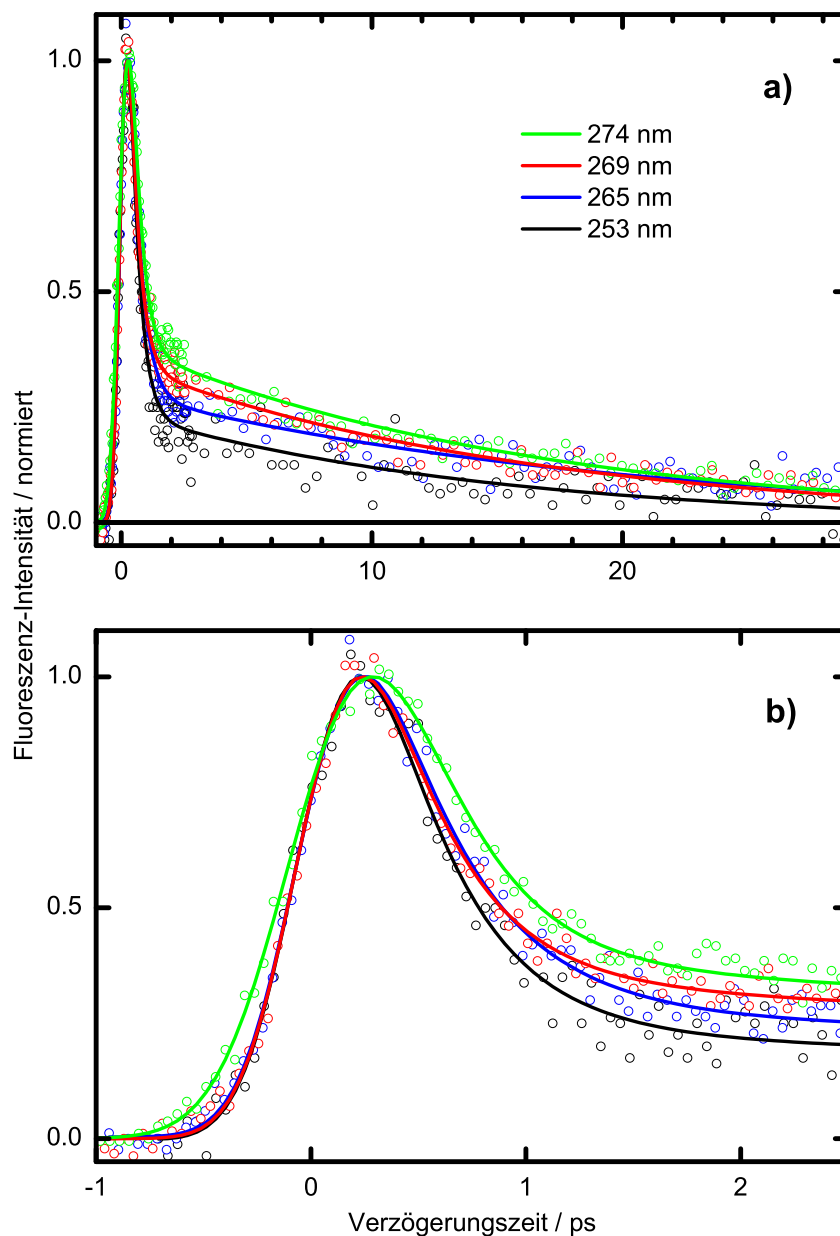


Abbildung 4.25: Übersicht des gesamten Anregungsbereiches von Ade in 1,4-Dioxan bei einer Detektion von  $\lambda_{fl} = 320$  nm: a) gesamtes Zeitfenster der Messungen, b) gestreckte Zeitskala zur Verdeutlichung des Abklingens im sub-ps-Maßstab.

Tabelle 4.11: Resultate der Datenanpassung für Ade in 1,4-Dioxan

$\lambda_{pump}$ / nm	$\lambda_{fl}$ / nm	$\sigma_{IRF}$ / ps	$A_1^a$	$\tau_1$ / ps <sup>a</sup>	$A_2^a$	$\tau_2^a$ / ps
253	310	0.209	203(26)	0.36(0.06)	20(4)	12.3(6.3)
	320	0.226	149(26)	0.37(0.09)	19(5)	14.9(8.9)
265	310	0.219	216(23)	0.42(0.06)	24(4)	14.1(5.0)
	320	0.230	137(20)	0.42(0.09)	23(4)	19.7(7.4)
269	310	0.216	427(36)	0.36(0.04)	82(6)	15.5(2.0)
	320	0.226	306(25)	0.36(0.05)	64(6)	16.3(2.9)
274	310	0.286	348(40)	0.39(0.06)	68(6)	12.8(2.2)
	320	0.301	364(42)	0.36(0.05)	72(4)	16.4(2.3)
Mittel				0.38(0.04)	15.3(4.4)	

<sup>a</sup>  $2\sigma$  Standardabweichung in Klammern.

#### 4.2.2.5 Gemessene Fluoreszenz-Zeit-Profile von Ado in H<sub>2</sub>O

In Abb. 4.26 ist eine typische Fluoreszenz-Abklingkurve für Ado in H<sub>2</sub>O nach Anregung bei  $\lambda_{pump} = 269$  nm und einer Detektionswellenlänge von  $\lambda_{fl} = 310$  nm dargestellt. Die Datenanpassung konnte mit einer einzigen abklingenden Exponentialfunktion durchgeführt werden. Die resultierende Zeitkonstante beträgt  $\tau = (0.35 \pm 0.01)$  ps und ist damit um einen Faktor zwei kleiner als der korrespondierende  $\tau_1$ -Wert des Ade bei gleicher Anregungswellenlänge (das Ade-Zeitprofil ist zum Vergleich in Abb. 4.26 mit aufgetragen).

Die gemessenen Abklingkurven für Ado bei allen Anregungswellenlängen sind in Abb. 4.27 wiedergegeben. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen sind die verschiedenen Kurven identisch. Alle relevanten Ergebnisse aus der monoexponentiellen Datenanpassung sind in Tab. 4.12 zusammengestellt. Der Durchschnittswert für die Ado-Fluoreszenz liegt bei

$$\tau = 0.31 \text{ ps}$$

Darüberhinaus wurde die Datenanpassung auch mit zwei abklingenden Exponentialfunktionen durchgeführt. Zwar wurden etwas kleinere  $\chi^2$ -Werte erhalten, es konnte dadurch aber keine signifikante Verbesserung in der Beschreibung der Ado-Zeitprofile erzielt werden. Außerdem wies die zweite Komponente ( $\tau_2 \approx 1$  ps) bei kleiner relativer Amplitude von 3 - 5 % große statistische Unsicherheiten auf.

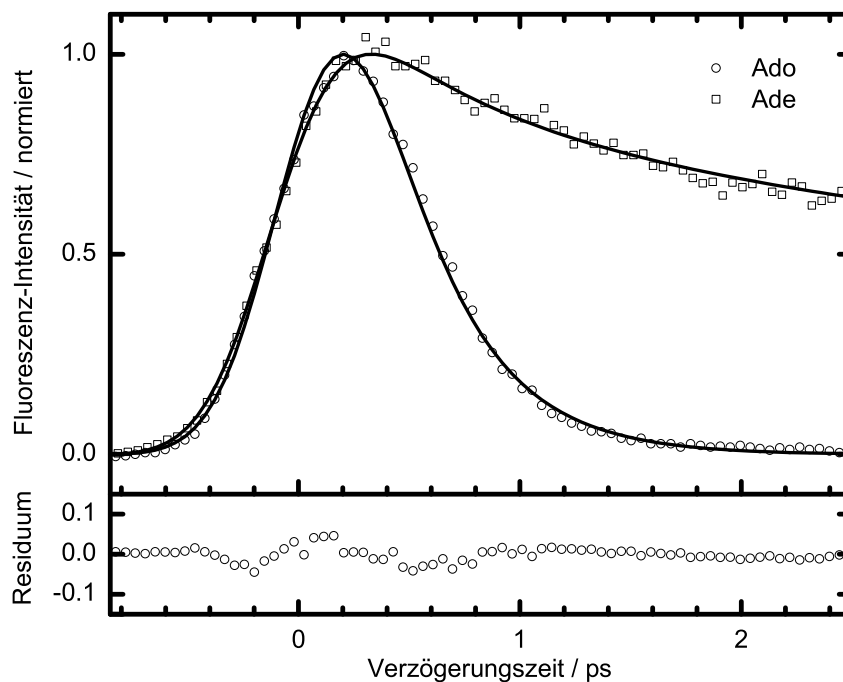


Abbildung 4.26: Typische Fluoreszenz-Abklingkurve von Ado in  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\lambda_{pump} = 269 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{fl} = 310 \text{ nm}$ . Die Zeitkonstante beträgt  $\tau = (0.35 \pm 0.01) \text{ ps}$ . Zum Vergleich ist das korrespondierende Zeitprofil des Ade mit dargestellt.

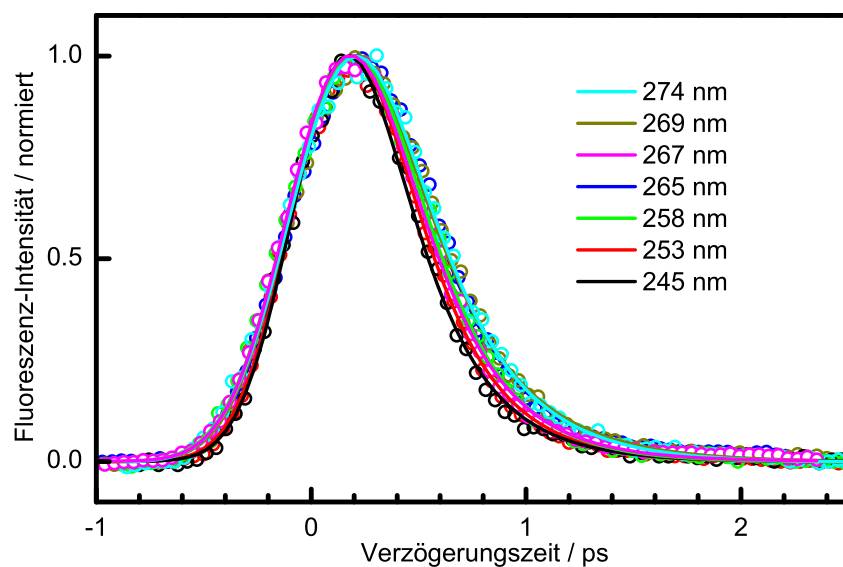


Abbildung 4.27: Übersicht der Fluoreszenzkurven von Ado in  $\text{H}_2\text{O}$  nach verschiedenen Anregungsenergien bei  $\lambda_{fl} = 310 \text{ nm}$ .

Tabelle 4.12: Resultate der Datenanpassung für Ado in H<sub>2</sub>O

$\lambda_{pump}$ / nm	$\lambda_{fl}$ / nm	$\sigma_{IRF}$ / ps	$A_1^a$	$\tau_1$ / ps <sup>a,b</sup>
245	310	0.219	633(35)	0.282(0.014)
253	310	0.273	1274(50)	0.286(0.010)
	320	0.273	1180(48)	0.284(0.011)
258	310	0.262	1737(61)	0.283(0.009)
	320	0.262	1611(56)	0.286(0.009)
	330	0.262	768(42)	0.292(0.015)
265	310	0.251	2446(61)	0.328(0.007)
	320	0.251	2267(57)	0.326(0.007)
	330	0.247	1115(44)	0.313(0.011)
267	310	0.251	1827(55)	0.294(0.008)
	320	0.247	1676(52)	0.306(0.008)
	330	0.226	650(36)	0.291(0.015)
269	310	0.251	1266(42)	0.346(0.010)
	320	0.265	1389(46)	0.359(0.010)
	330	0.269	966(42)	0.312(0.013)
274	310	0.262	619(33)	0.327(0.016)
	320	0.276	747(37)	0.314(0.015)
	330	0.279	538(35)	0.297(0.019)
Mittel				0.307(0.05)

<sup>a</sup>  $2\sigma$  Standardabweichung in Klammern.

<sup>b</sup> Lebensdauer aus monoexponentieller Datenanpassung.

## 4.2.3 Diskussion

### 4.2.3.1 Gemessene Zeitkonstanten und Vergleich mit Literaturdaten

Die zeitlichen Fluoreszenz-Abklingprofile der freien Nukleobase Ade in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur sind eindeutig biexponentiell. Die beiden Zeitkonstanten betragen  $\tau_1 = 0.34$  bis  $0.66$  ps, in Abhängigkeit von der verwendeten Anregungswellenlänge, und  $\tau_2 = 8.4$  ps, unabhängig von der Anregungswellenlänge im Bereich der Fehlergrenzen. Die Abklingkurven für Ado in  $\text{H}_2\text{O}$  hingegen sind monoexponentiell mit einer Zeitkonstante  $\tau = 0.31$  ps. In 1,4-Dioxan wird ebenfalls biexponentielles Abklingverhalten beobachtet, mit zwei von der Anregungswellenlänge unabhängigen Zeitkonstanten  $\tau_1 = 0.38$  ps und  $\tau_2 = 15.3$  ps. In Tab. 4.13 sind alle in dieser Arbeit gemessenen Daten und die entsprechenden Literaturdaten von Ade und seiner Derivate zusammengestellt.

Untersuchungen der Moleküldynamik des Ade und des Ado in Abhängigkeit von der Anregungsenergie sind bisher nur in der Gasphase durchgeführt worden. Ullrich *et al.* [156, 157] konnten mittels zeitaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie am 9H-Ade bei drei verschiedenen Anregungswellenlängen einen zusätzlichen Relaxationskanal nach 267 nm Anregung feststellen, der dem dissoziativen  $S_4(\pi\sigma^*)$ -Zustand (Notation s.o.) zugeordnet wurde. Die in dieser Arbeit erstmalig unter physiologischen Bedingungen in wässriger Lösung erhaltenen Daten zeigen für Ade ein ganz ähnliches Bild: Bei  $\lambda_{pump} = 265$  nm gibt es einen stufenförmigen Anstieg der Fluoreszenzlebensdauern um ca. einen Faktor zwei. Dieses Resultat könnte einen experimentellen Befund für die  $(\pi\sigma^*)$ -Hypothese [143, 178] darstellen.

