
Ultraschnelle photochrome Reaktionen eines Indolyfulgids und deren Steuerung durch Schwingungsanregung

Simone Draxler



München 2009

Ultraschnelle photochrome Reaktionen eines Indolyfulgids und deren Steuerung durch Schwingungsanregung

Simone Draxler

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

vorgelegt von
Simone Draxler
aus Heidelberg

München, den 8. Juni 2009

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth
Zweitgutachter: Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2009

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den perizyklischen Reaktionen eines photochromen trifluorierten Indolyfulgids und verschiedenen Möglichkeiten, die Dynamik und Effizienz der Ringöffnungsreaktion durch Zuführen von zusätzlicher Schwingungsenergie zu beeinflussen.

Mittels transientser Absorptionsspektroskopie wurde die Reaktionsdynamik der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion dieses thermisch und photochemisch stabilen, reversiblen molekularen Schalters aufgeklärt:

Die Ringschlussreaktion ist eine ultraschnelle Reaktion aus dem S_1 , die ohne langlebige Intermediate auf der Subpikosekunden-Zeitskala erfolgt. Eine Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich zwischen 12 °C und 60 °C wurde bei ihr nicht beobachtet und auch bei Variation des umgebenden Lösungsmittels wird lediglich ihre Effizienz (10 – 18%), nicht aber ihre Dynamik (0,3 ps) geändert. Als aktive Moden der Reaktion wurden niederfrequente Torsionsmoden unter 100 cm^{-1} identifiziert. Mittels quantenchemischer Rechnungen wurden zyklisierbare und nicht zyklisierbare Konformere der offenen Form bestimmt.

Die Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids stellt ebenfalls eine ultraschnelle Reaktion ohne langlebige Intermediate dar. Allerdings ist sie aktiviert und verläuft über zwei Barrieren im angeregten Zustand. Das verwendete Lösungsmittel ändert die Dynamik (2 – 11 ps) und Effizienz (1 – 6,7%) der Reaktion deutlich. Als aktive Moden der Reaktion findet man Schwingungen, die laut einer Normalmodenanalyse über den Bereich bis 1300 cm^{-1} verteilt sind.

Erhöht man die Proben temperatur, so verkürzt sich die Reaktionszeit der Ringöffnung in 1,4-Dioxan von 10,3 ps bei 12 °C auf 7,6 ps bei 60 °C und die Quanteneffizienz erhöht sich von 3,1% (12 °C) auf 5,0% (60 °C). Durch Zuführen von optischer Überschussenergie wird die Reaktion ebenfalls effizienter. Dennoch bieten diese Verfahren keine signifikanten Freiheitsgrade, den Reaktionspfad zu lenken.

Manipuliert man die Ringöffnungsreaktion hingegen dadurch, dass die geschlossenen Moleküle erst in einer vorgeschalteten Ringschlussreaktion gebildet werden, so wird die Ringöffnungsreaktion schneller, wenn die Verzögerungszeit zur vorgeschalteten Reaktion verkürzt wird. Des Weiteren weisen die transienten Absorptionssignale nichtexponentielles Verhalten auf, das mit zeitabhängigen Raten erklärt werden kann. Schließlich kann die Effizienz auf mehr als das dreifache gesteigert werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die intramolekulare Schwingungsumverteilung nach einigen Pikosekunden noch nicht abgeschlossen ist und unterschiedliche Gruppen von Schwingungsmoden existieren, die durch die vorgeschaltete Reaktion verschieden stark populiert werden. Die in der Ringöffnungsreaktion aktiven Moden werden selektiv hoch angeregt und die Relaxation aus ihnen erfolgt auf einer Zeitskala von 5 ps.

Abstract

This thesis is about the pericyclic reactions of a photochromic trifluorinated indolyfulgide and different possibilities to tune the dynamics and efficiency of the ring-opening reaction by vibrational excess energy.

For this reversible molecular switch, which is thermally and photochemically stable, the dynamics of the ring-closure and ring-opening reaction have been determined via transient absorption spectroscopy.

The ring-closure reaction is an ultrafast reaction starting from the S_1 -state on the sub-pico-second time scale without long-lived intermediates. A dependence on the sample temperature has not been observed in the interval between 12 °C and 60 °C. Varying the surrounding solvent changes only the efficiency (10 – 18%) but not the dynamics (0.3 ps) of the ring-closure. Low-frequency torsional modes below 100 cm^{-1} have been identified as promoting modes of this reaction. Conformers, which can and cannot undergo cyclisation, were assigned by quantum chemical calculations.

The ring-opening reaction of the trifluorinated indolyfulgide is also an ultrafast reaction without long-lived intermediates. However, it is activated and proceeds via two barriers in the excited state. The solvent significantly changes the dynamics (2 – 11 ps) and efficiency (1 – 6.7%) of the reaction. According to a normal mode analysis, vibrations in the region up to 1300 cm^{-1} were determined as promoting modes of the reaction.

If the sample temperature is increased, the time constant of the ring-opening reaction in 1,4-dioxane decreases from 10.3 ps at 12 °C to 7.6 ps at 60 °C and the quantum efficiency increases from 3.1% (12 °C) to 5.0% (60 °C). The reaction also gets more efficient by introducing optical excess energy. Nevertheless these techniques do not provide significant freedom to guide the reaction path.

On the other hand the ring-opening reaction can be manipulated in a way, that the closed molecules are initially produced in a preceding ring-closure reaction. Here the ring-opening reaction occurs faster when the delay time to the preceding reaction is decreased. Further, the transient absorption signals show non-exponential behaviour, which can be explained by time-dependent rate-constants. Finally, more than a threefold improvement of the efficiency can be achieved. From these findings it can be concluded, that some picoseconds after the ring-closure the intramolecular vibrational redistribution is not yet completed and that different groups of vibrational modes exist with strongly different populations. Especially the modes promoting the ring-opening reaction are highly excited and the relaxation out of these modes occurs on a time scale of about 5 ps.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	v
Abstract	vi
1 Einleitung	1
2 Molekulare Schalter	5
2.1 Photochromie	5
2.2 Begriffe aus der Stereochemie	7
2.3 Das Cyclohexadien-/Hexatrienmotiv	8
2.4 Fulgide	9
2.4.1 Eigenschaften und Anwendungen von Fulgiden	10
2.4.2 Auswirkungen von Substitutionen auf die Eigenschaften von Fulgiden	11
2.4.3 Effekte von Überschussenergie auf die Quanteneffizienz der Ring-	
öffnungsreaktion von Fulgiden	12
2.4.4 Konformere der offenen Formen von Fulgiden	12
2.4.5 Bestimmung der Reaktionsdynamik von Fulgiden	13
2.4.6 Das trifluorierte Indolylfulgid	14
2.4.7 Photostationäre Zustände	17
3 Experimentelle Techniken	19
3.1 Quanteneffizienz photochemischer Reaktionen	19
3.1.1 Messaufbau	20
3.1.2 Verarbeitung und Auswertung der Messdaten	23
3.2 Transiente Absorptionsspektroskopie	23
3.2.1 Messaufbau	24
3.2.2 Verarbeitung und Auswertung der Messdaten	26
3.3 Transiente Absorptionsspektroskopie mit zwei Anregeimpulsen	26
3.3.1 Messprinzip	26
3.3.2 Messaufbau	27
3.3.3 Verarbeitung und Auswertung der Messdaten	28
3.4 Probenpräparation	29
4 Die Ringschlussreaktion	31
4.1 Bestimmung der photochemischen Quanteneffizienz	31
4.2 Transiente Absorptionsspektroskopie der Ringschlussreaktion	32
4.3 DFT-Rechnungen zu verschiedenen Konformeren der Z-Form	36
4.4 Diskussion der Ringschlussreaktion	41

5 Die Ringöffnungsreaktion	47
5.1 Bestimmung der Quanteneffizienz in Abhängigkeit von der Temperatur . . .	47
5.1.1 Einfluss der Anregungswellenlänge auf die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion	48
5.1.2 Einfluss des Lösungsmittels auf die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion	49
5.2 Transiente Absorptionsspektroskopie der Ringöffnungsreaktion	51
5.2.1 Auswertung der transienten Absorptionsdaten mit einer globalen Anpassung	52
5.2.2 Beschreibung des vorläufigen Schemas der Ringöffnungsreaktion . .	55
5.2.3 Einfluss von Überschussenergie auf die Ringöffnungsreaktion	56
5.3 Bestimmung der Barrieren des elektronisch angeregten Zustands	57
5.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die Ringöffnungsreaktion	59
5.5 Diskussion der Ringöffnungsreaktion	62
6 Ringöffnungsreaktion nach Voranregung	67
6.1 Transiente Absorptionsspektroskopie mit zwei Anregeimpulsen	68
6.2 Direkte Messung der Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung	74
6.3 Simulation der transienten Daten der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung	76
6.4 Diskussion der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung	82
7 Zusammenfassung	85
A Bildung des PSS⁴¹⁴	87
B Bestimmung des Extinktionskoeffizienten des S₁-Zustands der C-Form	91
Abbildungsverzeichnis	93
Tabellenverzeichnis	95
Literaturverzeichnis	97
Veröffentlichungen	115
Lebenslauf	119
Danksagung	121

1 Einleitung

Ultraschnelle lichtinduzierte Reaktionen spielen eine große Rolle in vielen biologischen und chemischen Prozessen. Für die Photosynthese zum Beispiel ist die anfängliche Elektronentransferreaktion essentiell [Hol90]. Des Weiteren basiert der Sehprozess auf der initialen cis/trans-Isomerisierung eines Retinals [Wal68, Sch91, Wan94] und Peptidfaltung kann ebenfalls durch die cis/trans-Isomerisierung eines eingebundenen Schaltermoleküls, zum Beispiel Azobenzol, ausgelöst werden [Sch07]. Auch in der zukünftigen technischen Anwendung werden photochrome Reaktionen von großer Wichtigkeit sein. Zwar schreitet die Miniaturisierung von elektronischen Schaltkreisen immer weiter voran, aber bald wird eine natürliche Grenze erreicht sein, da elektronische Bauteile nicht mehr im klassischen Festkörperbild betrachtet werden können, sondern in das Quantenregime eintreten. Daher sollen Datenspeicher, die auf molekularen Schaltern basieren, entwickelt werden [IE00, Fer03]. Gute Kandidaten hierfür sind zum Beispiel Fulgide, die zwei thermisch stabile Grundzustände aufweisen (Bit0, Bit1). Sie können durch ultraschnelle, photochrome Ringschluss-, beziehungsweise Ringöffnungsreaktionen zwischen diesen beiden Zuständen geschaltet werden [Yok00]. Deshalb ist es wichtig, die Dynamik und den Mechanismus solcher ultraschneller photochromer Reaktionen zu erforschen.