In der Literatur gibt es einige sub-ps-zeitaufgelöste Messungen bei fester Wellenlänge, die jeweils zur Anregung die dritte Harmonische der Ti:Sa-Fundamentalen verwendeten. Gustavsson *et al.* [166] präsentierten die bisher einzigen Fluoreszenzlebensdauer-Messungen am Ade. Die Anregung erfolgte bei  $\lambda_{pump} = 267$  nm, und die Zeitkonstanten des angepassten Profils betragen  $\tau_1 = 0.23$  ps und  $\tau_2 = 8.0$  ps. Damit ist die schnelle Komponente um über einen Faktor zwei kürzer als die in dieser Arbeit ermittelten Konstanten für die betreffende Anregungswellenlänge. Die Werte für  $\tau_2$  sind hingegen im Rahmen der Fehlergrenzen identisch. Ähnliches ergibt der Vergleich mit den bekannten Daten aus transienten Absorptionmessungen nach Anregung bei 263 nm ( $\tau_1 = 0.18$  ps und  $\tau_2 = 8.8$  ps) [167].

Wie in Kap. 4.1 erwähnt sind zeitaufgelöste Untersuchungen in Absorption und Emission für jeweils unterschiedliche Aspekte der molekularen Dynamik empfindlich. Die Fluoreszenzmessungen sollten hauptsächlich die anfänglichen Wellenpaketpropagationen im angeregten Zustand abfragen. Die transienten Absorptionsspektren enthalten hingegen

Beiträge mehrerer Prozesse, wie die Absorption im angeregten Zustand, die stimulierte Emission, die Absorption in hochschwingungsangeregten Niveaus des Grundzustandes und das Ausbleichen der Grundzustandsabsorption, die für eine Analyse durch Entfaltung voneinander getrennt werden müssen. Unterschiedliche Zeitkonstanten in Absorption und Emission sind demnach nicht unerwartet, wenn man berücksichtigt, daß die Dynamik auf vibronisch miteinander gekoppelten Potentialflächen mit jeweils eigenen Übergangsdipolmomenten und Franck-Condon-Faktoren abläuft. In diesem Fall werden signifikante Änderungen der Übergangsdipole mit der Molekülstruktur erwartet, was wiederum eine unterschiedliche Beeinflussung der transienten Absorptions- und Emissionsquerschnitte zur Folge hat.

Dennoch sind die ermittelten Lebensdauern der angeregten Zustände von Ade und Ado für beide Untersuchungsmethoden ähnlich. Im Fall des Ade sind die hier ermittelten  $\tau_1$ -Werte für Anregung bei  $\lambda \leq 260$  nm nur etwas größer als die bisher gemessenen Werte [166, 167], während die Resultate für  $\tau_2$  exzellent übereinstimmen. Die hier präsentierten Daten in Lösung bei Anregungsenergien nahe dem elektronischen Ursprung ( $\lambda \approx 277 - 278$  nm, s.u.) sind in der Literatur bisher nicht bekannt. Der Wert für die Ado-Lebensdauer liegt zwischen den bisherigen Resultaten [168–170].

Die beiden unterschiedlichen Zeitkonstanten werden den beiden in wäßriger Lösung vorliegenden Tautomeren 9H-Ade und 7H-Ade zugeordnet. Quantenchemische Rechnungen ergeben für die Gasphase eine um 24 - 36 kJ/mol niedrigere Energie für das 9H-Tautomer des Ade als für das 7H-Tautomer, welches wiederum thermodynamisch viel stabiler ist als die verschiedenen Imino-Tautomere [150, 179, 180]. In wäßriger Lösung wurde der Energieabstand beider Tautomere mit etwa 5 - 10 kJ/mol [180] berechnet, wobei aufgrund des höheren Dipolmoments das 7H-Ade relativ zum 9H-Tautomer stabilisiert wird. Aus Temperatursprung- [181] und NMR-Messungen [182, 183] ergab sich in H<sub>2</sub>O bei Zimmertemperatur ein Anteil des 7H-Ade von 20 - 22% bei einem aus den Spektren ermittelten Energieabstand von lediglich ca. 0.8 kJ/mol.

Für Ade ist die schnelle Komponente ( $\tau_1$ ) vergleichbar mit den Lebensdauern von Ado und 9Me-Ade, die langsamere Komponente ( $\tau_2$ ) ist dem betreffenden Resultat für 7Me-Ade ähnlich [166, 167]. Aus Tab. 4.13 wird ersichtlich, daß die Lebensdauern von 9H- und 9Me-Ade in wäßriger Lösung kürzer sind als diejenigen in der Gasphase bei vergleichbaren Anregungsenergien. Die Ausnahme bildet 7Me-Ade: im Molekularstrahl-Experiment wurde  $\tau = 1.06$  ps gemessen, verglichen mit 4.23 ps in H<sub>2</sub>O. Diese Diskrepanz ist bisher ungeklärt.

Aufgrund der Tatsache, daß die 9H-Position im Fall des Ado durch die Ribose blo-

Tabelle 4.13: Vergleich der Lebensdauern von Ade und seinen Derivaten in der Gasphase und in Lösung

Molekül	Umgebung	$\lambda_{pump}$	Methode	$\tau$ / ps	Ref.
9H-Ade	Mol.strahl	277	ps-Pump/1+1'-MPI	9.0	[35]
	Mol.strahl	267	fs-REMPI/TOF-MS	1.0	[36]
	H <sub>2</sub> O	267	fs-Fl. Aufwärtskonv.	0.23	[166]
	H <sub>2</sub> O	263	fs-trans. Absorption	0.18	[167]
	Acetonitril	263	fs-trans. Absorption	0.44	[167]
	Mol.strahl	250...267	fs-Photoelektr.	<0.05/0.75 <sup>a</sup>	[156, 157]
	Mol.strahl	277	fs-Photoelektr.	>2.0	[156, 157]
	H <sub>2</sub> O	245...280	fs-Fl. Aufwärtskonv.	0.34...0.66	diese Arbeit
	Dioxan	253...274	fs-Fl. Aufwärtskonv.	0.38	diese Arbeit
9Me-Ade	Mol.strahl	267	fs-REMPI/TOF-MS	0.94	[155]
	H <sub>2</sub> O	263	fs-trans. Absorption	0.22	[167]
	Acetonitril	263	fs-trans. Absorption	0.35	[167]
Ado	H <sub>2</sub> O	263	fs-trans. Absorption	0.29	[168, 169]
	H <sub>2</sub> O	270	fs-Fl. Aufwärtskonv.	0.53	[170]
	H <sub>2</sub> O	245...280	fs-Fl. Aufwärtskonv.	0.31	diese Arbeit
dAdo	H <sub>2</sub> O	267	fs-Fl. Aufwärtskonv.	<0.1/0.42 <sup>a</sup>	[146, 166]
AMP	H <sub>2</sub> O	270	fs-Fl. Aufwärtskonv.	0.52	[170]
dAMP	H <sub>2</sub> O	267	fs-Fl. Aufwärtskonv.	<0.1/0.52 <sup>a</sup>	[146, 166]
9D-Ade	Mol.strahl	267	fs-REMPI/TOF-MS	1.05	[155]
9,6D-Ade	Mol.strahl	267	fs-REMPI/TOF-MS	1.03	[155]
9,6,6D-Ade	Mol.strahl	267	fs-REMPI/TOF-MS	0.99	[155]
7H-Ade	H <sub>2</sub> O	267	fs-Fl. Aufwärtskonv.	8.0	[166]
	H <sub>2</sub> O	263	fs-trans. Absorption	8.8	[167]
	Acetonitril	263	fs-trans. Absorption	11.0	[167]
	H <sub>2</sub> O	245...280	fs-Fl. Aufwärtskonv.	8.4	diese Arbeit
	Dioxan	253...274	fs-Fl. Aufwärtskonv.	15.3	diese Arbeit
7Me-Ade	Mol.strahl	267	fs-REMPI/TOF-MS	1.0	[155]
	H <sub>2</sub> O	263	fs-trans. Absorption	4.23	[167]
	Acetonitril	263	fs-trans. Absorption	3.3	[167]
1Me-Ade	H <sub>2</sub> O	263	fs-trans. Absorption	0.26	[167]
3Me-Ade	H <sub>2</sub> O	263	fs-trans. Absorption	0.18	[167]

<sup>a</sup> biexponentelle Datenanpassung



kiert wird und somit nur das dem 9H-Ade strukturanaloge Tautomer vorliegen kann, wird die schnelle Abklingzeit ( $\tau_1$ ) mit dem 9H- und die langsame Abklingzeit ( $\tau_2$ ) mit dem 7H-Tautomer in Verbindung gebracht. Diese Zuordnung ist konsistent mit den Ergebnissen verschieden methylierter Adenine [167], die ebenfalls nur in einer tautomeren Form vorliegen können. Pal *et al.* [184] erhielten aus Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierungsmessungen am Ado nach Anregung bei 270 nm biexponentiell angepasste Profile mit einer dominierenden schnellen Komponente  $\tau_1 = 0.2$  ps und einer langsamen Komponente  $\tau_2 = 0.5$  ps, was recht gut mit dem in dieser Arbeit beobachteten Abklingverhalten des Ado übereinstimmt. Aus der transienten Absorption ermittelten Pecourt *et al.* [168, 169] eine angeregte Lebensdauer von  $\tau = 0.29$  ps. Gustavsson *et al.* [166] fanden außerdem eine deutliche Verkürzung der Lebensdauer bei den DNA-Bausteinen dAdo und dAMP ( $\tau_1 < 0.1$  ps). Dies bedeutet signifikante Unterschiede bei der Moleküldynamik des Ado und des dAdo, die bisher nicht geklärt werden konnten. Dies ist ein gutes Beispiel dafür, was schon die geringste chemische Modifikation für Auswirkungen auf die Relaxationsdynamik der Nukleobasen haben kann.<sup>6</sup>

#### 4.2.3.2 Abhängigkeit der Lebensdauern von der Anregungsenergie

Mit abnehmender Anregungswellenlänge werden die Wellenpakete mit zunehmender interner vibronischer Überschussenergie über dem Ursprung des ersten angeregten  $\pi\pi^*$  ( $S_2$ ) präpariert. Der genaue Wert der Exzeß-Energie hängt dabei von der Lage der Potentialminima beider Tautomere ab. In der neueren Literatur ist dazu eine Vielzahl von *ab initio* Rechnungen bekannt, von denen die meisten darin übereinstimmen, daß die vertikale Anregungsenergie des tiefsten  $\pi\pi^*$ -Zustands in den isolierten 7H-Ade-Molekülen um etwa 800 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  tiefer liegt als beim 9H-Ade [171–174]. Die Lage des (0-0)-Übergangs des tiefsten  $\pi\pi^*$ -Zustands beim 9H-Ade in der Gasphase wurde übereinstimmend bei 36105  $\text{cm}^{-1}$  gefunden [35, 149–154]. Eine schwache Bande bei 35497  $\text{cm}^{-1}$  wurde der Ursprungslage des  $n\pi^*$ -Zustands des 9H-Tautomers zugeordnet [149, 151, 153]. Beim 7H-Ade ist die Situation weniger eindeutig. Eine ebenfalls schwache vibronische Bande bei 35824  $\text{cm}^{-1}$  wurde zwar dem 7H-Tautomer zugeordnet [151, 153], dessen (0-0)-Übergang wird allerdings viel tiefer erwartet [151]. In wässriger Lösung erscheint die UV-Absorptionsbande des 7H-Ade als rotverschobene Schulter direkt neben der intensiven 9H-Ade-Absorptionsbande. Aufgrund der Blockierung der 9H-Position durch die Ribose fehlt diese Schulter im Ado-Spektrum (vgl. Abb. 4.20). Aus Untersuchungen der Spiegelbild-Symmetrie von Absorption und

---

<sup>6</sup> An dieser Stelle sei die Spekulation erlaubt, ob hier ein entscheidender Wendepunkt (Ado  $\rightarrow$  dAdo) für die frühe Evolution bestanden haben mag.

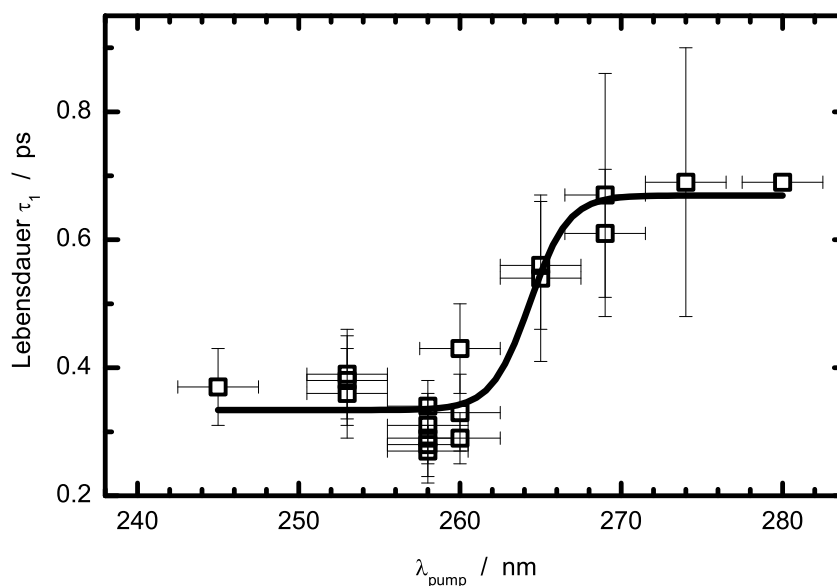


Abbildung 4.28: Auftragung der schnellen Abklingkomponente für Ade ( $\tau_1$ ) gegen die Anregungswellenlänge. Der Anstieg der Lebensdauer um etwa einen Faktor 2 ist als datenangepasste durchgezogene Stufe um 265 nm eingezeichnet.

Fluoreszenz von Ade in Isobutanol bei 170 K durch Eastman [144], konnte der 0-0 Übergang des am tiefsten liegenden  $\pi\pi^*$ -Zustands des 7H-Ade bei etwa  $34950 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 286.1 \text{ nm}$ ) lokalisiert werden. Wird die 7H-Rotverschiebung mit  $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$  angenommen, so beträgt der korrespondierende 0-0 Übergang des 9H-Tautomers abgeschätzt  $\approx 35950 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 278.2 \text{ nm}$ ) und liegt damit im Vergleich zur gasförmigen Verbindung ( $\lambda = 277.0 \text{ nm}$ ) etwas tiefer. Für  $\text{H}_2\text{O}$  wird die Lösungsmittelverschiebung möglicherweise noch etwas stärker ausgeprägt sein, sodaß die einzelnen Zustände in wässriger Lösung noch besser stabilisiert und dadurch energetisch weiter abgesenkt werden. Unter diesen Voraussetzungen wird die vibronische Überschussenergie, die nach Anregung für die hier verwendeten Anregungswellenlängen in beiden Tautomeren deponiert wird, im Fall des 7H-Ade auf 700 bis  $6000 \text{ cm}^{-1}$  und im Fall des 9H-Ade auf 0 bis  $5000 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb des  $\pi\pi^*$ -Ursprungs abgeschätzt, wobei die Unschärfe aufgrund der spektralen Breite der ultrakurzen Pumpulse zu beachten ist.

Die gemessenen Fluoreszenzdaten belegen eindeutig, daß die Lebensdauern sowohl für das 7H-Ade ( $\tau = 8.4 \pm 0.9 \text{ ps}$ ) als auch für das Ado ( $\tau = 0.31 \pm 0.05 \text{ ps}$ ) im Rahmen der Fehlergrenzen unabhängig von der Überschussenergie sind. Im Gegensatz dazu scheint im Fall des 9H-Ade die Lebensdauer des angeregten Zustands von der Überschussenergie abzuhängen (vgl. Abb. 4.22). In Abb. 4.28 ist eine Auftragung der gemessenen Lebens-

dauern für 9H-Ade ( $\tau_1$ ) als Funktion der Anregungswellenlänge dargestellt: Der nahezu konstante Wert von  $\tau \approx 0.3 - 0.35$  ps bei  $\lambda_{pump} \leq 260$  nm steigt auf nahezu  $\approx 0.7$  ps bei  $\lambda_{pump} \geq 269$  nm an. Der stufenförmige Übergang scheint bei  $\lambda_{pump} \approx 265$  nm lokalisiert zu sein.

Selbst bei der größten Anregungswellenlänge ( $\lambda_{pump} = 280$  nm), also in der Region des Ursprungs des ersten angeregten  $\pi\pi^*$ -Zustands (schätzungsweise  $\lambda = 278.2$  nm, s.o.), ist die Lebensdauer aber immer noch im sub-ps-Bereich und damit um mehr als eine Größenordnung kleiner als bei der gleichen Anregungsenergie in der Gasphase ( $\tau = 9 - 50$  ps) [35, 185].

#### 4.2.3.3 Relaxationsmechanismus

Ein geeignetes Modell, welches die strahlungslose Relaxationsdynamik der elektronisch angeregten Moleküle beschreibt, muss alle bisher existierenden Beobachtungen schlüssig und widerspruchsfrei erklären; die Unterschiede in Gas- und kondensierter Phase, die Lebensdauern bei verschiedenen Anregungswellenlängen, die Unterschiede zwischen den Tautomeren, Lösungsmiteleinflüsse, das Fehlen signifikanter H/D Isotopeneffekte, die Einflüsse der Methylsubstitution an verschiedenen Ringpositionen sowie die Unterschiede zwischen den freien Nucleobasen und ihrer korrespondierenden Nucleoside und Nucleotide. In ihrem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel haben Crespo-Hernández *et al.* [20] die vorgeschlagenen Mechanismen diskutiert. Sofern nicht anders deklariert, bezieht sich die nun anschließende Diskussion auf 9H-Ade.

Im allgemeinen kann ein in einen elektronischen Singulett-Zustand angeregtes Molekül entweder durch *intersystem crossing* (ISC) in einen Triplett-Zustand oder durch interne Konversion (IC) in einen tiefer liegenden Singulett-Zustand übergehen. Mittlerweile kann als akzeptiert gelten, daß die emittierenden  $\pi\pi^*$ -Zustände des Ade und seiner Derivate durch IC relaxieren [20]. Lührs *et al.* ordneten ihre im Molekularstrahlexperiment ermittelte Ade-Lebensdauer von 9 ps am elektronischen Ursprung einem ISC zu, um das beobachtete schwache langlebige Restionen-Signal nach dem ps-Abklingen erklären zu können. Allerdings wäre in diesem Fall auch der Übergang in einen  $^1n\pi^*$ -Zustand mit einem kleinen Ionisationsquerschnitt denkbar. Für höhere Anregungsenergien in wässriger Lösung konnte ein Übergang in einen langlebigen dunklen Zustand [186] ausgeschlossen werden, da eine Absorption aufgrund der Relaxation in hochschwingungsangeregten Niveaus des Grundzustands auf der gleichen Zeitskala beobachtet wurde wie die Lebensdauer des angeregten Zustands in Absorption und Emission [167, 169].

Einige in anderen Molekülen aktive Desaktivierungsmechanismen konnten ebenfalls

als eher unwahrscheinlich eingestuft werden. So sind Protonen-Transfer-Reaktionen dafür bekannt, daß sie ultraschnelle strahlungslose Desaktivierung angeregter Zustände vermitteln [187]. Die intermolekulare Protonenübertragung an das Lösungsmittel scheidet aber praktisch aus, da sehr ähnliche Abklingzeiten für Ade in protischen und aprotischen Medien (z.B. H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O und Acetonitril, Dioxan) beobachtet wurden (vgl. Tab. 4.13). Das Fehlen eines H/D Isotopeneffekts sowie das ähnliche Abklingverhalten von Ade und seinen methylierten Derivaten [167] sprechen ebenfalls gegen eine Phototautomerisierung [188] mittels ESIPT.<sup>7</sup> Für die über Wasserstoffbrücken verbundenen Basenpaare ändert sich diese Situation allerdings [185, 189, 190]. Eine möglicher TICT-Zustand, wie er etwa im Fall des 6-(N,N-Dimethyl)-Ade aufgrund der beobachteten dualen Fluoreszenz auftritt, spielt anscheinend nur bei einigen wenigen Ade-Derivaten eine Rolle [191–193]. Die meisten der bisher gemessenen Daten auf diesem Gebiet sind eher mit einer IC von den optisch hellen  $\pi\pi^*$ -Zuständen (aus  $S_2, S_4$  oder beiden) in den Grundzustand vereinbar. Es gibt deutliche Hinweise für eine Relaxation über eine oder mehrere konische Durchschneidungen, sodaß ein direkter oder ein indirekter (über mehrere gekoppelte Potentialflächen) Relaxationspfad diskutiert werden muß.

Als erstes ist zu klären, welche Zustände durch die vertikale Absorption im Franck-Condon-Bereich bevölkert werden und welchen Charakter die emittierenden (detektierbaren) Zustände des Moleküls besitzen. Wie weiter oben beschrieben, wird die UV-Absorption des Ade-Chromophors zwischen  $\lambda \approx 240$  und 285 nm durch zwei energetisch dicht beieinander liegende symmetrie-erlaubte  $\pi\pi^*$ -Zustände verursacht, deren Energiedifferenz durch eine genaue Analyse der Bandenform im Absorptionsspektrum von Ado in H<sub>2</sub>O mit etwa 2000 cm<sup>-1</sup> bestimmt werden konnte [175]. Der tiefere Zustand weist die geringere Oszillatorstärke auf. Außer diesen beiden  $\pi\pi^*$ -Potentialflächen existieren zusätzlich  $n\pi^*$ -Zustände wegen der freien Elektronenpaare der N-Heteroatome und repulsive  $\pi\sigma^*$ -Zustände, die eine Prädissoziation auf der NH-Koordinaten zur Folge haben. Davon spielt mindestens ein  $n\pi^*$ -Zustand eine entscheidende Rolle bei der strahlungslosen Desaktivierung [20, 147, 167, 169]. Desweiteren wurden von theoretischer Seite starke Hinweise auf den tiefsten  $\pi\sigma^*$ -Zustand als Relaxationskanal gefunden [143, 178]. Quantenchemische Rechnungen [147, 172] stimmen darin überein, daß der erste  $\pi\pi^*$ -Zustand in vertikaler Geometrie in der Gasphase auch der erste angeregte Zustand ist, daß aber der  $n\pi^*$ -Zustand nach Relaxation des Kerngerüsts energetisch tiefer als der  $\pi\pi^*$ -Zustand liegt, wie auch durch zahlreiche Gasphasenspektren belegt wird [35, 149–154].

Ein erstes Relaxationsmodell wurde von Broo [147] vorgeschlagen. Demnach ist der  $S_2$ -

---

<sup>7</sup> Excited State Intramolecular Proton Transfer

Zustand ( $S_4$  wurde ignoriert) stark mit dem optisch dunklen  $S_1(n\pi^*)$ -Zustand gekoppelt und beide sind durch eine geringe Energiebarriere voneinander getrennt. Die vibronische Kopplung dieser Zustände führt zu zwei adiabatischen Potentialenergieflächen (PES), von denen die tiefere sehr flach wird. Deshalb wurde angenommen, daß die anfängliche Emission aus dem Franck-Condon-Bereich überwiegend  $\pi\pi^*$ -Charakter aufweist. Ein effizienter nahezu barriereloser, strahlungsloser Übergang sollte das Wellenpaket anschließend in ein neues Minimum auf der PES treiben, welches nun hauptsächlich  $n\pi^*$ -Charakter hat. Wird dieser Sachverhalt in ein mehrdimensionales Bild übersetzt, so bildet sich wegen der starken vibronischen Kopplung eine konische Durchschneidung, welche einen photochemischen Trichter für einen ultraschnellen Übergang des Wellenpakets auf die  $n\pi^*$ -Fläche bereitstellt. Als Kopplungsmodus könnte die Faltungsschwingung des 6-Ringes in Frage kommen. Durch diese Aufhebung der Planarität sollte nicht nur  $S_2$  mit  $S_1$  gekoppelt werden, sondern letztlich auch größere Franck-Condon-Faktoren für eine IC nach  $S_0$  resultieren. Der Mechanismus für den ultraschnellen Übergang in den Grundzustand, aufgrund der Nachbarschaft<sup>8</sup> von  $S_1$ - und  $S_0$ -Fläche, welcher ursprünglich von Lim [148] postuliert wurde, erscheint allerdings nicht vollständig überzeugend [20,143]. Für die Pyrimidinbasen Cytosin (Cyt) [194–196] und Uracil (Ura) [197] wurden statt dessen konische Durchschneidungen zwischen  $S_1$  und  $S_0$  berechnet. Für die Purinbase Ade sind derartige Resultate bisher zwar nicht publiziert worden, dennoch wird diese Alternative als genereller Mechanismus intensiv diskutiert [20,36,155,167,169].

Die Daten aus zeitaufgelösten Photoelektronenspektren am Ade veranlaßten Ullrich *et al.* zu dem Schluß, daß in der Gasphase das präparierte Wellenpaket im  $S_2$ -Zustand bei Anregungsenergien weit überhalb des elektronischen Ursprungs ( $\lambda_{pump} = 250$  nm) innerhalb der ersten 50 fs in den  $S_1$ -Zustand abklingt [156,157]. Die Lebensdauer dieses  $n\pi^*$ -Zustands betrug anhand des Photoelektronenspektrums etwa 750 fs, also in der Größenordnung vergleichbar mit dem Wert von  $\approx 1$  ps, der von Kang *et al.* [36,155] publiziert wurde. Aufgrund dieser Ergebnisse erschien eine ultraschnelle IC von  $S_1$  nach  $S_0$  plausibel. Lediglich eine untergeordnete langlebige Komponente (mehrere ns) wurde einem ISC in einen Triplett-Zustand zugeordnet. Die Kopplung zwischen  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ -Zuständen wurde außerdem durch Deuterierung und Analyse der Rotationsbandenkontur verifiziert [153,198]. Nahe am elektronischen Ursprung ( $\lambda_{pump} = 277$  nm) betrug die  $S_2$ -Lebensdauer wenige ps [35,156,157] bis hin zu 50 ps [185], sodaß diese Zustände langlebig genug sind, um in der Gasphase vibronisch aufgelöst detektiert zu werden (R2PI, LIF). Desweiteren fanden Ullrich *et al.* Hinweise auf einen zusätzlichen Relaxati-

---

<sup>8</sup> Man spricht in diesem Zusammenhang von *proximity effect*.

onskanal bei  $\lambda_{pump} = 267$  nm, den sie dem zuvor von Sobolewski und Domcke [143, 178] postulierten  $S_3(\pi\sigma^*)$ -Zustand zuordneten. Diese Potentialfläche kreuzt nicht nur die  $S_2$ - und die  $S_1$ -Fläche, sondern auch die des Grundzustands, wenn das Molekül entlang der 9-NH-Streckschwingungskordinate prädissoziiert. Diese Kreuzungen gehen in konische Durchschneidungen über, wenn andere Kopplungsmoden (unter Aufgabe der Planarität) miteinbezogen werden. Der  $\pi\sigma^*$ -Zustand könnte demnach einen höchst effizienten strahlungslosen Relaxationskanal darstellen [143]. Da der  $S_3(\pi\sigma^*)$ -Zustand in der Franck-Condon-Geometrie energetisch höher als der  $S_2$ -Zustand liegt und zusätzlich eine kleine Barriere hinsichtlich des NH-Bindungsbruchs aufweist, sollte dieser Kanal in der Nähe des elektronischen  $S_2$ -Ursprungs nicht zugänglich sein.

Kang *et al.* [155] argumentierten für ein Abklingen über den  $S_1(n\pi^*)$ -Kanal, da die vergleichbaren Lebensdauern von Ade und seiner deuterierten und methylierten Derivate gegen eine Beteiligung des  $S_3(\pi\sigma^*)$ -Kanals sprechen. Neuere Ergebnisse von Kleinermanns und Mitarbeitern über die Detektion von H-Atomen aus Ade, welches bei  $\lambda_{pump} = 243$  nm angeregt wurde [185], lieferten aber einen Hinweis auf die Beteiligung eines  $\pi\sigma^*$ -Zustands, da diese Beobachtung auf die Prädissoziation der NH-Bindung auf der  $S_3(\pi\sigma^*)$ -Potentialfläche hindeutet. Ein H-Atom-Transfer wurde ebenfalls zwischen den Monomeren in mehreren über H-Brücken verbundenen DNA-Basenpaaren festgestellt [185, 189].