Ein Ziel der Photochemie ist, neben der Aufklärung der genauen Reaktionsverläufe, die Kontrolle der Verteilung von Reaktionsprodukten durch Variation des Anregungslichts. Die Grundlage vieler chemischer Reaktionen, insbesondere Bindungsbildung und Bindungsbruch, stellen Schwingungen in Molekülen dar. Eine Molekülschwingungsperiode als hierbei relevante Zeitskala beträgt etwa 10 bis einige 100 fs. Daher wird dieses Forschungsgebiet als Femtochemie bezeichnet [Zew00]. Ab den 80er Jahren des 20. Jahrhundert war es möglich, solche Vorgänge zeitaufgelöst zu messen. Seitdem wurde sowohl auf Theorie- als auch auf Experimentatoreseite erforscht, wie solche Prozesse durch geformte Laserimpulse beeinflusst werden können [Rab00].

Für eine kohärente Kontrolle von Reaktionen werden drei Einparameter-Kontrollschemas diskutiert [Bri03]: Das Tannor-Rice Schema [Tan86, Tan85], das Brumer-Shapiro Schema [Bru86, Sha86] und das STIRAP Schema [Gau88, Gau90]. Das Tannor-Rice Schema nutzt einen ultrakurzen Laserimpuls, um eine kohärente Wellenpaketsbewegung auf der Potentialfläche eines elektronisch angeregten Zustands auszulösen. Nach einer entsprechenden Verzögerungszeit wird die Besetzung durch einen weiteren Laserimpuls in die gewünschte Form des Grundzustands transferiert. Die Brumer-Shapiro Phasenkontrolltechnik nutzt konstruktive und destruktive Interferenz zweier unterschiedlicher Anregepfade über Einphotonen- und Dreiphotonenabsorption aus. Indem man die relative Phase zwischen den beiden Lasern durchstimmt, wird die Besetzung der energetisch entarteten Zielzustände moduliert. Das von Klaas Bergmann eingeführte STIRAP Schema verwendet zwei zeitverzögerte Laserimpulse. Diese folgen in einer kontra-intuitiven Reihenfolge aufeinander. Dabei wird annähernd 100%

der Besetzung in einem adiabatischen Transfer vom Start- in den Zielzustand gebracht. Obwohl die beiden Zustände über einen Zwischenzustand aneinander gekoppelt sind, wird dieser Zwischenzustand effektiv nicht besetzt.

In der experimentellen Realisierung der kohärenten Kontrolle sind zwei Ansätze bekannt: Open und closed loop Kontrolle. Bei den open loop Experimenten werden die Parameter schrittweise variiert. In der closed loop Kontrolle hingegen [Wei99, Her02] werden Feedbacksignale gemessen und in einen Computer durch einen Lernalgorithmus [Jud92] verarbeitet. Diese Algorithmen basieren meist auf einer evolutionären Strategie, die schrittweise die verwendete Form des Laserimpulses verbessert, bis ein Optimum erreicht ist. Diese Methoden verwenden speziell geformte Anregeimpulse, um ein Wellenpaket auf der Potentialfläche des angeregten Zustands entlang spezieller Normalkoordinaten der Kernbewegung zu leiten. Für eine große Produktausbeute sind große Bewegungsamplituden entlang sogenannter reaktiver Koordinaten erwünscht.

Neben kohärenten existieren ebenfalls inkohärente Methoden, Reaktionen zu manipulieren. Aber es gibt nur wenige Beispiele, in denen selektive Anregung von Schwingungsmoden die Quanteneffizienz einer Photoreaktion beeinflusst. Ralph S. Becker erkannte, dass die Fluoreszenzausbeute von Chromenen entgegen der akzeptierten Kasha-Vavilov-Regel [McN97] davon abhängt, welcher Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustands angeregt wird [Bec69]. Außerdem beobachtete er, dass die Effizienz der Fluoreszenz normalerweise abnimmt, wenn höhere Schwingungszustände angeregt werden. Er fand einen Mechanismus, der den Wettbewerb zwischen interner Konversion und Photochemie jedes einzelnen Schwingungszustands einbezieht. Es existieren sogenannte aktive Moden. Wenn diese angeregt sind, erhöht sich die Reaktionsquanteneffizienz. Aber unglücklicherweise ist dies kein allgemeines Schema. Es ist ausschließlich auf Moleküle anwendbar, die ein stark strukturiertes Absorptionsspektrum aufgrund einer starken Schwingungsprogression aufweisen, sodass sichergestellt wird, dass Schwingungsmoden selektiv angeregt werden.

Erhöht man nun die Proben temperatur, so wird die Besetzung aller Schwingungsmoden erhöht. Aus diesem Grund erhöht sich automatisch auch die Besetzung der aktiven Moden. Deshalb verläuft die Reaktion bei hohen Temperaturen effizienter. Dieses Gleichgewichtsverhalten ist allerdings experimentell auf einen begrenzten Temperaturbereich beschränkt. Somit ist ein klassischer Ansatz, die Besetzung der aktiven Moden zu erhöhen, die Temperatur anzuheben. Dies führt zu einem Verhalten, das mit der Arrhenius-Formel beschrieben werden kann. Diese wurde zuerst eingeführt, um die Reaktionsgeschwindigkeit aktivierter Reaktionen zu beschreiben [Arr89]. Hierbei sind jedoch alle Moden in einer thermischen Verteilung schwingungsangeregt und man erhält daher keine Selektivität.

Ziel dieser Arbeit

Bestreben dieser Arbeit ist es, eine Methode zu entwickeln, aktive Moden, in einem Molekül ohne erkennbare Schwingungsprogression, selektiv anzuregen und dadurch die Reaktionseffizienz zu erhöhen. Diese Entwicklungen wurden an einen molekularen Schalter, einem trifluorierten Indolyfulgid durchgeführt. Dafür wurde zunächst die Reaktionsdynamik der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion dieses Fulgids aufgeklärt. Anschließend wurden Versuche unternommen, die Ringöffnungsreaktion durch Zuführen von zusätzlicher Schwingungsenergie in unterschiedlichen Formen zu beeinflussen. Dabei wurde erstens die Proben temperatur erhöht und zweitens

die Anregungswellenlänge verkürzt. Hiermit konnte die Reaktionseffizienz erhöht werden. Allerdings bieten diese Verfahren keine signifikanten Freiheitsgrade, den Reaktionspfad zu lenken. Eine selektive Besetzung der aktiven Moden hingegen könnte helfen, die Reaktion zu kontrollieren, falls die Schwingungsrelaxation im elektronisch angeregten Zustand langsamer als die Reaktionszeit ist und die aktiven Moden an einen einzigen Reaktionskanal koppeln. Deshalb wurde in einem dritten Ansatz eine Kombination der in den letzten Absätzen beschriebenen Methoden zur Beeinflussung photochemischer Reaktionen gewählt. Diese verknüpft eine Sequenz von Laserimpulsen zu einem inkohärenten Kontrollschema.

Gliederung dieser Arbeit

In Kapitel 2 wird auf die für diese Arbeit wichtigen Grundlagen eingegangen. Zunächst werden die Prinzipien von photochromen molekularen Schaltern vorgestellt. Dann folgt eine Erklärung wichtiger Begriffe aus der Stereochemie, die in dieser Arbeit verwendet werden. Nachdem das Cyclohexadien-/Hexatrienmotiv kurz eingeführt wurde, das die aktive Einheit vieler molekularer Schalter darstellt, wird ausführlich auf die in dieser Arbeit untersuchte Molekülklasse der Fulgide eingegangen. Den Abschluss dieses Kapitels bildet die Charakterisierung des untersuchten trifluorierten Indolylfulgids mittels stationärer Spektroskopie.

Kapitel 3 erklärt die verwendeten experimentellen Techniken. Zu Beginn wird beschrieben, wie man die Quanteneffizienz photochemischer Reaktionen bestimmen kann. Danach fügt sich eine Erklärung der Methode und des verwendeten Aufbaus der transienten Absorptionsspektroskopie an. Bevor die Handhabung der Proben beschrieben wird, wird die transiente Absorptionsspektroskopie mit zwei Anregeimpulsen vorgestellt.

Gegenstand des 4. Kapitels ist die Aufklärung der Ringschlussreaktion des trifluorierten Indolylfulgids. Dabei werden die Bestimmung der Dynamik mittels transienter Absorptionsspektroskopie und DFT-Rechnungen zu verschiedenen Konformeren der *Z*-Form behandelt. Aus den Ergebnissen dieses Kapitels wurde ein Reaktionsschema der Ringschlussreaktion aufgestellt.

Im 5. Kapitel wird die Dynamik der Ringöffnungsreaktion vorgestellt. Hier liegt das Augenmerk auf den Möglichkeiten, die Reaktion mittels zusätzlicher Schwingungsenergie zu beeinflussen. Diese wird zunächst durch erhöhte Probentemperatur und anschließend durch kürzere Anregungswellenlänge zugeführt. Aus den Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur können Barrieren im elektronisch angeregten Zustand bestimmt werden. Des Weiteren wird der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf die Ringöffnungsreaktion präsentiert. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Diskussion über die Ringöffnungsreaktion und ihr Reaktionsschema, das mit Hilfe der Messungen dieses Kapitels entwickelt wurde.

Das 6. Kapitel befasst sich mit der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung. Hierbei werden in einem ersten Anregungsschritt aus *Z*-Form Molekülen durch eine Ringschlussreaktion *C*-Form Moleküle gebildet. Diese befinden sich zunächst in einem thermischen Nichtgleichgewichtszustand, in dem hauptsächlich aktive Moden besetzt sind. Nun wird die Ringöffnungsreaktion dieser so hergestellten *C*-Form Moleküle untersucht. Hier wird eine starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionseffizienz gefunden. Anschließend wird ein Modell für die Ringöffnungsreaktion nach Voranregung aufgestellt und diese damit simuliert. Hierbei zeigt sich, dass die intramolekulare Schwingungsumverteilung auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden abläuft.

2 Molekulare Schalter

Als molekulare Schalter werden Moleküle bezeichnet, die reversibel zwischen zwei oder mehr stabilen Zuständen geschaltet werden können. Dieser Schaltvorgang kann beispielsweise durch Licht, elektrischen Strom oder eine chemische Reaktion ausgelöst werden. Eine gut untersuchte Klasse ist die der photochromen molekularen Schalter. Hierzu zählen zum Beispiel Azobenzole [Tam00], Chromene, Diarylethene [Iri00], Dihydroazulene [DW02], Hemithioindigos, Dithienylethene, Stilbene, Spiropyrane [Fer00], Spirooxazine [Ber00] und die in dieser Arbeit untersuchten Fulgide [Yok00]. In [Gre07] gelang es, einen 160 Kilobit molekularen elektronischen Speicher auf der Basis von Rotaxanen mit 10^{11} Bit pro Quadratzentimeter herzustellen. Sogar Bakteriorhodopsin wurde als optischer Speicher diskutiert [Ham00]. Wie auch bei makroskopischen Schaltern ist es möglich, viele ihrer Eigenschaften zu beeinflussen. Eine gute Übersicht über dieses Thema bietet das Buch „Molecular Switches“ von Ben L. Feringa [Fer03] und die Sonderausgabe „Photochromism: Memories and Switches“ der Zeitschrift „Chemical Reviews“ [IE00].

Da photochrome Moleküle als molekulare Schalter diskutiert werden, wird zunächst der Begriff Photochromie erläutert, wobei auch die chemischen Grundlagen der Photochromie behandelt werden. Dann wird auf die Nomenklatur von Isomeren abhängig von ihrem räumlichen Aufbau eingegangen und anschließend die Molekülklasse der Fulgide ausführlich vorgestellt. Hierbei werden ihre Eigenschaften und Anwendungen beschrieben, und wie diese durch geeignete Substituenten geändert werden können. Abschließend wird das in dieser Arbeit untersuchte trifluorierte Indolylfulgid vorgestellt und die Ergebnisse seiner Charakterisierung mittels stationärer Spektroskopie beschrieben.

2.1 Photochromie

Die Definition der Photochromie gemäß den Empfehlungen der IUPAC¹ in [BL01] und der deutschen Übersetzung [Dür04] lautet: „Photochromie ist die reversible Umwandlung einer chemischen Spezies zwischen zwei Formen A und B mit verschiedenen Absorptionsspektren², die in einer oder in beide Richtungen durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung ausgelöst wird. Die thermodynamisch stabilere Form A wird durch Bestrahlung in die Form B überführt. Die Rückreaktion kann thermisch (Photochromie vom T-Typ) oder photochemisch (Photochromie vom P-Typ) erfolgen.“

Der Begriff *Photochromie* (aus dem Griechischen phos = Licht und chroma = Farbe) wurde von Hirshberg vorgeschlagen [Hir50]. Die Bezeichnung ist jedoch nicht auf farbige Verbindungen

¹ International Union of Pure and Applied Chemistry

² Die Unterschiede der spektroskopischen (optischen) Eigenschaften gehen mit Unterschieden anderer physikalischer Eigenschaften einher.

beschränkt, sondern umfasst Systeme, die vom kurzwelligigen UV bis zum langwelligigen IR absorbieren. Doch dieses Phänomen ist nicht erst seit seiner Namensgebung 1950 bekannt. Die ersten Beispiele photochromer Moleküle gehen auf einen Farbwechsel von bestimmten Substanzen zwischen Tag und Nacht zurück. Fritsche berichtete schon 1867 [Fri67] über das Ausbleichen einer orangefarbenen Lösung von Tetracen im Tageslicht und die Rückbildung der Farbe im Dunkeln. Ein anderes frühes Beispiel, der Farbwechsel des Kaliumsalzes von Dinitroethan, stammt von ter Meer [tM76].

Das Interesse an der Photochromie war in der Folgezeit kontinuierlich, wenn auch begrenzt vorhanden, bis zwischen 1940 und 1960 verstärkt mechanistische und Synthesestudien durchgeführt wurden. In den 1960er Jahren waren erste photochrome Gläser verfügbar. Aber es schien, dass die Photozersetzung der bis dahin bekannten Familien photochromer Verbindungen deren Potenzial für weitere Anwendungen limitierte. Großes Interesse an photochromen Verbindungen wurde in den 1980er Jahren wiedergeweckt, im Wesentlichen dank der Entwicklung ermüdungsfreier Spirooxazin- und Chromenderivate. Sie ermöglichten die Herstellung und die kommerzielle Anwendung photochromer Brillengläser. Von da an wurden weitere kommerzielle Produkte entwickelt und neue photochrome Systeme entdeckt und erforscht.

Allerdings ist die Tatsache, dass einige chemische Verbindungen reversible, photochemische Reaktionen eingehen, nicht vorrangig wegen der variablen optischen Transmission von Bedeutung, sondern vor allem, weil diese Eigenschaft einen Zugang zu einer Reihe physikalischer Phänomene wie optischen Speichern und Schaltern eröffnet.

Man unterscheidet verschiedene Arten der Photochromie nach den zu Grunde liegenden Reaktionen, die in den jeweiligen Substanzen ablaufen:

Perizyklische Reaktionen sind chemische Reaktionen, bei denen die Bindungsverhältnisse durch eine konzertierte Verschiebung von Elektronen verändert werden. Die dabei durchlaufenen Übergangszustände sind zyklischer Natur. Die wichtigsten perizyklischen Reaktionen neben Zykoadditionen [JI06], sigmatropen Umlagerungen und cheletropen Reaktionen sind die elektrozyklischen Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen [Sch06]. Sie treten zum Beispiel in Spiropyranen [Ern91] und Spirooxazinen [Tam92] auf. Bei Diarylethenen [Iri88] und den in dieser Arbeit untersuchten Fulgiden [Yok00] ist die Photochromie auf die Reaktion von einer Hexatrien- in eine Cyclohexadiengruppe [Fus96] zurückzuführen.

E/Z-Isomerisierungen bezeichnen die Rotation eines Molekülteils um eine Doppel- oder Dreifachbindung, die zu einer Konformationsänderung führt. Diese Form der Photochromie wird z.B. an Stilben [Orl75, Dyc62], Azobenzol [Rau06, Zim58, Nag97], Thioindigo [Gre78, Cor07] und Fulgiden [Ren06], sowie beim Photozyklus von Bakteriorhodopsin [Dob88, Kob01] beobachtet.

Tautomerie bezeichnet in der Chemie eine besondere Form der Isomerie. Als Tautomere bezeichnet man Isomere, die durch die Wanderung einzelner Atome oder Atomgruppen schnell in einander übergehen, das heißt, dass die beiden Isomere in einem schnellen chemischen Gleichgewicht miteinander stehen. Als wandernde Gruppe kommen einwertige Kationen, wie das Proton (intramolekularer Wasserstoffatomtransfer), oder einwertige Anionen wie Chlorid-, Hydroxid- oder Acetat-Ionen in Frage. Die häufigste Form des intramolekularen Wasserstoffatomtransfers ist die Keto-Enol-Tautomerie. Sie tritt zum Beispiel in Salicylidenanilin [Bar80] auf. Diese Reaktion wird ebenso bei Anilen, Benzylpyridinen, Acinitroverbindungen, Sali-

cylaten, Triazolen, Oxazolen, Metalldithizonaten und Perimidinspirohexadienonen beobachtet [Dür04].

Dissoziationsprozesse können auch photochrome Reaktionen sein. Heterolytische Bindungsspaltung [Ber71] tritt in Triarylmethanen und verwandten Systemen auf; homolytische [Eig71] findet man zum Beispiel bei Triarylimidazoldimeren, Tetrachlornaphthalinen, Perchlortoluol, Nitrosodimeren und Hydrazinen.

Elektronentransfer kann photochrome Eigenschaften zeigen. Dies tritt beispielsweise in Methylenblau [Par59] auf.

Photochromie findet man auch in vielen biologischen Systemen, wie beispielsweise in Phytochrom [Zha95, Seo06] oder in den Retinalproteinen [Fin86] Rhodopsin [Wal45, Pal00], Bakteriorhodopsin [Sob06, Pol86], Halorhodopsin [Kol00, Lan86], Sensorrhodopsin I und II [Ver07, Lue01] oder Proteorhodopsin [Hub05, Neu08].

Eine umfassende Darstellung zum Thema Photochromie findet sich in [Dür06]. Von den vorgestellten photochromen Reaktion sind die *E/Z*-Isomerisierungen und die elektrozyklischen Reaktionen die am häufigsten vorkommenden. Relevant für diese Arbeit ist die elektrozyklische Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion, die verantwortlich für die photochromen Eigenschaften der Fulgide ist.

2.2 Begriffe aus der Stereochemie

Stereochemie (aus dem Griechischen stereos = starr, hart, fest) ist ein Teilgebiet der Chemie, das sich mit dem räumlichen (dreidimensionalen) Aufbau der Moleküle, den Abständen der Atome und den Bindungswinkeln befasst [Fal95]. Sie begann 1874 mit van't Hoff und Le Bel mit dem Postulat des tetraedrischen vierfach koordinierten Kohlenstoffs [Wey74, Vol90]. Da das Gebiet der Stereochemie für einige Leser aus der Physik nicht so geläufig sein mag, wird im Folgenden zusammengefasst, wie Moleküle abhängig von ihren Gemeinsamkeiten und Unterschieden bezeichnet werden.

Isomere haben dieselbe Summenformel, sind aber unterschiedliche Verbindungen. Strukturisomere unterscheiden sich in der Reihenfolge, in der die einzelnen Atome aneinander gebunden sind. Bei den Stereoisomeren ist die Reihenfolge dieselbe, die dreidimensionale Anordnung der Atome aber unterschiedlich. Zu den Stereoisomeren gehören Enantio- und Diastereomere. Cis- und trans-Isomere sind Spezialfälle von Diastereomeren.