Ultraschnelle NH-Prädissoziation wurde bisher lediglich im Fall des Pyrrol einwandfrei nachgewiesen, bei welchem die Fluoreszenz aus dem ersten angeregten  $\pi\pi^*$ -Zustand effektiv gelöscht wird [199–202]. Im Pyrrol existieren zwei tiefliegende  $\pi\sigma^*$ -Zustände, die adiabatisch zum einen mit den Produkten H + Pyrrolyl im jeweiligen Grundzustand und zum anderen mit einem tiefliegenden angeregten Zustand des Pyrrolyl-Radikals korrelieren [203]. Auch beim H-Atom-Transfer in Indol-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-Clustern wird eine Beteiligung eines  $\pi\sigma^*$ -Zustands vermutet [204], obwohl die NH-Prädissoziation im freien Indol-Monomer nicht stattzufinden scheint [205].

Im Prinzip könnte der  $S_3(\pi\sigma^*)$ -Zustand auch einen Übergang vom  $S_1(n\pi^*)$ - in den Grundzustand vermitteln, die Kopplung an der betreffenden konischen Durchschneidung mit  $S_0$  sollte allerdings eher schwach sein [143].

Im Ado, 9Me-Ade oder 7H- und 7Me-Ade liegen die  $\pi\sigma^*$ -Zustände energetisch höher. Trotzdem kann es zu Überschneidungen zwischen den  $n\pi^*$ - und  $\pi\sigma^*$ -Flächen bei sehr großen NC- bzw. 7NH-Abständen kommen, wo die  $\pi\sigma^*$ -Energien deutlich niedriger sind. Deshalb läßt sich der Prädissoziations-Mechanismus bei diesen Derivaten nicht völlig abschließen.

Im Folgenden soll die Dynamik in wässriger Lösung genauer betrachtet werden. Im

Zusammenhang mit dem Vergleich zwischen Gasphase und flüssiger Phase stellt sich die Frage nach dem Energieabstand des  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustandes in Lösung, da Solvatationsuntersuchungen deutlich zeigten, daß der  $n\pi^*$ -Zustand im Vergleich zum  $\pi\pi^*$ - und Grundzustand weniger effektiv durch das Lösungsmittel stabilisiert wird [20, 172, 174]. Der Grund liegt in der herabgesetzten Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbindung, da das in das  $\pi^*$ -Orbital promovierte Elektron des freien Elektronenpaares zur Ausbildung der H-Brücke nicht mehr zur Verfügung steht. Im Absorptionsspektrum äußert sich dies als leichte Blauverschiebung. Zusätzlich sagte ein in quantenchemischen Rechnungen implementiertes polarisierbares Kontinuum-Modell eine Rotverschiebung der tiefsten  $\pi\pi^*$ -Bande voraus [172]. Beide Effekte führen zu einer reduzierten Energielücke zwischen beiden Zuständen oder bewirken gar eine Umkehr der im isolierten Molekül vorliegenden Verhältnisse. Diese Verschiebung sollte die kleine Energiebarriere zwischen  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ -Minimum auf der adiabatischen Potentialfläche weiter erhöhen und dadurch die  $S_2 \rightarrow S_1$  Relaxationsrate reduzieren. In diesem Fall sollten nur die  $\pi\pi^*$ -Zustände für die beobachtete Emission verantwortlich sein. Weiterhin wird der  $\pi\sigma^*$ -Zustand aufgrund seines großen Dipolmomentes ( $\approx 10$  Debye) gegenüber den  $\pi\pi^*$ -Zuständen durch das Solvens stärker abgesenkt [143].

Cohen *et al.* führten eine detaillierte Strickler-Berg Analyse des UV-Absorptionsspektrums von Ado in  $H_2O$  durch [175], die auf die Beteiligung beider  $\pi\pi^*$ -Zustände (ohne  $n\pi^*$ -Zustände) an der Fluoreszenz-Emission schließen läßt. Würde nur der  $S_2$ -Zustand in der Rechnung berücksichtigt, wären signifikant zu hohe Werte für die Strickler-Berg Lebensdauer des angeregten Zustandes die Folge. Die Annahme eines schnellen Übergangs vom hellen  $\pi\pi^*$ - in den dunklen  $n\pi^*$ -Zustand hatte zu niedrige Werte der Lebensdauer im Vergleich zu den experimentellen Daten zur Folge. Diese Beobachtungen sollten gleichfalls für Ade zutreffen. Die Beteiligung zweier stark koppelnder  $\pi\pi^*$ -Zustände mit verschiedenen Orientierungen ihrer Übergangsdipole während der Emission würde zudem die beobachtete Anisotropie der Fluoreszenz-Polarisation am Zeitnullpunkt erklären [146]. In den transienten Absorptionsspektren sind bis jetzt außerdem keine Hinweise für die Involvierung eines dunklen  $n\pi^*$ -Zustands mit einer Lebensdauer  $\leq 100$  fs gefunden worden. Möglicherweise sind jedoch beide  $\pi\pi^*$ -Zustände und der  $n\pi^*$ -Zustand stark miteinander gekoppelt, sodaß die Emission trotz alledem aus allen drei Zuständen erfolgt.

Alle oben genannten Argumente sind mit den beobachteten Unterschieden zwischen Gas- und kondensierter Phase vereinbar. Generell wurde in Lösung eine schnellere strahlungslose Relaxationsdynamik im Vergleich zu den isolierten Molekülen in der Gasphase festgestellt. Falls der  $S_2 \leftarrow S_1$  Übergang tatsächlich in  $\leq 50$  fs abläuft, wie Ullrich *et al.* [156, 157] für die isolierten Moleküle vorgeschlagen haben, so muß die Fluoreszenz mit

einer Abklingzeit von etwa 0.3 ps hauptsächlich von  $S_1(n\pi^*)$  herrühren. Dies scheint nur für den Fall starker Mischung des  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustands möglich zu sein, da der  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergang optisch verboten ist. In diesem Fall dürften  $S_2$  und  $S_1$  nicht durch einen größeren Energieabstand voneinander getrennt sein, da ansonsten der  $\pi\pi^*$ -Charakter der  $S_2$ -Eigenzustände aufgrund der höheren  $S_1$ -Schwingungszustandsdichte zu stark verdünnt würde, um eine Emission beobachten zu können. Wie bereits erwähnt, vergrößert die Lösungsmittelverschiebung die Energiebarriere zwischen beiden Zuständen und verringert parallel dazu die Relaxationsrate. Somit erscheint es in der Tat plausibel, daß die beobachtete Fluoreszenz in Lösung hauptsächlich aus den  $\pi\pi^*$ -Zuständen emittiert wird.

In dieser Arbeit wurden experimentelle Resultate als Funktion der Anregungsenergie erhalten, die einen Hinweis auf die Existenz zweier Relaxationskanäle in wässriger Lösung liefern. Dabei ist ein Kanal im Bereich des elektronischen Ursprungs des ersten  $\pi\pi^*$ -Zustandes aktiv, der andere wird erst bei Zufuhr vibronischer Überschußenergie geöffnet. Der erste Mechanismus könnte eine direkte Relaxation aus den  $\pi\pi^*$ -Zuständen in den Grundzustand über eine konische Durchschneidung ( $S_2(\pi\pi^*)/S_0$ ) sein, wie er auch bereits durch quantenchemische Rechnungen am Cyt belegt wurde [195]. Der zweite Desaktivierungspfad wird anscheinend bei Wellenlängen  $\lambda_{pump} \leq 265$  nm aktiv und könnte mit dem  $\pi\sigma^*$ -Zustand zusammenhängen, der bei dieser Energie vorhergesagt wird. Es wäre außerdem denkbar, daß der  $S_4(\pi\pi^*)$ -Zustand, dessen Ursprung ebenfalls in diesem Energiebereich liegt, durch eine stärkere Kopplung mit dem  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand eine kürzere Lebensdauer aufweist als der  $S_2(\pi\pi^*)$ -Zustand. Die Überschußenergie-abhängigen Lebensdauer-messungen am Ado können als indirekte Verifikation des  $\pi\sigma^*$ -Mechanismus im 9H-Ado angesehen werden. Das Ado-Molekül hat keinen tiefliegenden  $\pi\sigma^*$ -Zustand wie im 9H-Ado, sodaß die strahlungslose Desaktivierung im Ado nur über den ersten Mechanismus ( $S_2(\pi\pi^*)/S_0$ ) geschehen kann, was die fehlende Abhängigkeit der Lebensdauer von der Anregungswellenlänge plausibel macht.

Die experimentellen Befunde des Ade in Dioxan ähneln stark denen des Ado. Im Gegensatz zum Lösungsmittel  $H_2O$  wird keine Abhängigkeit der Lebensdauer von der Überschußenergie mehr beobachtet. Möglicherweise wird der sehr polare  $\pi\sigma^*$ -Zustand ( $\mu \approx 10$  D) in Dioxan, welches sehr viel weniger polar ist als  $H_2O$ , nicht mehr gut stabilisiert, sodaß dieser Zustand hier energetisch höher liegt.

Der  $n\pi^*$ -Zustand scheint innerhalb dieses Reaktionsschemas für die strahlungslose Relaxationsdynamik in Lösung keine große Rolle zu spielen. Im wesentlichen sind die beiden  $\pi\pi^*$ -Zustände für die Emission verantwortlich, der optisch verbotene  $n\pi^*$ -Zustand scheint im Gegensatz zu früheren Annahmen [147] nicht an der Fluoreszenz beteiligt zu sein. Falls



dies dennoch der Fall wäre (wie vermutlich in der Gasphase), so müßte dieser Zustand sehr stark mit den optisch hellen Zuständen mischen und ultraschnell in den Grundzustand konvertieren. Langlebig dürfte der  $n\pi^*$ -Zustand nicht sein, da die heiße Grundzustandsreabsorption auf der gleichen Zeitskala erscheint wie die Emission im angeregten Zustand. Dadurch konnte eine Beteiligung langlebiger dunkler Zustände oder anderer Intermediate praktisch ausgeschlossen werden [169, 175].

Eine wichtige Rolle könnte dem  $S_1(n\pi^*)$ -Zustand allerdings unter Umständen im 7H-Ade zukommen. Für das 7H-Tautomer wurde in wäßriger Lösung eine etwa 25 mal längere Fluoreszenz-Lebensdauer als beim 9H-Ade gemessen (vgl. Tab. 4.13). In Dioxan war der Unterschied noch deutlicher (vgl. Tab. 4.13). Das bedeutet, daß für beide Tautomere signifikante Unterschiede in den Potentialflächenanordnungen bestehen müssen. Ein ähnlicher Effekt wurde für 7Me- und 9Me-Ade [175] und für an der N7-Position protoniertes Guanosin [169] beobachtet. Der  $n\pi^*$ -Zustand, der am freien N7-Elektronenpaar lokalisiert ist, scheint also eine entscheidende Rolle für die sub-ps-Relaxation im 9H-Ade oder Ado zu spielen; die Beseitigung dieses Zustands durch Substitution am N7-Atom sorgt für eine beträchtliche Verlängerung der Lebensdauer. *Ab initio* Rechnungen haben gezeigt, daß der tiefste  $n\pi^*$ -Zustand des 7H-Ade bei vertikaler Anregung energetisch höher als im 9H-Ade liegt [172]. Nach Broo [147] erfährt der  $\pi\pi^*$ -Zustand des 7H-Ade während der Relaxation des Kerngerüsts eine große Geometrieänderung, innerhalb derer der  $n\pi^*$ -Zustand gekreuzt wird. Der nun geometrioptimierte tiefste angeregte Zustand des 7H-Ade hat  $n\pi^*$ -Charakter. Die Aminogruppe ist dabei um  $90^\circ$  in Bezug auf die Ringebene gedreht, was wie im Fall des 6-(N,N-dimethyl)-Ade [191–193] einem TICT-Zustand entspricht, dessen Ladungstransfer hier (im 7H-Ade) allerdings nur sehr gering ausgeprägt ist [147]. Da die Fluoreszenz-Lebensdauer des 7H-Ade unabhängig von der Anregungsenergie ist, wird der langsamere Abfall der schwächeren Kopplung zwischen  $n\pi^*$  und  $S_0$  zugeschrieben. Unglücklicherweise ist bis jetzt noch nichts über die energetische Lage des  $\pi\sigma^*$ -Zustands auf der 7NH-Koordinate bekannt.

Im Gegensatz dazu hat der tiefste angeregte Zustand des isomeren 2-Aminopurins (2-AP), welches für seine ns-Fluoreszenz-Lebensdauer bekannt ist [184],  $\pi\pi^*$ -Charakter. Der  $n\pi^*$ -Zustand liegt energetisch viel höher, sodaß die extrem lange Lebensdauer auf das Fehlen einer zugänglichen konischen Durchschneidung zwischen  $\pi\pi^*$  und  $n\pi^*$  bzw. zwischen  $\pi\pi^*$  und  $\pi\sigma^*$  zurückzuführen ist.

Die Strukturen der angeregten elektronischen Potentialflächen der verschiedenen Tautomere und Derivate sind sehr empfindlich auf die lokale Umgebung. Deshalb können Experimente in verschiedenen Lösungsmitteln weiter zur Vervollständigung eines einheit-

lichen Bildes für die Relaxationsdynamik des Ade beitragen. Transiente Absorptionsmessungen am Ade und einiger methylierter Derivate ergaben, daß die Lebensdauern für 9H-Ade, 7H-Ade und 9Me-Ade in Acetonitril etwas ansteigen, während für 7Me-Ade eine Verkürzung der Lebensdauer zu verzeichnen war [167]. Die Ade-Messungen dieser Arbeit in Dioxan zeigten, daß die Lebensdauer des 9H-Ade ziemlich konstant bleibt, während sich der Wert für 7H-Ade im Vergleich zu H<sub>2</sub>O nahezu verdoppelte (vgl. Tab. 4.13). Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß schon geringe Lösungsmittelverschiebungen zwischen den angeregten Zuständen weitreichende Konsequenzen für die molekulare Dynamik haben können.

#### 4.2.4 Schlußfolgerungen

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die angeregte Lebensdauer des Ade und des Ado in Abhängigkeit von der Anregungsenergie in Lösung untersucht. Dabei wurden Hinweise auf das Vorliegen zweier verschiedener Relaxationskanäle gefunden, deren Öffnung von der internen vibronischen Überschussenergie über dem elektronischen Ursprung des ersten angeregten  $\pi\pi^*$ -Zustands abhängt, die nach vertikaler Anregung im Molekül deponiert wird. Der von Sobolewski und Domcke postulierte  $\pi\sigma^*$ -Kanal beim 9H-Ade scheint bei Anregungswellenlängen  $\lambda_{pump} \geq 265$  nm aktiv zu sein.