Ein Objekt, das sich mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung bringen lässt, ist chiral. Rechts-helikale Formen werden mit *P* (plus) und linkshelikale mit *M* (minus) bezeichnet [Mos96]. Enthält ein Molekül ein Chiralitätszentrum, tritt es als Enantiomerenpaar auf. Zwei Strukturen werden als Enantiomere bezeichnet, wenn sie Spiegelbilder voneinander sind, die nicht zur Deckung gebracht werden können. Diastereomere sind Stereoisomere, die keine Enantiomere sind. Die meisten physikalischen Eigenschaften eines Enantiomerenpaars sind gleich. Eine Ausnahme ist ihre Wechselwirkung mit linear polarisiertem Licht. Das eine Enantiomer dreht die Schwingungsebene des elektrischen Feldvektors nach rechts, das andere um den gleichen Betrag nach links. Dies bezeichnet man als optische Aktivität. Chirale Rotamere = Konformere

können durch Drehung um Einfachbindungen razemisieren. Ein Razemat ist eine äquimolare Mischung von Enantiomeren. Diese ist optisch nicht aktiv.

Tautomere sind Isomere, zwischen denen ein chemisches Gleichgewicht besteht, wobei mindestens ein Substituent seine Position verändert. Als Topomerisation bezeichnet man die Reaktion, die zum Austausch der Positionen identischer Liganden führt. Die darin involvierten ununterscheidbaren Moleküle werden Topomere genannt.

Die CIP³-Konvention [Cah66, Pre82] bestimmt die Priorität von Substituenten. Sie wurde von R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog 1966 aufgestellt, um die absolute Konfiguration von Stereoisomere eindeutig zu bezeichnen. Sehr stark vereinfacht werden zunächst hohen Ordnungszahlen große CIP-Prioritäten zugewiesen.

E/Z-Isomerie ist eine Isomerieform an Doppelbindungen. Befinden sich die Substituenten mit höherer CIP-Priorität auf derselben Seite der Doppelbindung, liegt eine *Z*-Konfiguration (*Z* von „zusammen“) vor. Liegen die Substituenten auf entgegengesetzten Seiten, spricht man von einer *E*-Konfiguration (*E* von „entgegen“). Die ältere Bezeichnung „cis-trans-Isomerie“ wird neuerdings nur noch zur Beschreibung der räumlichen Anordnung von Ringsystemen verwendet. Beim cis-Isomer stehen die Atome oder Gruppen auf der gleichen Seite einer Referenzebene, beim trans-Isomer befinden sie sich auf unterschiedlichen Seiten.

2.3 Das Cyclohexadien-/Hexatrienmotiv

Wie bereits in Abschnitt 2.1 angesprochen, sind die perizyklische Ringöffnungs- und Ringchlussreaktion sowie die *E/Z*-Isomerisierung die relevanten Reaktionen der Fulgide. Deshalb werden diese Mechanismen kurz anhand des verwandten einfachen Systems 1,3-Cyclohexadien (CHD) / all-cis-Hexatrien (cZc-HT) / all-trans-Hexatrien (tZt-HT) vorgestellt (siehe Abbildung 2.1). Diese Isomere absorbieren ausschließlich im ultravioletten Spektralbereich ($\lambda < 270$ nm) und sind ein Modellsystem, das theoretisch und experimentell bereits gut untersucht ist. Sie bilden den reaktiven Molekülteil einiger molekularer Schalter.

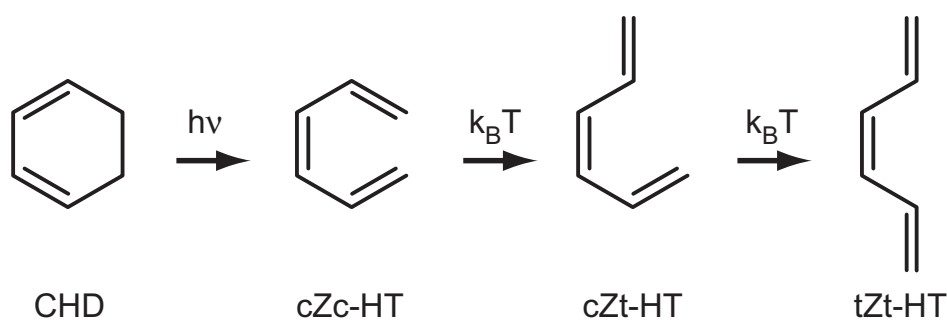


Abbildung 2.1: Reaktion von 1,3-Cyclohexadien. Die Ringöffnung vom CHD zum cZc-HT wird durch Photoanregung ausgelöst und verläuft über elektronisch angeregte Zustände. In weiteren *E/Z*-Isomerisierungen im Grundzustand wird das thermisch stabilere tZt-HT gebildet.

³ Cahn-Ingold-Prelog

Die Ringöffnungsreaktion von 1,3-Cyclohexadien (CHD) zu all-cis-Hexatrien (cZc-HT) verläuft entsprechend den Woodward-Hoffmann-Regeln [Woo69] über einen konrotatorischen Reaktionspfad. Dieser konnte in den letzten Jahren nach und nach aufgeklärt werden [Pul95, Pul98, Tru97, Loc98, Fus00]. Nach optischer Anregung des CHD bewegt sich dieses mit einer Zeitkonstante von 43 fs in einen relaxierten angeregten Zustand. Mit einer weiteren Zeitkonstante von 77 fs erfolgt die Ringöffnung zum cZc-HT. Diese perizyklische Reaktion hat eine Quanteneffizienz von etwa 40%. Anschließend werden innerhalb von einigen 100 fs unterschiedliche stabilere trans-Isomere des HT gebildet, siehe Abbildung 2.1. In theoretischen Arbeiten wird diese ultraschnelle Photoreaktion durch konische Durchschneidungen beschrieben [Cel94, Gar97, Gar01, Gep04, Gep07].

2.4 Fulgide

Die Molekülklasse der Fulgide, die in dieser Arbeit untersucht wird, zählt zu den photochromen molekularen Schaltern. Fulgide wurden erstmalig 1905 von Hans Stobbe an der Universität Leipzig synthetisiert [Sto05]. Hierbei handelt es sich um Dialkylidenbernsteinsäureanhydrid-Derivate, siehe Abbildung 2.2 links oben. Diese erhalten durch geeignete Substitution ihre spektralen und photochromen [Sto07] Eigenschaften, weswegen Stobbe diese Verbindungen Fulgide taufte (aus dem Lateinischen fulgere = glitzern, scheinen).

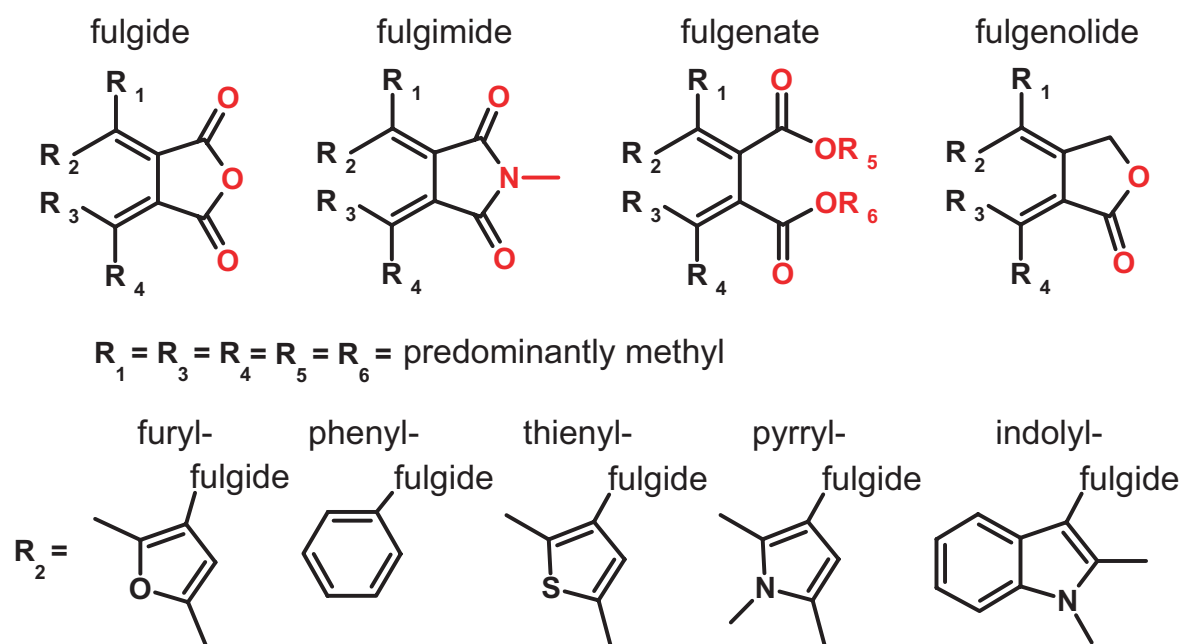


Abbildung 2.2: Strukturformeln von Fulgiden und verwandten photochromen Molekülen. Im oberen Teil der Abbildung ist der Unterschied zwischen Fulgiden, Fulgimiden, Fulgenaten und Fulgenoliden rot hervorgehoben. Im unteren Teil wird genauer auf die Reste eingegangen. Damit die Moleküle photochrom sind, muss R_2 ein aromatischer Rest sein. Die Moleküle werden daher als Furyl-, Phenyl-, Thienyl-, Phyrrolyl- oder Indolylfulgide bezeichnet. R_1 kann zum Beispiel auch eine Trifluormethylgruppe sein (in dieser Arbeit der Fall), R_3 und R_4 auch zwei Cyclopropyl-Gruppen und R_5 und R_6 auch lineare Polyacene-Strukturen.

Für die photochromen Eigenschaften ist als R_2 eine aromatische Gruppe erforderlich, so dass sich eine Hexatrienstruktur als photochromes Motiv ausbilden kann [Yok00]. Etwas genauer benennt man Fulgide nach diesen aromatischen Substituenten, zum Beispiel Furyl-, Phenyl-, Thienyl-, Phyrryl- oder Indolyfulgide. Fulgide kommen in drei Isomeren vor, der geschlossenen C -Form, und zwei offenen Formen, wovon eine zyklisierbar und die andere nicht zyklisierbar ist. Die beiden offenen Formen unterscheiden sich durch eine Drehung um eine Doppelbindung. Ihre Nomenklatur richtet sich nach der CIP-Konvention, siehe Abschnitt 2.2. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten trifluorierten Indolyfulgid wird die zyklisierbare Form mit Z und die nicht zyklisierbare Form mit E bezeichnet⁴.

Die einzelnen, verschiedenfarbigen Isomere können durch Belichtung ineinander transformiert werden: $C \rightleftharpoons Z$ und $Z \rightleftharpoons E$ (siehe Abbildung 2.3 am Beispiel des hier untersuchten Fulgids). Der Isomerisierungspfad $C \rightleftharpoons E$ wird nicht beobachtet [Yok00]. Alle Übergänge $C \rightleftharpoons Z$ und $Z \rightleftharpoons E$ können durch Absorption von Licht im ultravioletten Spektralbereich induziert werden. Zusätzlich kann die Reaktion von C nach Z durch Licht im sichtbaren Spektralbereich ausgelöst werden.

1968 wurde der molekulare Mechanismus der Photoreaktionen aufgeklärt, der die photochromen Eigenschaften der Fulgide hervorruft [San68]. Becker identifizierte die Ursache der Farbwechsel des Moleküls als perizyklische Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion $Z \rightleftharpoons C$. Die perizyklischen Reaktionen der Fulgide gehorchen den Woodward-Hoffmann Regeln [Woo69]. Die Ringschlussreaktion läuft in konrotatorischer Art und Weise ab [Dar81]. Auch die photochemisch induzierte Ringöffnungsreaktion verläuft konrotatorisch, wohingegen sich die thermische Ringöffnung disrotatorisch vollzieht. Nachdem 1984 auch die letzte Kristallstruktur der drei Formen vorlag, die der geschlossenen C -Form [Kaf84], besteht nun am Reaktionsmechanismus der Fulgide kein Zweifel mehr.

Ändert man die Substitution im Fünfring, so erhält man zum Beispiel die verwandten Fulgimide (Imide), Fulgenate (Diester) oder Fulgenolide (Laktone), deren Grundstrukturen in Abbildung 2.2 oben dargestellt sind. Dabei kommt neben den Fulgiden auch den Fulgimiden große Bedeutung zu, da sie über die NCH_3 -Gruppe als molekulare Schalter in größere Systeme eingebunden werden können. In ihren wesentlichen Eigenschaften sind die Fulgimide den Fulgiden sehr ähnlich. Die Verwendung von Fulgenaten [Yok94c, Yok95a] und Fulgenoliden [Yok95b] hat sich nicht durchgesetzt.

2.4.1 Eigenschaften und Anwendungen von Fulgiden

Die Eigenschaften von heute verfügbaren Fulgiden sind die thermische Stabilität ihrer Isomere, eine hohe photochemische Stabilität, sodass viele Schaltzyklen möglich sind, Reversibilität, sowie ultraschnelle Schaltprozesse im Pikosekundenbereich. Einige moderne Fulgide verfügen über getrennte Absorptionsbanden, sodass die photochromen Reaktionen einzeln adressierbar sind. Des Weiteren ist der Zustand des Moleküls zerstörungsfrei im infraroten Spektralbereich auslesbar [Sei96a, Lia03b, Lia03c, Dvo04b]. Somit sind sie mögliche Kandidaten für viele Anwendungen als molekulare Schalter. Bereits publiziert wurden zum Beispiel das Schalten

⁴ Ist der Rest R_1 eine Methylgruppe, so ist die Nomenklatur zwischen E und Z vertauscht. Dies tritt in der vorliegenden Arbeit nicht auf.

von Fluoreszenz [Ina97] oder Energietransfer zwischen Donor- und Akzeptorgruppen eines Moleküls [Wal93, Sei96b, Ram01] und die Realisierung unterschiedlicher logischer Gatter in Fulgid-basierten molekularen Systemen [Str07]. Vorgeschlagen wurde die Verwendung von Fulgiden als Aktinometer [Hel81a, Win88, Dür04] oder zur dynamischen Verdunklung von Brillengläsern [Hei08], sowie in Tinte als Sicherheitsmerkmal für Dokumente. Auch angedacht wurde, Fulgide als Schalter für Proteinfaltung und -entfaltung einzusetzen, wie es bereits für den Photoschalter Azobenzol demonstriert wurde [Sch07]. Die meistdiskutierte Anwendung heute ist die Nutzung von Fulgiden als Datenspeichermedium [Dvo99, Yok00, Lia02, Lia03a, Dvo04a, Mal07b].

2.4.2 Auswirkungen von Substitutionen auf die Eigenschaften von Fulgiden

Bis die wichtigsten Substitutionen gefunden wurden, die den Fulgiden ihre hervorragenden Eigenschaften verleihen, vergingen viele Jahrzehnte. Erst 1981 synthetisierte Harry G. Heller das erste thermisch stabile Fulgid [Hel81b, Dar81]. Es handelte sich hierbei um ein Furylfulgid. Wichtige Variationen zur Erlangung der thermischen Stabilität waren die Verwendung eines heteroaromatischen Rings, zum Beispiel eines Furyl- oder Thienylrings an Stelle des bis dahin meist verwendeten Phenylrings und das Ersetzen von Wasserstoff durch eine Alkylgruppe, zum Beispiel Methyl, in R_1 , R_3 und R_4 (siehe Abbildung 2.2). Auf diese Weise konnte gleichzeitig die Umlagerung von Wasserstoff als unerwünschte Nebenreaktionen stark reduziert werden. Auch später wurde die Stabilität von Fulgidderivaten weiter verbessert. In [Yok96b, Isl08] werden mögliche Wege der thermischen und photochemischen Dekomposition aufgezeigt. Diese werden anschließend unterdrückt, indem die Substituenten dementsprechend variiert werden.

Häufig wird an der Stelle R_1 eine Alkylgruppe angebunden. Je länger die Alkylkette ist, desto größer ist die Quanteneffizienz der Ringschlussreaktion. Gleichzeitig wird die $Z \rightarrow E$ Isomerisierung unterdrückt [Yok88, Yok94a, Uch95, Yok00]. 1996 synthetisierte Yasushi Yokoyama in Yokohama das erste trifluorierte Indolylfulgid [Yok96b]. Durch die Trifluormethylgruppe an R_1 erhöhte sich sowohl die Quanteneffizienz der Ringschluss-, als auch der Ringöffnungsreaktion [Yok96b]. Des Weiteren verbesserte sich sowohl die thermische, als auch die photochemische Stabilität [Yok96b, Isl08]. Werden an R_3 und R_4 größere Gruppen angebunden, so steigt die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion [Uch95, Yok00]. Dies wurde von [Gla92] an einer Adamantyliden- und von [Isl08, Bru09b] an einer Dicyclopropylidensubstitution gezeigt.

Sind alle drei Substituenten R_1 , R_3 und R_4 groß, so sind bei Furylfulgiden die soeben beschriebenen Effekte kombinierbar und beide Quanteneffizienzen steigen an. In [Yok94a] wurde eine Ringschlusseffizienz von 51% bei 366 nm und eine Ringöffnungseffizienz von 26% bei 492 nm in Toluol erreicht. Bei Indolylfulgiden hingegen steigt zwar die Quanteneffizienz der Ringschlussreaktion, die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion bleibt allerdings niedrig [Uch95].

Damit die Reaktionen zwischen den einzelnen Isomeren von Fulgiden mit vorhandenen Lichtquellen besser zugänglich sind, wurden Anstrengungen unternommen die Lage der Absorptionsbanden zu variieren. Von besonderem Interesse ist eine langwellige Absorption der

geschlossenen Form. Dies kann zum Beispiel mit Hilfe eines elektronengebenden Substituenten, wie zum Beispiel einer Methoxy-, Methylthio- oder Dimethylaminogruppe an der 5-Position des Indolylrings realisiert werden [Yok91]. Ein dimethylaminosubstituiertes Indolylfulgid besitzt ein Absorptionsmaximum der *C*-Form bei 673 nm und gewisse Absorption auch noch bei 800 nm. Der große Nachteil dieses Moleküls sind allerdings seine extrem niedrigen Reaktionsquanteneffizienzen.

2.4.3 Effekte von Überschussenergie auf die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion von Fulgiden

1992 zeigte eine Arbeit [Gla92], dass die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion von Fulgiden sowohl mit sinkender Anregungswellenlänge, als auch mit steigender Temperatur zunimmt; des Weiteren ist sie abhängig von verwendeten Lösungsmittel. Wenig später ist in [Mat94] ebenfalls zu lesen, dass die Quanteneffizienz der Ringöffnung wellenlängenabhängig ist. Hier wird beschrieben, dass diese oberhalb einer Grenzwellenlänge, die bei dem dort vermessenen Fulgid etwa 750 nm beträgt, praktisch auf null zurückgeht. Somit wird auch das Auslesen im langwelligen Ausläufer der Absorptionsbande der *C*-Form als Möglichkeit für zerstörungsfreies Auslesen vorgeschlagen. Auch der Einfluss der Impulsdauer auf die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion wurde kürzlich untersucht [Ish07]. Dabei stellte sich heraus, dass sich bei Anregeimpulsen mit 15 ps Impulsdauer die Reaktionseffizienz im Vergleich zu 150 fs-Impulsen deutlich erhöhte. Die Effizienz bei Anregung im Femtosekundenbereich war wiederum äquivalent zu der unter stationären Bedingungen. Dies wird durch schrittweise Zweiphotonenabsorption in einen höher angeregten Zustand erklärt. Durch Einphotonenabsorption bei kürzerer Anregungswellenlänge sind höher angeregte Zustände ebenfalls erreichbar. Auch in diesem Fall erhöht sich die Ringöffnungseffizienz [Ish07, Cor08], aber nicht so stark wie bei der schrittweisen Zweiphotonenabsorption durch die Pikosekundenimpulse [Ish07].