Um ein allumfassendes Bild aller im betrachteten Energiebereich an der Desaktivierungsdynamik beteiligten Potentialflächen zu entwickeln, kann die spezifische Beeinflussung der einzelnen elektronischen Zustände der vorliegenden Tautomere durch gezielte chemische Substitution und die Lösungsumgebung genutzt werden. Deshalb soll in Zukunft für einige methylsubstituierte Derivate des Ade in der Gasphase und in verschiedenen Lösungsmitteln eine vollständige Untersuchung der Energieabhängigkeit der Lebensdauern durchgeführt werden. Erste Ergebnisse für Ade in Dioxan wurden bereits erhalten. Allerdings sollte gerade in Dioxan der zur Verfügung stehende Anregungswellenlängenbereich noch weiter zu kürzeren Wellenlängen ausgedehnt werden, um eine mögliche Verschiebung des  $\pi\sigma^*$ -Zustands (s.o.) bei hoher vibronischer Überschussenergie beobachten zu können.

Des Weiteren werden auch die übrigen Nukleobasen samt ihrer Nukleoside und Nukleotide untersucht. Eine erste Messung des Guanins (Gua) in wässriger Lösung ergab einen äußerst schnellen monoexponentiellen Fluoreszenzabfall von 0.2 ps, welcher in Abb. 4.29 dargestellt ist. Interessant wäre in diesem Zusammenhang ein systematischer Vergleich der Relaxationsmechanismen bei den Purin- und bei den Pyrimidinbasen, wodurch die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen beiden chemischen Substanzklassen ver-

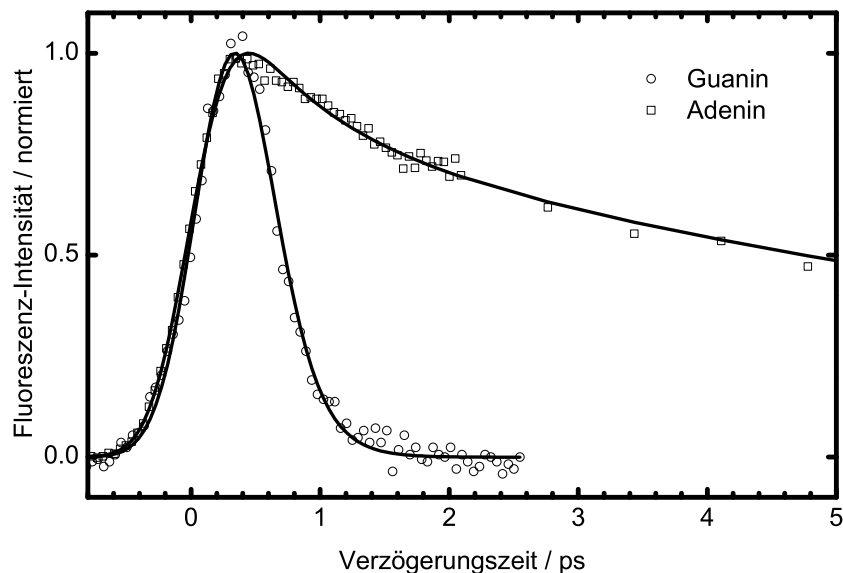


Abbildung 4.29: Beispiel einer Fluoreszenz-Abklingkurve von Guanin nach Anregung bei  $\lambda_{pump} = 274$  nm ( $\lambda_{fl} = 320$  nm). Das Profil kann monoexponentiell mit  $\tau = 0.2$  ps beschrieben werden. Zum Vergleich ist die entsprechende Abklingkurve des Ade mit eingezeichnet.

deutlich werden sollen. Ein weiterer enorm wichtiger Aspekt ist die Untersuchung der Lebensdauern angeregter Zustände in DNA-Basenpaaren sowohl in der Gasphase als auch in Lösung. Es stellt sich die Frage, ob in diesen Fällen ähnliche Desaktivierungsmechanismen stattfinden wie bei den Monomeren oder ob Protonentransfer-Reaktionen eine Rolle spielen.

## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mit der Methode der Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung die Isomerisierungsdynamik von Azobenzolen (AB) und die Relaxationsdynamik von Adenin (Ade) und Adenosin (Ado) auf der Femtosekunden-Zeitskala untersucht.

Nach Anregung mit einem ultrakurzen Pumpimpuls wurde die resultierende Fluoreszenz in einem nicht-linearen Kristall mit der Strahlung eines Ti:Sa-Lasers bei  $\lambda = 775$  nm überlappt und als Summenfrequenz in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Fundamentalpuls detektiert.

Für AB wurden vier verschiedene Derivate nach  $S_1(n\pi^*)$ -Anregung bei  $\lambda_{pump} = 475$  nm untersucht. Der detektierte Fluoreszenzbereich betrug 560 bis 708 nm. Die Fluoreszenz-Zeit-Profile konnten auf Seiten des unsubstituierten *trans*-AB biexponentiell beschrieben werden. In  $\text{CCl}_4$  konnte eine deutliche Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Detektionswellenlänge festgestellt werden, die in den anderen Lösungsmitteln nicht beobachtet wurde. Die Zeitkonstanten betragen

$$0.24 \text{ ps} \leq \tau_1 \leq 0.91 \text{ ps} \quad \text{und} \quad 1.8 \text{ ps} \leq \tau_2 \leq 4.9 \text{ ps}$$

Beim unsubstituierten AB wurde zum ersten Mal die *cis*-Form als Reinsubstanz untersucht, deren Isomerisierung hauptsächlich durch einen ultraschnellen Prozess

$$\tau_1 < 0.1 \text{ ps}$$

und zu einem geringeren Anteil durch einen langsameren Prozess

$$\tau_2 \approx 1 \text{ ps}$$

beschrieben werden konnte. Des Weiteren wurde eine dritte bisher unbekannte Zeitkonstante ( $\tau_3$ ) mit geringer Amplitude ermittelt, die (je nach Lösungsmittel) im Bereich zwischen

$$3 \text{ ps} \leq \tau_3 \leq 30 \text{ ps}$$

lag und keine Entsprechung auf Seiten des *trans*-AB hatte. Die systematische Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Viskosität wurde mithilfe zusätzlicher Lösungsmittel

überprüft, wobei durch den Vergleich mit dem isosteren Stilben Hinweise auf das Vorliegen eines Rotationsmechanismus gefunden wurden.

Darüber hinaus wurde ein in *meta*-Stellung mit einem Azakronenether überbrücktes AB untersucht (AB-Krone), dessen Rotationsfreiheitsgrad sterisch blockiert sein sollte. Zum Vergleich wurde zusätzlich ein chemisch ähnlich substituiertes AB betrachtet (BiPAC-AB), bei dem die Möglichkeit zur Rotation Bestand hatte. Das nahezu identische biexponentielle Fluoreszenz-Abklingverhalten

$$\tau_1 \approx 1 \text{ ps} \quad \text{und} \quad \tau_2 \approx 20 \text{ ps}$$

deutete stark auf die Existenz eines Inversionsmechanismus bei beiden Derivaten hin.

Abschließend wurde das *trans*-p,p'-(Dimethylamino)-nitro-AB untersucht (ppAB), dessen *push-pull*-Substituenteneffekt je nach Polarität der Lösungsumgebung unterschiedlich stark das biexponentiell abklingende Verhalten der Fluoreszenz beeinflusste

$$< 0.1 \text{ ps} \leq \tau_1 \leq 0.85 \text{ ps} \quad \text{und} \quad 0.6 \text{ ps} \leq \tau_2 \leq 20.7 \text{ ps}$$

In jedem Lösungsmittel wurde eine Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Detektionswellenlänge beobachtet. In polarer Umgebung wurde die Isomerisierung tendentiell beschleunigt, wobei keine Aussagen über den Mechanismus gemacht werden konnten. Es wird, ähnlich der thermischen Isomerisierung dieses Derivats, eine Inversion in unpolaren und eine Rotation in polaren Lösungsmitteln, in denen die zentrale N=N-Bindung aufgrund der  $\pi$ -Elektronen-Verschiebung eher einer Einfachbindung entspricht, vermutet.

Die Relaxationsdynamik von Ade und Ado wurde nach UV-Anregung ( $245 \leq \lambda_{pump} \leq 280 \text{ nm}$ ) in den (optisch hellen)  $\pi\pi^*$ -Zustand in wässriger Lösung und in 1,4-Dioxan (nur Ade) anhand des Fluoreszenz-Abklingverhaltens im Bereich von  $300 \leq \lambda_{fl} \leq 330 \text{ nm}$  untersucht. Dabei wurde für das 9H-Ade in H<sub>2</sub>O eine Zeitkonstante

$$0.30 \text{ ps} \leq \tau \leq 0.66 \text{ ps}$$

in Abhängigkeit der Anregungsenergie ermittelt. Das 7H-Ade und das Ado wiesen keine Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge auf

$$\tau = 8.4 \text{ ps} \quad (7\text{H-Ade}) \quad \text{und} \quad \tau = 0.31 \text{ ps} \quad (\text{Ado}).$$

In Dioxan waren die Lebensdauern des 9H-Ade und des 7H-Ade ebenfalls konstant

$$\tau = 0.38 \text{ ps} \quad (9\text{H-Ade}) \quad \text{und} \quad \tau = 15.3 \text{ ps} \quad (7\text{H-Ade}).$$

Alle Zeitkonstanten waren unabhängig von der Detektionswellenlänge. Die Stufe beim Anstieg der Lebensdauer des 9H-Ado in wässriger Lösung wurde bei einer Anregungswellenlänge von etwa

$$\lambda_{pump} \approx 265 \text{ nm}$$

lokalisiert. Diese Beobachtung ist ein starker Hinweis auf die Öffnung des  $\pi\sigma^*$ -Relaxationskanals, dessen Potentialfläche im Lösungsmittel Dioxan sowie im Fall des Ado zu viel höheren Energien verschoben ist und somit nicht beobachtet werden konnte.

# A NMR-Spektren von Azobenzol

Im Folgenden sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von *cis*-AB vor (s. Abb. A.1) und nach (s. Abb. A.2) einer typischen Messung in  $\text{CCl}_4$  aufgeführt. Unter Berücksichtigung der die Ergebnisse leicht verfälschenden Handhabung und Meßdauer der Substanz wird die Reinheit auf  $> 97\%$  geschätzt. Nach einer typischen Messung (ca. 6.8 Mio Laserschüsse) wird der *cis*-Anteil noch auf  $> 90\%$  geschätzt. In Abb. A.3 ist zum Vergleich zusätzlich das Spektrum des reinen *trans*-AB (Reinheit  $> 98\%$ , Merck) gezeigt.

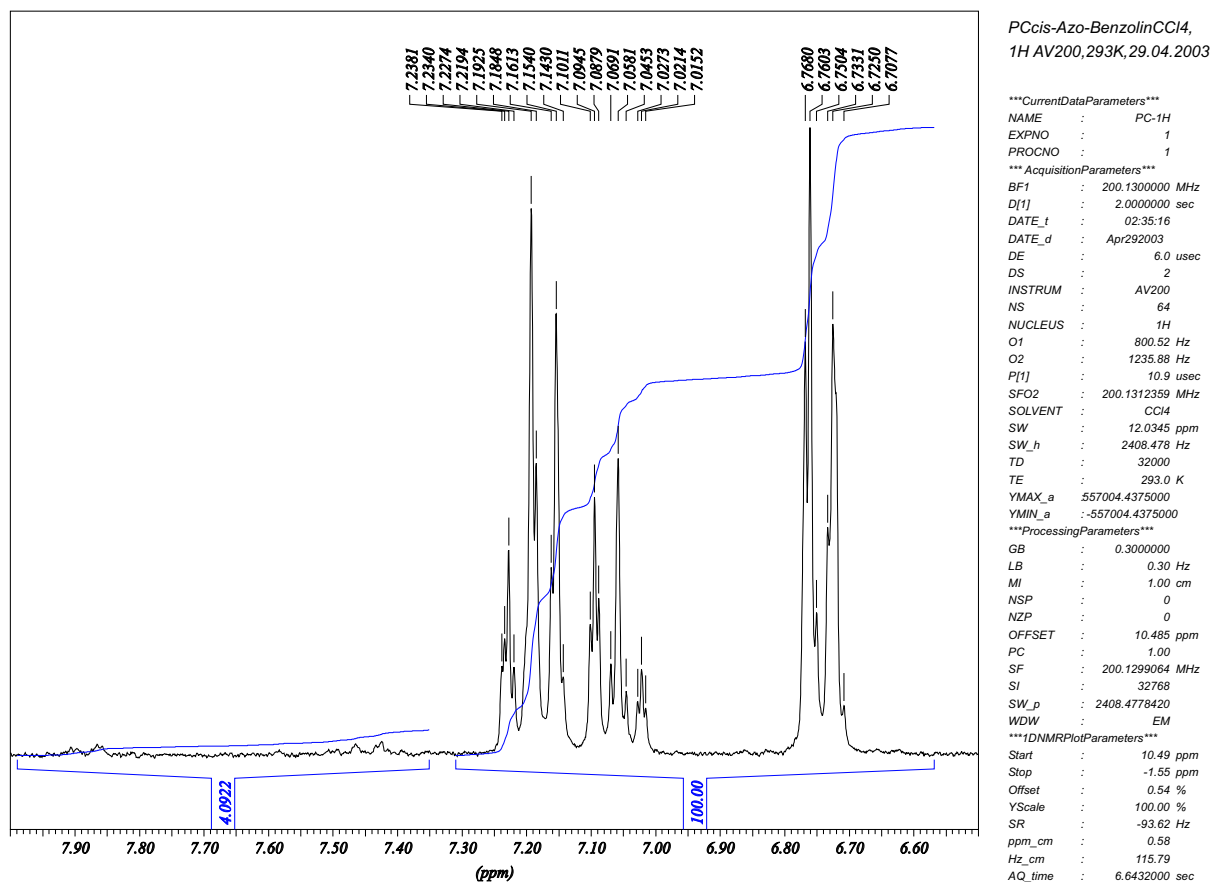


Abbildung A.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *cis*-AB als Reinsubstanz. Die Verunreinigungen (ca. 4 %) bei etwa 7.45 und 7.9 ppm sind auf *trans*-AB zurückzuführen.