2.4.4 Konformere der offenen Formen von Fulgiden

Die offenen Isomere *E* und *Z* von Fulgiden besitzen im Grundzustand einen zusätzlichen Freiheitsgrad. Sie können sich um die Einfachbindung zum aromatischen Rest R_2 drehen [Fer03]. In [Yok94b] wurden zwei chirale Enantiomerenpaare der *Z*-Form eines Furylfulgids beschrieben, *M-Z* α , *P-Z* α , *M-Z* β und *P-Z* β . Hierbei steht *M* (minus) für linkshelikal, *P* (plus) für rechtshelikal, α bezeichnet das eine Enantiomerenpaar und β das andere. Diese beiden Enantiomerenpaare konnten mittels NMR⁵-Spektroskopie charakterisiert werden und die Barrieren der Enantiomerisierung und Diastereomerisierung daraus bestimmt werden. Die Barrierenhöhen, die durch AM1 Molekularorbitalberechnungen bestimmt wurden (67, 52 und 10 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$), lagen in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Wenig später wurden in Röntgenstreuexperimenten die Kristallstrukturen des zyklisierbaren Enantiomerenpaars *M-Z* α und *P-Z* α nachgewiesen [Yok96a].

Da die Barrieren zwischen den einzelnen Formen der Furylfulgide klein sind, razemisieren sie sehr schnell. Um dies zu unterbinden, wurden große Seitengruppen an das Fulgid synthe-

⁵ nuclear magnetic resonance

tisiert [Yok95c]. Die besten Ergebnisse wurden mit Indolyfulgiden, ähnlich denen in dieser Arbeit untersuchten, erzielt [Yok97]. Hierbei wurde eine thermische Aktivierungsbarriere der Razemisierung von $107 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gemessen. Diese entspricht nach der Eyring-Gleichung 4.2 einer Razemisierungszeit von etwa 10 Tagen. Bei Belichtung mit 405 nm erhöht sich die Razemisierungsrate deutlich. Innerhalb von 7 Stunden razemisierte 20% der Probe. Daraus folgerten die Autoren in [Yok97], dass *Z*-Form Moleküle durch die Belichtung in die *E*-Form reagieren, die eine wesentlich geringere Aktivierungsbarriere besitzt. Hier razemisieren die Moleküle schnell und werden anschließend wieder in die *Z*-Form zurückgeschaltet, da im PSS⁴⁰⁵ (siehe Abschnitt 2.4.7) ein Austausch zwischen *Z*- und *E*-Form bei gleichbleibendem Verhältnis herrscht.

Einige Jahre später wurden auch die Kristallstrukturen *M-Z* α und *M-Z* β des in dieser Arbeit untersuchten trifluorierten Indolyfulgids publiziert [Wol02]. Auch die *C*-Form kommt in zwei chiralen Enantiomeren vor, die im Gegensatz zur *Z*-Form nicht thermisch ineinander übergehen. Das eine Enantiomer geht durch Zyklisierung aus *M-Z* α und das andere aus *P-Z* α hervor [Sag00]. Als Anwendung, die die Chiralität der Fulgide ausnutzt, werden mit Fulgiden dotierte Flüssigkristalle beschrieben. Durch das Schalten der Fulgide ändert sich der Zirkulardichroismus der chiralen nematischen Phasen. Dies könnte als Informationsspeicher Anwendung finden [Bos06, Sag00].

2.4.5 Bestimmung der Reaktionsdynamik von Fulgiden

In frühen Untersuchungen der Ringschlussreaktion von Fulgiden, die hauptsächlich mittels Laserblitzlicht-Photolyse durchgeführt wurden, war es ausschließlich möglich Obergrenzen für die Reaktionsdauer anzugeben [Len86, Ilg86, Ilg87, Kur90, Mar96, Par90, Lia03b, Dvo04a]. Ab 1996 untersuchte die Arbeitsgruppe von Helmut Port in Stuttgart die Ringschlussreaktion mittels transientser Absorptionsspektroskopie. Sie bestimmte hierfür die Reaktionsdauer zu unter einer Pikosekunde für ein Furylfulgid in einer PMMA⁶-Matrix [Sei96b] und präzierte diese auf 0,5 ps beziehungsweise 0,9 ps für unterschiedlich substituierte Furylfulgide [Por05]. In [Han97] veröffentlichten sie, dass die Reaktion langsamer stattfindet, wenn das Fulgid in Toluol gelöst ist. Deshalb schlugen sie einen komplexen Reaktionsmechanismus vor, indem langlebige Intermediate beteiligt sind. Aus heutiger Sicht sind solche langlebigen Zwischenzustände bei der Ringschlussreaktion von Fulgiden extrem unwahrscheinlich. In [Ren06] und [Mal07a] wurde vermutet, dass die in [Han97] gemessenen Signaturen der transienten Absorption falsch interpretiert wurden und eigentlich auf Zweiphotonenabsorption und anschließende Excimerbildung von Toluol zurückzuführen sind.

Im Laufe der Entstehung dieser Dissertation sind an diesem Lehrstuhl einige Studien zur Ringschlussreaktion von Indolyfulgiden und -fulgimiden entstanden [Bra07b, Bru09b, Cor09, Dra08, Dra09b, Dra09c, Hei07, Hei08, Kol07a, Kol07b, Kol08, Mal07a, Mal07b, Pop09]. Einige davon sind Teil dieser Arbeit und die über die Ringschlussreaktion erhaltenen Erkenntnisse werden in Kapitel 4 ausführlicher beschrieben. Alle ermitteln ultrakurze Reaktionszeiten auf der Subpikosekundenzeitskala.

⁶ Polymethylmethacrylat

1987 wurde für die *E/Z*-Isomerisierung eine Reaktionszeit von weniger als einigen Pikosekunden bestimmt [Ilg87]. Daraus schlossen die Autoren, dass dieser Prozess keine Aktivierungsenergie benötigt. Die einzige Studie, bei der aber die gemessene Reaktionszeit unterhalb der Zeitaufösung lag, bestimmte die Zeitkonstante der *E/Z*-Isomerisierung zu 220 fs [Ren06].

Die Dynamik der Ringöffnungsreaktion von Fulgiden wurde erst in den letzten drei Jahren untersucht [Bra07b, Bru06, Bru08, Bru09b, Bru09c, Cor08, Dra08, Dra09b, Dra09c, Hei07, Hei08, Kol06, Kol07a, Kol07b, Led07, Led09, Mal06, Mal07a, Mal07b, Pop09]. Auf einige dieser Publikationen wird in Kapitel 5 näher eingegangen, indem die Ringöffnungsreaktion detailliert dargestellt wird. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ringöffnung bei Indolyfulgiden und -fulgimiden ein aktivierter Prozess ist, der von vielen Parametern abhängt. Sie wird durch die Substitution, das Lösungsmittel, und die zugeführte Überschussenergie beeinflusst. Überschussenergie kann sowohl optisch, thermisch, als auch durch eine vorgeschaltete chemische Reaktion zugeführt werden. Die Reaktionszeiten sind etwas langsamer als bei der Ringschlussreaktion, dennoch handelt es sich bei der Ringöffnung um eine ultraschnelle Reaktion, die im Zeitbereich zwischen 2 und 20 ps stattfindet.

2.4.6 Das trifluorierte Indolyfulgid

Im Rahmen dieser Arbeit wird hauptsächlich auf die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids eingegangen. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf den Möglichkeiten, die Ringöffnungsreaktion durch auf verschiedene Weisen zugeführte Überschussenergie zu manipulieren. Die *Z* \rightleftharpoons *E*-Isomerisierung wird hier nur kurz in Anhang A behandelt. Die hier entwickelten Modelle sind auf alle bisher untersuchten Indolyfulgide und -fulgimide anwendbar.

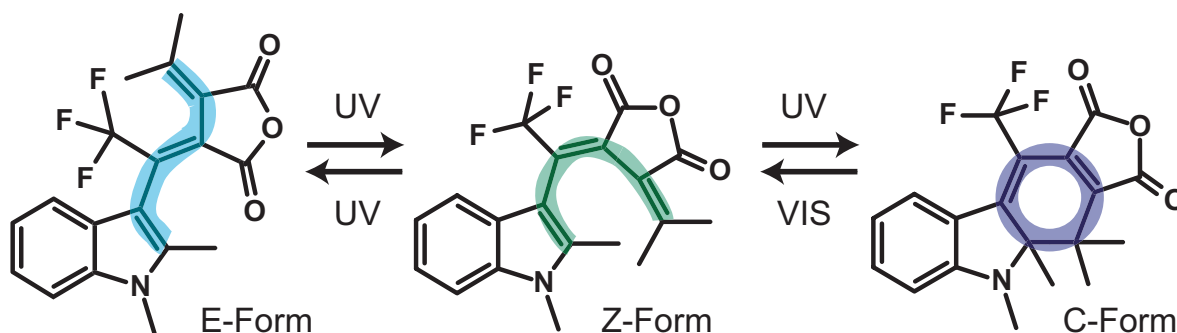


Abbildung 2.3: Strukturen der drei verschiedenen Isomere (*E*, *Z* und *C*) des untersuchten trifluorierten Indolyfulgids. Der reaktive Molekülteil, ein Cyclohexadien-/Hexatrienmotiv, ist farbig hervorgehoben.

Die Strukturen der drei unterschiedlichen Isomere des trifluorierten Indolyfulgids sind in Abbildung 2.3 gezeichnet. Hierin ist die reaktive Einheit, ein Cyclohexadien/Hexatrienmotiv farbig hervorgehoben. In Abbildung 2.4 sind die Absorptionsspektren der einzelnen Formen gelöst in Toluol dargestellt. Belichtet man eine Fulgidprobe im sichtbaren Spektralbereich, so führen die geschlossenen *C*-Form Moleküle eine Ringöffnungsreaktion zur *Z*-Form durch. Wird im blauen oder ultravioletten Spektralbereich belichtet, so können unterschiedliche Reaktionen auftreten. *Z*-Form Moleküle können eine Ringschlussreaktion zur *C*-Form durchführen,

oder in die *E*-Form isomerisieren. Ebenfalls können *E*-Form Moleküle zurück in die *Z*-Form isomerisieren. Die möglichen Reaktionen zwischen den einzelnen Isomeren sind durch Pfeile angedeutet.

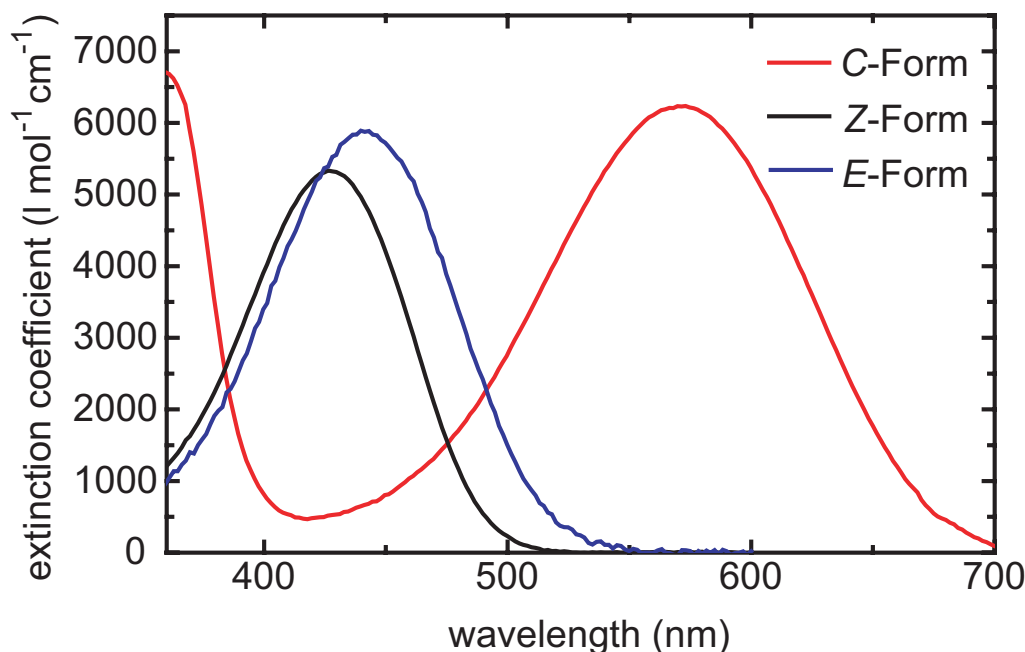


Abbildung 2.4: Stationäre Absorptionsspektren von *C*-, *Z*- und *E*-Form-Molekülen des trifluorierten Indolyfulgids in Toluol.⁷

Indolyfulgide im Allgemeinen und das trifluorierte Indolyfulgid im Speziellen sind optimale Kandidaten für weiterführende Untersuchungen [Yok96b, Tho01, Wol01, Wol03, Ott03]. Sie zeichnen sich durch eine hohe photochemische Stabilität aus. Das heißt, dass nach 3000 Photozyklen immer noch über 80% der Moleküle intakt sind. Des Weiteren sind alle Isomere im elektronischen Grundzustand thermisch stabil. Es liegt also Photochromie von Typ P vor. Weiterhin ist der Anteil der unerwünschten nicht zyklisierbaren *E*-Form in einem belichteten Isomerengemisch sehr klein. Er beträgt für das trifluorierte Indolyfulgid in Toluol im PSS⁴³⁵ lediglich 2% (siehe Abschnitt 2.4.7). Deshalb wird die *E*-Form, falls nicht explizit erwähnt, im Folgenden vernachlässigt.

Ein spezieller Vorteil des trifluorierten Indolyfulgids liegt darin, dass nicht nur die Ringöffnungsreaktion, wie bei anderen Indolyfulgiden, sondern auch die Ringschlussreaktion selektiv ausgelöst werden kann. Dies ist dadurch begründet, dass sich beim trifluorierten Indolyfulgid die S_1 -Absorptionsbande der offenen *Z*-Form zwischen der S_1 - und der S_2 -Absorptionsbande der geschlossenen *C*-Form befindet (siehe Abbildungen 2.4 und 2.5). Bei den meisten anderen Fulgiden fällt jedoch die S_1 -Absorptionsbande der *Z*-Form mit der S_2 -Absorptionsbande der *C*-Form spektral zusammen.

⁷ gemessen und zur Verfügung gestellt von Watson J. Lees, Florida International University

Ein weiterer spezieller Vorteil ist, dass die *Z*-Form des trifluorierten Indolyfulgids bei 400 nm hinreichend hohe Absorption aufweist. Diese Anregewellenlänge, die zweite Harmonische eines Ti:Sa-Lasersystems, ist relativ leicht zugänglich. Deshalb kann die Ringschlussreaktion selektiv und auf einfache Art und Weise ausgelöst werden.

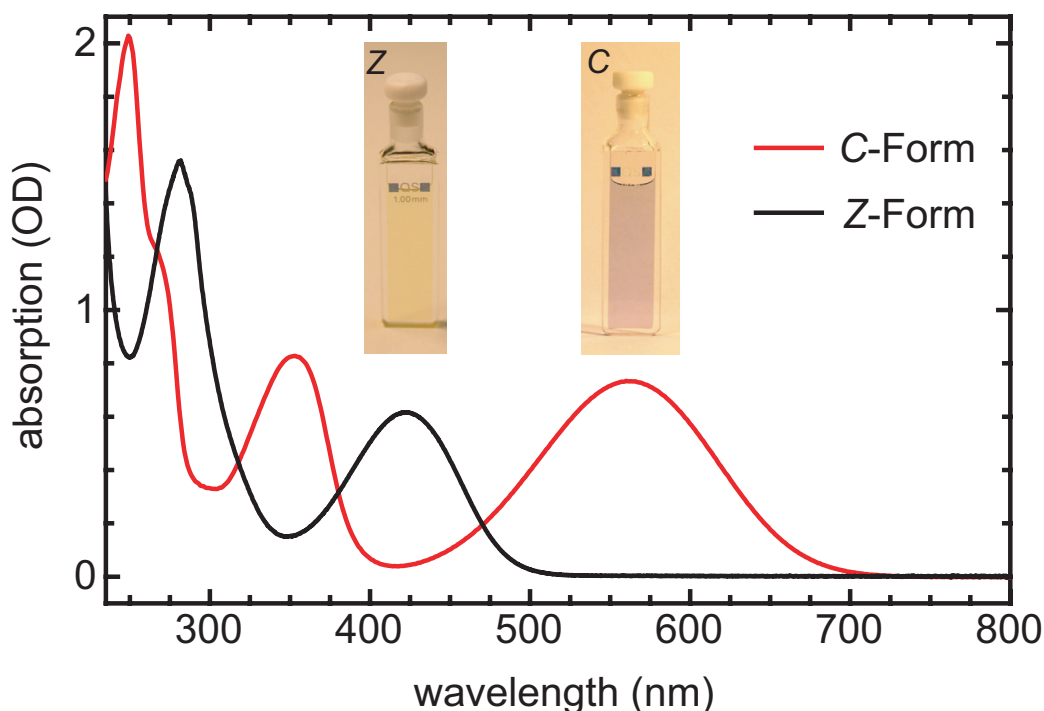


Abbildung 2.5: Stationäre Absorptionsspektren von *C*- und *Z*-Form (Reinform) des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan und Fotos der Proben.

Das stationäre Absorptionsspektrum des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Hierfür wurden ausschließlich *C*-Form Moleküle in 1,4-Dioxan gelöst und deren Absorptionsspektrum aufgenommen. Anschließend wurde diese Probe belichtet ($\lambda > 570$ nm), sodass alle Moleküle nun in der *Z*-Form vorlagen. Dann wurde das Absorptionsspektrum der *Z*-Form aufgenommen. Beide Formen (*C* und *Z*) weisen mehrere breite und strukturlose Banden (keine Schwingungsprogression erkennbar) im sichtbaren Spektralbereich auf, die elektronischen Übergängen zugeordnet werden können. Das Maximum der niederenergetischsten Absorptionsbande liegt bei 563 nm und gehört zum $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang der *C*-Form. Diese absorbiert wegen des ausgedehnten π -Elektronensystems in der planaren Molekülgeometrie sehr langwellig. Das Maximum der niederenergetischsten Absorptionsbande der *Z*-Form ist bei 425 nm zu finden. Diese ist im Vergleich zur *C*-Form Bande stark blauverschoben. Die Ursache liegt darin, dass im Grundzustand der *Z*-Form laut DFT-Geometrieoptimierungs-Rechnungen die Indolylgruppe gegenüber dem Bernsteinanhydrid um etwa 50° (Details siehe Abschnitt 4.3) gedreht ist. Somit sind deren π -Elektronensysteme getrennt. Für praktische Anwendungen sind dies große Vorteile, da somit die Absorptionsbanden der beiden Formen des trifluorierten Indolyfulgids klar getrennt sind und gut adressiert werden können.

In Tabelle 2.1 sind die Maxima der $S_0 \rightarrow S_1$ - und $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge von *C*- und *Z*-Form Molekülen in verschiedenen Lösungsmitteln aufgeführt. Für die *Z*-Form ergibt sich folgendes Bild: Mit höherer Polarität des Lösungsmittels schiebt das Maximum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs ins Langwellige, wobei sich die große Änderung der Dielektrizitätskonstanten in Acetonitril nicht in der Lage der Absorptionsmaxima widerspiegelt. Diese positive Solvatochromie findet sich nicht bei der Bande des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs, die konstant bei 280 nm absorbiert. Ein solches Verhalten zeigt, dass der Franck-Condon Zustand des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs polarer ist, als der zugehörige Grundzustand. Der S_2 -Zustand hingegen weist eine ähnliche Polarität wie der Grundzustand auf.

Bei der *C*-Form zeigt sich, dass die Franck-Condon Zustände für die $S_0 \rightarrow S_1$ - und $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge polar verglichen mit dem Grundzustand sind. Die Lage der Emissionsbande ist wie die Lage der Absorptionsbande lösungsmittelabhängig. Das Maximum der Fluoreszenz von *C*-Form Molekülen liegt in Acetonitril bei 856 nm und schiebt sich für die anderen untersuchten Lösungsmittel in den höherenergetischen Wellenlängenbereich. In 1,4-Dioxan liegt es bei 790 nm, in Toluol bei 742 nm und in Cyclohexan verkürzt sich die Wellenlänge der maximalen Fluoreszenz auf 692 nm. Eine Systematik ähnlich der bei der Absorption beobachteten ist hier nicht zu erkennen.