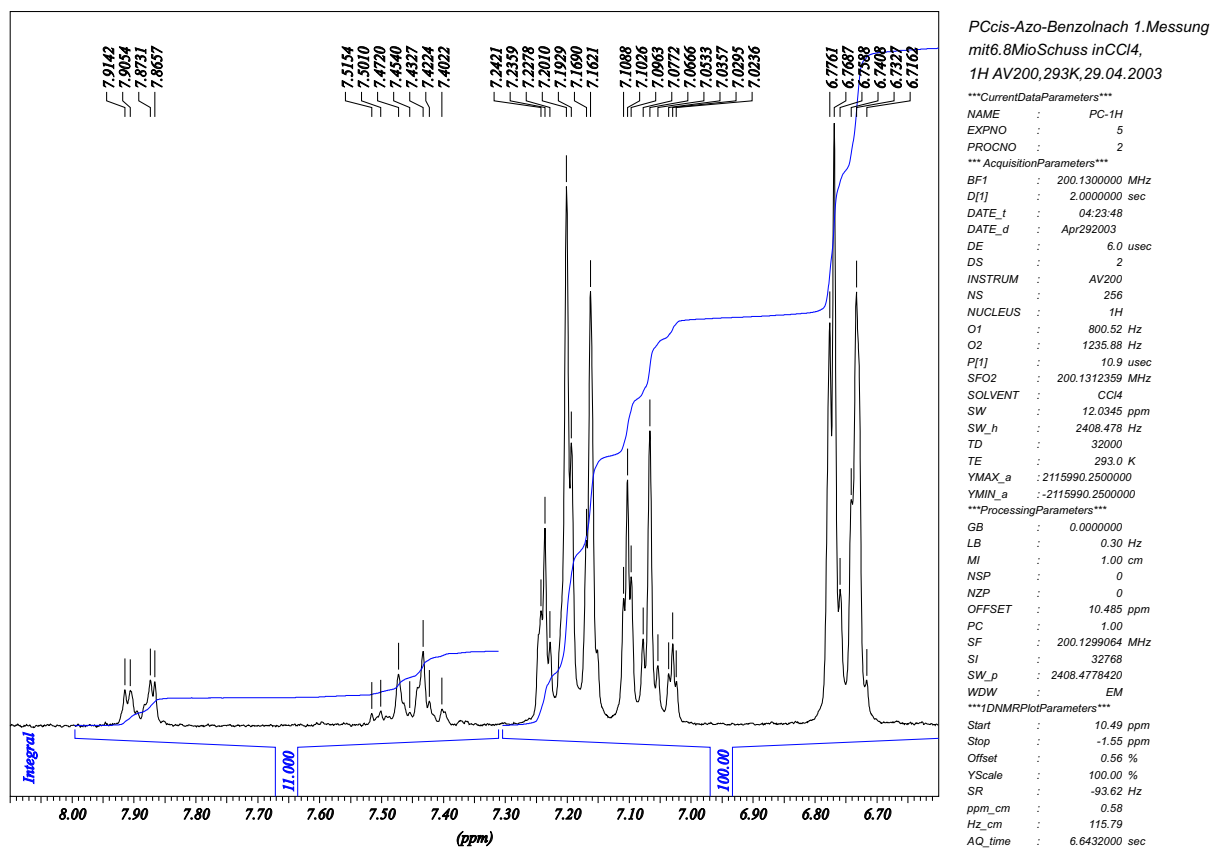


Abbildung A.2: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *cis*-AB nach einer typischen Messung (ca. 6.8 Mio Laserschüsse). Der Anteil des *trans*-AB beträgt nun 11 %.



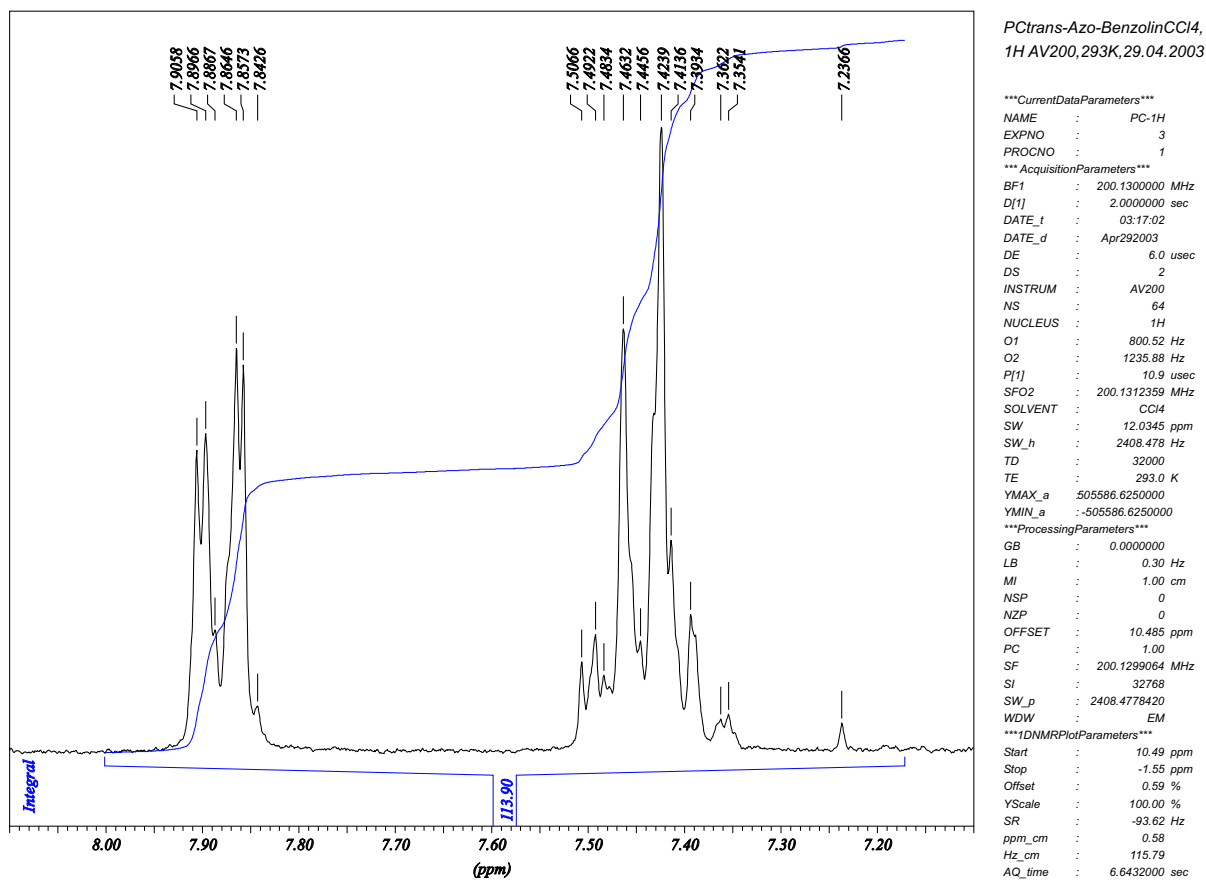


Abbildung A.3:  $^1H$ -NMR-Spektrum von *trans*-AB

# B Röntgenstruktur des verbrückten Azobenzols

## B.1 AB-Krone

Abb. B.2 zeigt die Strukturverfeinerung des verbrückten AB aus der Röntgenstrukturanalyse [114].

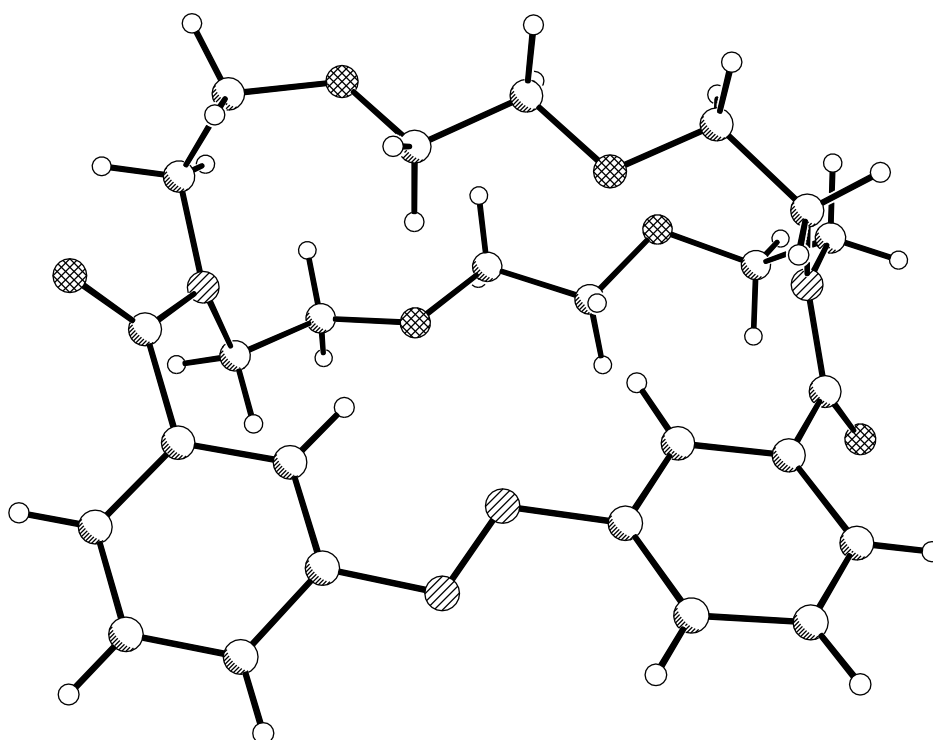


Abbildung B.1: Röntgenstrukturverfeinerung von AB-Krone

## B.2 (Azoxy)-AB-Krone

Abb. B.2 zeigt die Strukturverfeinerung des verbrückten (Azoxy)-AB aus der Röntgenstrukturanalyse, welches als Verunreinigung (10 - 15 %) bei der Synthese des verbrückten Derivats auftrat [113].

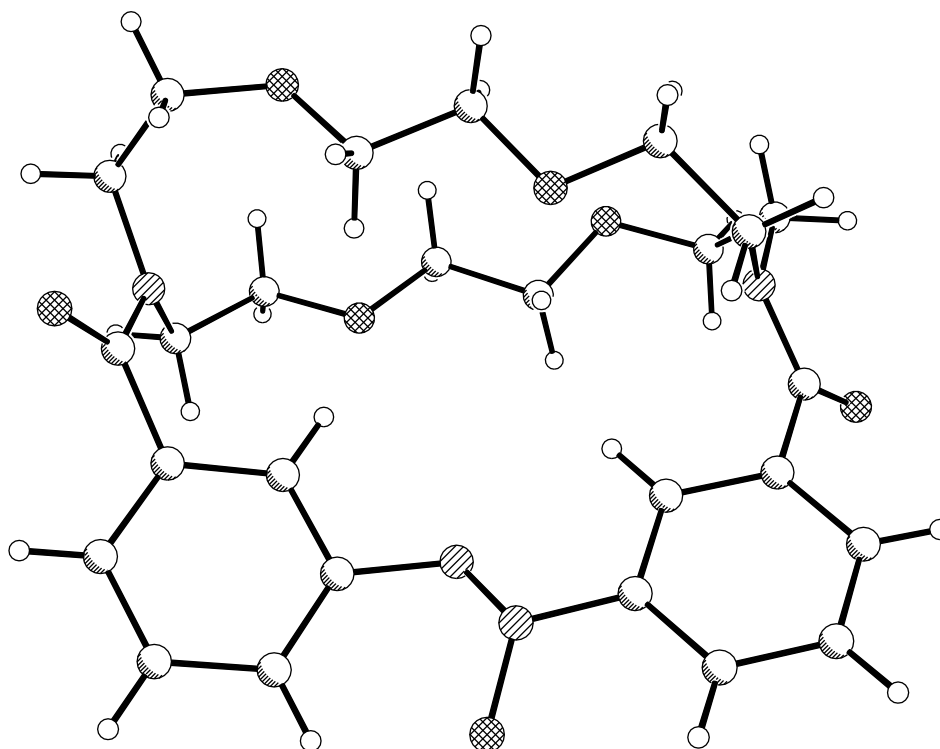


Abbildung B.2: Röntgenstrukturverfeinerung von (Azoxy)-AB-Krone

# Literaturverzeichnis

- [1] S. ARRHENIUS, *Rev. Gen. Sci. Pur. Appl.* 22, 266–275 (1911).
- [2] R. G. W. NORRISH, G. PORTER, *Nature* 164, 658– (1949).
- [3] M. EIGEN, *Faraday Soc.* 17, 194–201 (1954).
- [4] T. H. MAIMAN, *Nature* 187, 493 (1960).
- [5] R. W. HELLWARTH, *Bull. Am. Phys. Soc.* 6, 414– (1961).
- [6] P. M. W. FRENCH, *Rep. Prog. Phys.* 58, 169–267 (1995).
- [7] S. L. SHAPIRO, *Ultrashort Light Pulses*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977).
- [8] C. RULLIÈRE, *Femtosecond Laser Pulses, Principles and Experiments*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1. Aufl. (1998).
- [9] H. WEBER, G. HERZIGER, *Laser - Grundlagen und Anwendungen*, Physik Verlag, Weinheim, 1. Aufl. (1972).
- [10] <http://www.innovations-report.de/html/berichte/verfahrenstechnologie/bericht-2939.html>.
- [11] J. MANZ, L. WÖSTE, *Femtosecond Chemistry (I+II)*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio, 1. Aufl. (1995).
- [12] F. C. DE SCHRYVER, S. DE FEYTER, G. SCHWEITZER, *Femtochemistry*, VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1. Aufl. (2001).
- [13] A. DOUHAL, J. SANTAMARIA, *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Ultrafast Molecular Science*, World Scientific, Singapur, 1. Aufl. (2002).

- [14] R. KIENBERGER, E. GOULIELMAKIS, M. UIBERACKER, A. BALTUSKA, V. YAKOVLEV, F. BAMMER, A. SCRINZI, T. WESTERWALBESLOH, U. KLEINEBERG, U. HEINZMANN, M. DRESCHER, F. KRAUSZ, *Nature* 427, 817–821 (2004).
- [15] A. H. ZEWAİL, *J. Phys. Chem. A* 104(24), 5660–5694 (2000).
- [16] G. HARAN, K. WYNNE, C. C. MOSER, P. L. DUTTON, R. M. HOCHSTRASSER, in *Ultrafast Phenomena X*, S. 326–327 (1996).
- [17] R. JIMINEZ, G. R. FLEMING, in *Advances in Photosynthesis*, S. 63–73 (1996).
- [18] S. TAKEUCHI, T. TAHARA, *J. Phys. Chem. A* 101(17), 3052–3060 (1997).
- [19] S. HAHN, G. STOCK, *Chem. Phys.* 259, 297–312 (2000).
- [20] C. E. CRESPO-HERNÁNDEZ, B. COHEN, P. M. HARE, B. KOHLER, *Chem. Rev.* 104, 1977–2019 (2004).
- [21] I. K. LEDNEV, T.-Q. YE, E. HESTER, J. N. MOORE, *J. Phys. Chem.* 100, 13338–13341 (1996).
- [22] T. NÄGELE, R. HOCHÉ, W. ZINTH, J. WACHTVEITL, *Chem. Phys. Lett.* 272, 489–495 (1997).
- [23] L. A. HALLIDY, M. R. TOPP, *Chem. Phys. Lett.* 46, 8–14 (1977).
- [24] T. GUSTAVSSON, L. CASSARA, V. GULBINAS, G. G. GURZADYAN, J.-C. MIALOCQ, S. POMMERET, M. SORGIUS, P. VAN DER MEULEN, *J. Phys. Chem. A* 102, 4229–4245 (1998).
- [25] M. KASHA, *Faraday Discuss.* 9, 14–19 (1950).
- [26] H. RAU, Azo Compounds, in H. A. Dürr, H. Bouas-Laurent, Hg., *Photochromism: Molecules and Systems*, kap. 4, S. 165–192, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio (1990).
- [27] <http://www.verbatim-europe.com>.
- [28] T. IKEDA, O. TSUTSUMI, *Science* 268, 1873–1875 (1995).
- [29] A. NATANSOHN, P. ROCHON, *Chem. Rev.* 102, 4139–4175 (2002).
- [30] Y. YU, M. NAKANO, T. IKEDA, *Nature* 425, 145 (2003).

- [31] E. W.-G. DIAU, *J. Phys. Chem. A* 108, 950–956 (2004).
- [32] A. CEMBRAN, F. BERNADI, M. GARAVELLI, L. GAGLIARDI, G. ORLANDI, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 3234–3243 (2004).
- [33] I. K. LEDNEV, T.-Q. YE, P. MATOUSEK, M. TOWRIE, P. FOGGI, F. V. R. NEUWAHL, S. UMAPATHY, R. E. HESTER, J. N. MOORE, *Chem. Phys. Lett.* 290, 68–74 (1998).
- [34] H. SATZGER, S. SPÖRLEIN, C. ROOT, J. WACHTVEITL, W. ZINTH, P. GILCH, *Chem. Phys. Lett.* 372, 216–223 (2003).
- [35] D. C. LÜHRS, J. VIALON, I. FISCHER, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1827–1831 (2001).
- [36] H. KANG, K. T. LEE, B. JUNG, Y. J. KO, S. K. KIM, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 12958–12959 (2002).
- [37] H. STUDZINSKI, Aufbau und Charakterisierung eines Nicht-Kollinearen Optisch-Parametrischen Verstärkers, Diplomarbeit, Universität Kiel (2002).
- [38] T. WILHELM, J. PIEL, E. RIEDLE, *Opt. Lett.* 22, 1494–1496 (1997).
- [39] W. DEMTRÖDER, *Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 4. Aufl. (2000).
- [40] H. NIEDRIG, Optik, in *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 3, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 9. Aufl. (1993).
- [41] J.-C. DIELS, W. RUDOLPH, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Academic Press, San Diego, 1. Aufl. (1996).
- [42] W. KAISER, *Ultrashort Laser Pulses*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Aufl. (1993).
- [43] J. KASPARIAN, M. RODRIGUEZ, G. MÉJEAN, J. YU, E. SALMON, H. WILLE, R. BOURAYOU, S. FREY, Y.-B. ANDRÉ, A. MYSYROWICZ, R. SAUERBREY, J.-P. WOLF, L. WÖSTE, *Science* 301, 61–64 (2003).
- [44] J.-M. HOPKINS, W. SIBBETT, *Spektrum der Wissenschaft* (11), 66–73 (2000).
- [45] J. D. KAFKA, T. BAER, *Opt. Lett.* 12, 401–403 (1987).

- 
- [46] R. L. FORK, O. E. MARTINEZ, J. P. GORDON, *Opt. Lett.* 9, 150–152 (1984).
- [47] E. B. TREACY, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-5, 454–458 (1969).
- [48] G. CHERIAUX, P. ROUSSEAU, F. SALIN, J. P. CHAMBARET, B. WALKER, L. F. DIMAURO, *Opt. Lett.* 21, 414–416 (1996).
- [49] R. L. FORK, C. H. BRITO CRUZ, P. C. BECKER, C. V. SHANK, *Opt. Lett.* 12, 483–485 (1987).
- [50] C. H. BRITO CRUZ, P. C. BECKER, R. L. FORK, C. V. SHANK, *Opt. Lett.* 13, 123–125 (1988).
- [51] P. MAINE, D. STRICKLAND, P. BADO, M. PESSET, G. MOUROU, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-24, 398–404 (1988).
- [52] J. MARK, L. Y. LIU, K. L. HALL, H. A. HAUS, E. P. IPPEN, *Opt. Lett.* 14, 48–50 (1989).
- [53] F. KRAUS, T. BRABEC, C. SPIELMANN, *Opt. Lett.* 16, 235–237 (1991).
- [54] E. P. IPPEN, L. Y. LIU, H. A. HAUS, *Opt. Lett.* 15, 183–185 (1990).
- [55] K. TAMURA, E. P. IPPEN, H. A. HAUS, *Appl. Phys. Lett.* 67, 158–160 (1995).
- [56] H. R. SCHANZ, Femtosecond Broadband-Fluorescence Upconversion, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin (2002).
- [57] F. ZERNICKE, J. E. MIDWINTER, *Applied Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York, 1. Aufl. (1973).
- [58] J. F. NYE, *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, Oxford, New York, Toronto, 2. Aufl. (1985).
- [59] V. G. DMITRIEV, G. G. GURZADYAN, D. N. NIKOGOSYAN, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1. Aufl. (1991).
- [60] K. KATO, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-22, 1013–1014 (1986).
- [61] M. BORN, E. WOLF, *Principles of Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 6. Aufl. (1997).
- [62] J. M. HOLLAS, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 2. Aufl. (1992).

- [63] H.-H. PERKAMPUS, *Encyclopedia of Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1. Aufl. (1995).
- [64] T. FÖRSTER, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1. Aufl. (1951).
- [65] I. B. BERLMAN, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, London, 2. Aufl. (1971).
- [66] S. J. STRICKLER, R. A. BERG, *J. Chem. Phys.* 37, 814–822 (1962).
- [67] M. A. KAHLOW, W. JARZEBKA, T. P. DUBRUIL, P. F. BARBARA, *Rev. Sci. Instrum.* 59, 1098–1109 (1988).
- [68] J. SHAH, T. C. DAMEN, B. DEVEAUD, *Appl. Phys. Lett.* 50, 1307–1309 (1987).
- [69] J. SHAH, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-24, 276–288 (1988).
- [70] J.-C. MIALOCQ, T. GUSTAVSSON, Investigation of Femtosecond Chemical Reactivity by Means of Fluorescence Up-Conversion, in B. Valeur, J.-C. Brochon, Hg., *New Trends in Fluorescence Spectroscopy*, Bd. 1, kap. 4, S. 61–80, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2001).
- [71] H. R. SCHANZ, S. A. KOVALENKO, V. KHARLANOV, N. P. ERNSTING, *Appl. Phys. Lett.* 79, 566–568 (2001).
- [72] S. A. KOVALENKO, H. R. SCHANZ, T. A. SENYUSHKINA, N. P. ERNSTING, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 703–707 (2002).
- [73] B. SCHMIDT, S. LAIMGRUBER, W. ZINTH, P. GILCH, *Appl. Phys. B* 76, 809–814 (2003).
- [74] N. P. ERNSTING, persönliche Mitteilung.
- [75] F. RENTH, unveröffentlichte Resultate.
- [76] W. H. PRESS, B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- [77] A. B. MYERS, M. A. PEREIRA, P. L. HOLT, R. M. HOCHSTRASSER, *J. Chem. Phys.* 86, 5146–5155 (1987).



- [78] D. C. TODD, J. M. JEAN, S. J. ROSENTHAL, A. J. RUGGIERO, D. YANG, G. R. FLEMING, *J. Chem. Phys.* 93, 8658–8668 (1990).
- [79] Z. F. LIU, K. HASHIMOTO, A. FUJISHIMA, *Nature* 347, 658–660 (1990).
- [80] J. GUO, J. SI, G. QIAN, J. QIU, K. WANG, M. AND. HIRAO, *Chem. Phys. Lett.* 378, 553–558 (2003).
- [81] H. S. NALWA, S. MIYATA, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokio, 1. Aufl. (1997).
- [82] R. HERGES, T. WINKLER, *Eur. J. Org. Chem.* S. 4419–4422 (2001).
- [83] H. MORRISON, *Biological Applications of Photochemical Switches*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapur, 2. Aufl. (1993).
- [84] S. SPÖRLEIN, H. CARSTENS, H. SATZGER, C. RENNER, R. BEHRENDT, L. MORODER, P. TAVAN, W. ZINTH, J. WACHTVEITL, *Biophys.* 99, 7998–8002 (2002).
- [85] J. BREDENBECK, J. HELBING, A. SIEG, T. SCHRADER, W. ZINTH, C. RENNER, R. BEHRENDT, L. MORODER, J. WACHTVEITL, P. HAMM, *Biophys.* 100, 6452–6457 (2003).
- [86] J. BREDENBECK, J. AND. HELBING, R. BEHRENDT, C. RENNER, L. MORODER, J. WACHTVEITL, P. HAMM, *J. Phys. Chem. B* 107, 8654–8660 (2003).
- [87] D. M. JUNGE, D. V. MCGRATH, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 4912–4913 (1999).
- [88] A. ARCHUT, F. VÖGTLE, L. DE COLA, G. C. AZZELLINI, V. BALZANI, P. S. RAMANUJAM, R. H. BERG, *Chem. Eur. J.* 4, 699–706 (1998).
- [89] I. A. BANERJEE, L. YU, H. MATSUI, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 9542–9543 (2003).
- [90] A. DOUHAL, *Chem. Rev.* 104, 1955–1976 (2004).
- [91] M. SCHÜTT, S. S. KRUPKA, A. G. MILBRADT, S. DEINDL, E.-K. SINNER, D. OESTERHELT, C. RENNER, L. MORODER, *Chem. Biol.* 10, 487–490 (2003).
- [92] P. BORTOLUS, S. MONTI, *J. Phys. Chem.* 83, 648–652 (1979).
- [93] H. RAU, E. LÜDDECKE, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1616–1620 (1982).
- [94] H. RAU, S. YU-QUAN, *J. Photochem. Photobiol. A* 42, 321–327 (1988).

- [95] S. MONTI, G. ORLANDI, P. PALMIERI, *Chem. Phys.* 71, 87–99 (1982).
- [96] P. HAMM, S. M. OHLINE, W. ZINTH, *J. Chem. Phys.* 106, 519–529 (1996).
- [97] Y.-C. LU, C.-W. CHANG, E. W.-G. DIAU, *J. Chin. Chem. Soc.* 49, 693–701 (2002).
- [98] N. BISWAS, S. UMAPATHY, *J. Chem. Phys.* 107, 7849–7858 (1997).
- [99] T. FUJINO, T. TAHARA, *J. Phys. Chem. A* 104, 4203–4210 (2000).
- [100] T. FUJINO, S. Y. ARZHANTSEV, T. TAHARA, *J. Phys. Chem. A* 105, 8123–8129 (2001).
- [101] T. FUJINO, S. Y. ARZHANTSEV, T. TAHARA, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 75, 1031–1040 (2002).
- [102] H. SATZGER, C. ROOT, M. BRAUN, *J. Phys. Chem. A* 108, 6265–6271 (2004).
- [103] A. STOLOW, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54, 89–119 (2003).
- [104] T. SCHULTZ, J. QUENNEVILLE, B. LEVINE, A. TONIOLO, T. J. MARTÍNEZ, S. LOCHBRUNNER, M. SCHMITT, J. P. SHAFFER, M. Z. ZGIERSKI, A. STOLOW, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8098–8099 (2003).
- [105] P. CATTANEO, M. PERSICO, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 4739–4743 (1999).
- [106] T. ISHIKAWA, T. NORO, *J. Chem. Phys.* 115, 7503–7512 (2001).
- [107] C. CIMINELLI, G. GRANUCCI, M. PERSICO, *Chem. Eur. J.* 10, 2327–2341 (2004).
- [108] R. N. CAMP, I. R. EPSTEIN, C. STEEL, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2453–2459 (1977).
- [109] I. K. LEDNEV, T.-Q. YE, L. C. ABBOTT, R. E. HESTER, J. N. MOORE, *J. Phys. Chem. A* 102, 9161–9166 (1998).
- [110] M. HAGIRI, N. ICHINOSE, C. ZHAO, H. HORIUCHI, H. HIRATSUKA, T. NAKAYAMA, *Chem. Phys. Lett.* 391, 297–301 (2004).
- [111] B. SCHMIDT, C. SOBOTTA, S. MALKMUS, S. LAIMGRUBER, M. BRAUN, W. ZINTH, P. GILCH, *J. Phys. Chem. A* 108, 4399–4404 (2004).
- [112] H. G. O. BECKER, *Einführung in die Photochemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, 2. Aufl. (1983).

- [113] S. SHINKAI, T. NAKAJI, Y. NISHIDA, T. OGAWA, O. MANABE, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 5860–5865 (1980).
- [114] C. NÄTHER, unveröffentlichte Resultate (2004).
- [115] H. H. PERKAMPUS, *UV-Vis Atlas of Organic Compounds*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 2. Aufl. (1992).
- [116] T. ASANO, T. OKADA, S. SHINKAI, K. SHIGEMATSU, Y. KUSANO, O. MANABE, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 5161–5165 (1981).
- [117] A. CORMA, H. GARCÍA, S. IBORRA, V. MARTÍ, M. A. MIRANDA, J. PRIMO, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 2177–2180 (1993).
- [118] C.-H. TUNG, J.-Q. GUAN, *J. Org. chem.* 61, 9417–9421 (1996).
- [119] D. H. WALDECK, *Chem. Rev.* 91, 415–436 (1991).
- [120] J.-M. RODIER, A. B. MYERS, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 10791–10795 (1993).
- [121] R. HERGES, persönliche Mitteilung (2004).
- [122] V. LOPEZ, R. A. MARCUS, *Chem. Phys. Lett.* 93, 232–234 (1982).
- [123] S. ABRASH, S. REPINEC, R. M. HOCHSTRASSER, *J. Chem. Phys.* 93, 1041–1053 (1990).
- [124] L. NIKOWA, D. SCHWARZER, J. TROE, J. SCHROEDER, *J. Chem. Phys.* 97, 4827–4835 (1992).
- [125] W. FUSS, C. KOSMIDIS, W. E. SCHMIDT, S. A. TRUSHIN, *Chem. Phys. Lett.* 385, 423–430 (2004).
- [126] G. ORLANDI, P. PALMIERI, G. POGGI, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3492–3497 (1979).
- [127] Y.-P. SUN, J. SALTIEL, *J. Phys. Chem.* 93, 8310–8316 (1989).
- [128] J. SCHROEDER, T. STEINEL, J. TROE, *J. Phys. Chem. A* 106, 5510–5516 (2002).
- [129] S. K. KIM, G. R. FLEMING, *J. Phys. Chem.* 92, 2168–2172 (1988).
- [130] J. SALTIEL, Y.-P. SUN, *J. Phys. Chem.* 93, 6246–6250 (1989).
- [131] L. BANARES, A. A. HEIKAL, A. H. ZEWEIL, *J. Phys. Chem.* 96, 4127–4130 (1992).

- [132] J. S. BASKIN, L. BANARES, S. PEDERSEN, A. H. ZEWAİL, *J. Phys. Chem.* 100, 11920–11933 (1996).
- [133] A. M. MÜLLER, S. LOCHBRUNNER, W. E. SCHMID, W. FUSS, *Angew. Chem.* 110, 520–522 (1998).
- [134] H. RAU, I. WALDNER, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 1776–1780 (2002).
- [135] G. J. BREALEY, M. KASHA, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4462–4468 (1955).
- [136] E. HASELBACH, *Helv. Chim. Acta* 53, 1526–1543 (1970).
- [137] T. ASANO, T. OKADA, *J. Org. Chem.* 49, 4387–4391 (1984).
- [138] T. ASANO, T. OKADA, *J. Org. Chem.* 51, 4454–4458 (1986).
- [139] T. ASANO, H. FURUTA, H. SUMI, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 5545–5550 (1994).
- [140] R. CIMIRAGLIA, T. ASANO, H.-J. HOFMANN, *Gazz. Chim. Ital.* 126, 679–684 (1996).
- [141] J. D. WATSON, F. H. C. CRICK, *Nature* 171, 737–738 (1953).
- [142] P. R. CALLIS, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 34, 329–357 (1983).
- [143] A. L. SOBOLEWSKI, W. DOMCKE, *Eur. Phys. J. D* 20, 369–374 (2002).
- [144] J. W. EASTMAN, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73, 407–419 (1969).
- [145] R. W. WILSON, P. R. CALLIS, *Photochem. Photobiol.* 31, 323–327 (1980).
- [146] D. ONIDAS, D. MARKOVITSI, S. MARGUET, A. SHARONOV, T. GUSTAVSSON, *J. Phys. Chem. B* 106, 11367–11374 (2002).
- [147] A. BROO, *J. Phys. Chem. A* 102, 526–531 (1998).
- [148] E. C. LIM, *J. Phys. Chem.* 90, 6770–6777 (1986).
- [149] N. J. KIM, G. JEONG, Y. S. KIM, J. SUNG, S. K. KIM, Y. D. PARK, *J. Chem. Phys.* 113, 10051–10055 (2000).
- [150] C. PLÜTZER, E. NIR, M. S. DE VRIES, K. KLEINERMANN, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5466–5469 (2001).

- 
- [151] E. NIR, C. PLÜTZER, K. KLEINERMANN, M. S. DE VRIES, *Eur. Phys. J. D* 20, 317–329 (2002).
- [152] E. NIR, K. KLEINERMANN, L. GRACE, M. S. DE VRIES, *J. Phys. Chem. A* 105, 5106–5110 (2001).
- [153] C. PLÜTZER, K. KLEINERMANN, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 4877–4882 (2002).
- [154] N. J. KIM, H. KANG, Y. D. PARK, S. K. KIM, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 2802–2805 (2004).
- [155] H. KANG, B. JUNG, S. K. KIM, *J. Chem. Phys.* 118, 6717–6719 (2003).
- [156] S. ULLRICH, T. SCHULTZ, M. Z. ZGIERSKI, A. STOLOW, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 2262–2263 (2004).
- [157] S. ULLRICH, T. SCHULTZ, M. Z. ZGIERSKI, A. STOLOW, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 2796–2801 (2004).
- [158] A. A. ORAEVSKY, A. V. SHARKOV, D. N. NIKOGOSYAN, *Chem. Phys. Lett.* 83, 276– (1981).
- [159] D. N. NIKOGOSYAN, D. ANGELOV, B. SOEP, L. LINDQVIST, *Chem. Phys. Lett.* 252, 322– (1996).
- [160] A. REUTHER, D. N. NIKOGOSYAN, A. LAUBEREAU, *J. Phys. Chem.* 100, 5570– (1996).
- [161] A. REUTHER, H. IGLEV, R. LAENEN, A. LAUBEREAU, *Chem. Phys. Lett.* 325, 360– (2000).
- [162] D. N. NIKOGOSYAN, D. A. ANGELOV, A. A. ORAEVSKY, *Photochem. Photobiol.* 35, 627– (1982).
- [163] S. KOBAYASHI, M. YAMASHITA, T. SATO, S. MURAMATSU, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-20, 1383– (1984).
- [164] M. YAMASHITA, S. KOBAYASHI, K. TORIZUKA, T. SATO, *Chem. Phys. Lett.* 137, 578– (1987).
- [165] T. HÄUPL, C. WINDOLPH, T. JOCHUM, O. BREDE, R. HERMANN, *Chem. Phys. Lett.* 280, 520– (1997).

- [166] T. GUSTAVSSON, A. SHARONOV, D. ONIDAS, D. MARKOVITSI, *Chem. Phys. Lett.* 356, 49–54 (2002).
- [167] B. COHEN, P. M. HARE, B. KOHLER, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 13594–13601 (2003).
- [168] J.-M. L. PECOURT, J. PEON, B. KOHLER, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 9348–9349 (2000).
- [169] J.-M. L. PECOURT, J. PEON, B. KOHLER, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 10370–10378 (2001).
- [170] J. PEON, A. H. ZEWAİL, *Chem. Phys. Lett.* 348, 255–262 (2001).
- [171] A. HOLMÉN, A. BROO, B. ALBINSSON, B. NORDÉN, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 12240–12250 (1997).
- [172] B. MENNUCCI, A. TONIOLO, J. TOMASI, *J. Phys. Chem. A* 105, 4749–4757 (2001).
- [173] M. P. FÜLSCHER, L. SERRANO-ANDRÉS, B. O. ROOS, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 6168–6176 (1997).
- [174] S. K. MISHRA, M. K. SHUKLA, P. C. MISHRA, *Spectrochim. Acta A* 56, 1355–1384 (2000).
- [175] C. E. COHEN, B. CRESPO-HERNÁNDEZ, B. KOHLER, *Faraday Discuss.* 127, 137–147 (2004).
- [176] P. R. CALLIS, *Chem. Phys. Lett.* 61, 563–567 (1979).
- [177] I. N. BRONSTEIN, K. A. SEMENDJAJEW, G. MUSIOL, H. MÜHLIG, *Taschenbuch der Mathematik*, Bd. 3, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main (1997).
- [178] A. L. SOBOLEWSKI, W. DOMCKE, C. DEDONDER-LARDEUX, C. JOUVET, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 1093–1100 (2002).
- [179] M. HANUS, M. KABELÁC, J. REJNEK, F. RYJÁČEK, P. HOBZA, *J. Phys. Chem. B* 108, 2087–2097 (2004).
- [180] A. HOLMÉN, A. BROO, *Int. J. Quantum Chem.* 22, 113–122 (1995).
- [181] M. DREYFUS, G. DODIN, O. BENSUADE, J. E. DUBOIS, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2369–2376 (1975).

- [182] N. C. GONELLA, H. NAKANISHI, J. B. HOLTWICK, D. S. HOROWITZ, K. KANAMORI, N. J. LEONARD, J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 2050–2055 (1983).
- [183] M. T. CHENON, R. J. PUGMIRE, D. M. GRANT, R. P. PANZIKA, L. B. TOWNSEND, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4636–4642 (1975).
- [184] S. K. PAL, J. PEON, A. H. ZEWEIL, *Chem. Phys. Lett.* 363, 57–63 (2002).
- [185] I. HÜNIG, C. PLÜTZER, K. A. SEEFELD, D. LÖWENICH, M. NISPEL, K. KLEINERMANNNS, *Chem. Phys. Chem.* 5, 1427–1431 (2004).
- [186] Y. J. LEE, W. A. SUMMERS, J. G. BURRS, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7679–7685 (1977).
- [187] T. ELSÄSSER, H. J. BAKKER, *Ultrafast Hydrogen Bonding Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase*, Kluwer Academic (2002).
- [188] L. M. SALTER, G. M. CHABAN, *J. Phys. Chem. A* 106, 4251–4256 (2002).
- [189] C. PLÜTZER, I. HÜNIG, K. K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 1158–1163 (2003).
- [190] C. PLÜTZER, I. HÜNIG, K. KLEINERMANNNS, E. NIR, M. S. DE VRIES, *Chem. Phys. Chem.* 4, 838–842 (2003).
- [191] B. ALBINSSON, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 6369–6375 (1997).
- [192] J. ANDRÉASSON, A. HOLMÉN, B. ALBINSSON, *J. Phys. Chem. B* 103, 9782–9789 (1999).
- [193] A. B. J. PARUSEL, W. RETTIG, K. ROTKIEWICZ, *J. Phys. Chem. A* 106, 2293–2299 (2002).
- [194] R. J. MALONE, A. M. MILLER, B. KOHLER, *Photochem. Photobiol.* 77, 158–164 (2003).
- [195] M. MERCHÁN, L. SERRANO-ANDRÉS, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8108–8109 (2003).
- [196] N. ISMAIL, L. BLANCAFORT, M. OLIVUCCI, B. KOHLER, M. A. ROBB, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 6818–6819 (2002).
- [197] S. MATSIKA, *J. Phys. Chem. A* 108, 7584–7590 (2004).

- [198] Y. LEE, B. KIM, M. SCHMITT, K. KLEINERMANN, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [199] J. WEI, J. RIEDEL, A. KUCZMANN, F. RENTH, F. TEMPS, *Faraday Discuss.* 127, 267–282 (2004).
- [200] J. WEI, A. KUCZMANN, J. RIEDEL, F. RENTH, F. TEMPS, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 315–320 (2003).
- [201] M. N. R. ASHFOLD, *Faraday Discuss.* 127, 355–382 (2004).
- [202] H. LIPPERT, H. H. RITZE, H. I. V., W. RADLOFF, *Chem. Phys. Chem.* 5, 1423–1427 (2004).
- [203] V. VALLET, Z. LAN, S. MAHAPATRA, A. SOBOLEWSKI, W. DOMCKE, *Faraday Discuss.* 127, 283–293 (2004).
- [204] H. LIPPERT, V. STEERT, L. HESSE, C. P. SCHULZ, W. RADLOFF, I. V. HERTEL, *Eur. Phys. J. D* 20, 445–448 (2002).
- [205] H. LIPPERT, V. STEERT, L. HESSE, C. P. SCHULZ, W. RADLOFF, I. V. HERTEL, zur Veröffentlichung eingereicht.



# Danksagung

- Meinem verehrten Lehrer und Doktorvater Herrn Prof. Dr. F. Temps danke ich für die Möglichkeit, auf diesem jungen und spannenden Forschungsfeld tätig sein zu dürfen. Sein Engagement und seine Motivation haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.
- Herrn Dr. F. Renth danke ich sehr herzlich für die Bereitstellung der Datenanpassungsprogramme. Seine ständige Diskussionsbereitschaft hat den Fortgang dieser Arbeit stark beflügelt.
- Herrn Prof. Dr. R. Herges und seinen Mitarbeiterinnen Dr. Anke Krüger und Britta Harbaum bin ich für die Synthese der Azobenzole zu großem Dank verpflichtet.
- Meinen „Mitreitern“ im Kieler Femtolabor, Magda Horoiu und Harald Studzinski, danke ich für die nette Atmosphäre auch in frustreichen Phasen. Unserer ersten F3-Praktikantin Nina Schwalb danke ich für die Unterstützung bei der Untersuchung der Nukleobasen.
- Dr. J. Gripp gebührt Dank für die Aufnahme der UV-Spektren und für den Beginn der Synthese weiterer Azobenzol-Derivate.
- Dem gesamten AK Temps danke ich für die schöne Zeit, den freundlichen Umgang und die gemeinsame „Bewältigung des täglichen Wahnsinns“
- Den Herren Klaus Warns und Uwe Eggers sowie den Mitarbeitern der Werkstatt bin ich für Unterstützung aller Art ebenfalls zu Dank verpflichtet.
- Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die durch ihre moralische und finanzielle Unterstützung nicht unwesentlich zur Förderung dieser Arbeit beigetragen haben.

# Lebenslauf

- Geboren am 27.12.1976 in Dinslaken (NRW)
- Staatsangehörigkeit: deutsch
- Besuch der Brüder-Grimm-Grundschule Kronshagen von 1983 bis 1987
- Wechsel auf das Gymnasium Altenholz 1987
- Abitur 1996
- Wehrdienstzeit von Sep. 1996 bis Okt. 1997
- Immatrikulation an der CAU zu Kiel im Okt. 1997
- Diplomvorprüfung im Fach Chemie im Nov. 1999 nach 4 Semestern
- Diplomprüfung im Fach Chemie im Sep. 2001 im 8. Semester
- Beginn der Promotion im Fach Physikalische Chemie im AK von Herrn Prof. Dr. F. Temps am 01.12.2001
- Derzeit im 15. Hochschulsesemester