Lösungsmittel	ϵ	Absorptionsmaxima S_1 (nm)		Absorptionsmaxima S_2 (nm)	
		<i>C</i> -Form	<i>Z</i> -Form	<i>C</i> -Form	<i>Z</i> -Form
Acetonitril	35,94	578	430	366	280
Toluol	2,38	571	426	359	280
1,4-Dioxan	2,21	563	424	353	280
Cyclohexan	2,02	548	416	350	280

Tabelle 2.1: Maxima der Absorptionsbanden des trifluorierten Indolylfulgids in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten ϵ .

2.4.7 Photostationäre Zustände

Die Definition des photostationären Zustands (PSS⁸) gemäß den Empfehlungen der IUPAC⁹ in [Cal90, Ver96] lautet: „stationärer Zustand, erreicht von einem reagierenden chemischen System, wenn Licht von mindestens einer der Komponenten absorbiert wurde. In diesem Zustand sind die Raten der Bildung und des Verschwindens gleich für jede der gebildeten transienten molekularen Einheiten.“ In den neuen Empfehlungen von 2007 [Bra07a] wurde genauer spezifiziert, dass das chemische System, indem es ultraviolette, sichtbare oder infrarote Strahlung absorbiert, photochemische Reaktionen durchführt.

Ein photostationärer Zustand wird durch Belichtung einer Probe für längere Zeit unter definierten Bedingungen erzeugt. Die Zusammensetzung der Probe im PSS wird durch die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Komponenten bei der Anregungswellenlänge, das Reaktionsschema und die Quanteneffizienzen der Reaktionen zwischen den einzelnen Komponenten

⁸ photostationary state

⁹ International Union of Pure and Applied Chemistry

bestimmt. Letztere können von der Umgebung, also zum Beispiel von der Temperatur oder dem Lösungsmittel abhängig sein. Da sich die Absorptionsspektren der einzelnen Komponenten meist unterscheiden, wird es photostationäre Zustände geben, in denen eine der Formen dominiert. Ein photostationärer Zustand wird verwendet, wenn die optische Messung die Zusammensetzung der Probe (in unerwünschter Weise) ändern kann.

In dieser Arbeit bezeichnet PSS⁴³⁵ den Zustand der Probe bei Belichtung mit der Quecksilberlinie bei 435 nm¹⁰. Bei dieser Wellenlänge absorbieren alle drei Isomere des trifluorierten Indolyfulgids. Nach längerer Belichtung stellt sich ein Isomerenverhältnis von $C : Z : E = 95 : 3 : 2$ [Isl08] ein. Dieses Verhältnis ist unabhängig von den Anfangskonzentrationen. Mit PSS^{>570} ist der Zustand der Probe gemeint, wenn sie aus dem PSS⁴³⁵ mit einer Kaltlichtlampe¹¹ durch einen OG 570 (3 mm) Farbglasfilter bestrahlt wird. Da bei diesen Wellenlängen ausschließlich die geschlossene *C*-Form absorbiert, wird das *C*-Isomer in der Probe vollständig in die *Z*-Form umgewandelt. Es stellt sich dann ein Verhältnis von $C : Z : E = 0 : 98 : 2$ ein. In dieser Arbeit wurden fast ausschließlich Proben in einem photostationären Zustand verwendet, da auf diese Weise definierte Ausgangsbedingungen für die Messungen geschaffen werden.

¹⁰ Hamamatsu LC4 mit Filtern BG3 (1 mm) und GG420 (3 mm), ITOS

¹¹ Schott KL 1500 electronic

3 Experimentelle Techniken

Das folgende Kapitel befasst sich mit den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Messmethoden. Zunächst wird auf die stationäre Bestimmung der Quanteneffizienz eingegangen und anschließend die zeitauflösende Methode der transienten Absorptionsspektroskopie beschrieben. Danach wird die transiente Absorptionsspektroskopie mit zwei Anregeimpulsen vorgestellt. Den Abschluss bildet ein Abschnitt über Herstellung und Handhabung der Proben.

3.1 Quanteneffizienz photochemischer Reaktionen

Die Reaktionsquanteneffizienz QY einer Photoreaktion (Edukt E nach Produkt P) ist als Quotient der Anzahl der absorbierten Photonen N_{abs} und der Anzahl der Moleküle, die diese Reaktion durchgeführt haben N_{react} , definiert:

$$QY = \frac{N_{\text{react}}}{N_{\text{abs}}} . \quad (3.1)$$

Um die Anzahl der reagierten Moleküle zu bestimmen, betrachte man zunächst das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$I_T = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot C \cdot s} . \quad (3.2)$$

Hierbei ist I_0 die eingestrahlte und I_T die durch die Probe transmittierte Intensität, ϵ der dekadische molare Extinktionskoeffizient, C die Konzentration und s die Schichtdicke der Probe.

Die optische Dichte OD berechnet sich aus transmittierter und eingestrahelter Intensität über

$$OD = -\log_{10} \frac{I_T}{I_0} = \epsilon \cdot C \cdot s . \quad (3.3)$$

Wenn während einer Messung Extinktionskoeffizient und Schichtdicke konstant sind, ist eine Änderung der optischen Dichte proportional zur Änderung der Konzentration:

$$\Delta OD = \epsilon \cdot \Delta C \cdot s . \quad (3.4)$$

Belichtet man nun die Probe, so nimmt die Konzentration des Edukts ab, während die Produktkonzentration zunimmt. Falls Edukt und Produkt getrennte Absorptionsbanden aufweisen, kann über eine Messung der Änderung der optischen Dichte der Konzentrationsunterschied ΔC berechnet werden. Auf die Anzahl der reagierten Moleküle

$$N_{\text{react}} = \Delta C \cdot V \cdot N_A , \quad (3.5)$$

lässt sich wiederum über das Probenvolumen V und die Avogadro-Zahl N_A rückschließen.

Falls es sich um eine Probe mit sehr hoher Absorption im Bereich der Anregungswellenlänge handelt, kann davon ausgegangen werden, dass alle Photonen absorbiert werden. Damit kann die Anzahl der absorbierten Photonen N_{abs} der Anzahl der eingestrahelten Photonen $N_{h\nu}$ gleichgesetzt werden. $N_{h\nu}$ ist über eine Wellenlängen- (λ), Zeit- (t) und Leistungsmessung (P) zugänglich. Hier bezeichnet P die in der Probe absorbierte Leistung. Die Leistung wird vor der Probe und nach dem Fenster (Neutraldichtefilter siehe Abbildung 3.1 in Abschnitt 3.1.1) bestimmt. Somit wird die Transmission des Fensters automatisch einbezogen. Die Reflexion an der Probenoberfläche (4%) muss noch berücksichtigt werden. Somit ergibt sich für die Anzahl der absorbierten Photonen

$$N_{\text{abs}} = N_{h\nu} = \frac{P \cdot t}{E_{h\nu}} = \frac{P \cdot t \cdot \lambda}{h \cdot c}, \quad (3.6)$$

hierbei bezeichnet $E_{h\nu}$ die Energie eines Photons, h das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit.¹

Durch Kombination der Gleichungen 3.1 und 3.4 - 3.6 kann die Reaktionsquanteneffizienz aus leicht zugänglichen Messgrößen bestimmt werden:

$$QY = \frac{\Delta OD(\lambda_{\text{detect}}) \cdot V \cdot N_A \cdot h \cdot c}{t \cdot \epsilon(\lambda_{\text{detect}}) \cdot s \cdot P \cdot \lambda_{\text{excit}}}. \quad (3.7)$$

Nun wird der in dieser Arbeit verwendete Messaufbau zur experimentellen Bestimmung der Quanteneffizienz photochemischer Reaktionen beschrieben.

3.1.1 Messaufbau

Der Messaufbau zur Bestimmung der Quanteneffizienz ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. 3 ml einer Probe befinden sich in einer Quarzglas-Küvette² in einem temperierbaren Kupferblock, der im Probenstrahlengang eines Spektralphotometers³ steht. Der Belichtungsstrahlengang geht von oben durch die Probe (Schichthöhe 3 cm), während die Detektion quer dazu erfolgt (Schichtdicke 1 cm). Für die Messungen wurden Temperaturen zwischen 12 °C⁴ und 60 °C gewählt. Die Probe wird ständig gerührt⁵, um eine homogene Verteilung von Edukt- und Produktmolekülen zu gewährleisten, und ist mit einem Neutraldichtefilter abgedeckt. Damit wird ein Verdunsten des Lösungsmittels verhindert und die gewünschte Anregungsleistung gewählt. Die optische Dichte der Probe wurde auf ungefähr OD 1 (bezogen auf eine Schichtdicke von 1 cm) bei der Anregungswellenlänge eingestellt. Somit werden über die Schichthöhe von 3 cm 99,9% des Anregungslichts absorbiert, während bei der Detektion

¹ Ist die Absorption der Probe so gering, dass nicht alle Anregungsphotonen absorbiert werden, berechnet sich die Anzahl der absorbierten Photonen zu $N_{\text{abs}} = N_{h\nu} \cdot (1 - e^{-\epsilon \cdot C \cdot s})$, wobei sich die Konzentration C im Allgemeinen mit der Zeit ändern wird.

² Hellma QS, 1 cm Schichtdicke

³ Perkin Elmer, Lambda19 UV-VIS-NIR

⁴ Schmelzpunkt 1,4-Dioxan 11,8 °C

⁵ Magnetrührer Variomag Mini von Thermo Scientific

die optische Dichte mit $OD \approx 1$ im gut messbaren Bereich liegt. Im Referenzstrahlengang des Spektralphotometers befindet sich eine identische Küvette, gefüllt mit dem jeweiligen Lösungsmittel, in dieser Arbeit meist 1,4-Dioxan. Vor den Detektoren der beiden Strahlengänge des Spektralphotometers wurden Farbglasfilter befestigt, um mögliches Streulicht der Anregung zu eliminieren. Die Leistung des Anregungslichts wurde mit einem Leistungsmessgerät⁶ nach dem Neutraldichtefilter gemessen. Des Weiteren wurde bei der Auswertung die Reflexion an der Probenoberfläche berücksichtigt. In der Messung der Quanteneffizienz der photochromen Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion wurde die Belichtungsintensität klein genug gewählt, dass eine Änderung der Konzentration der Probe während der Messung vernachlässigt werden kann.

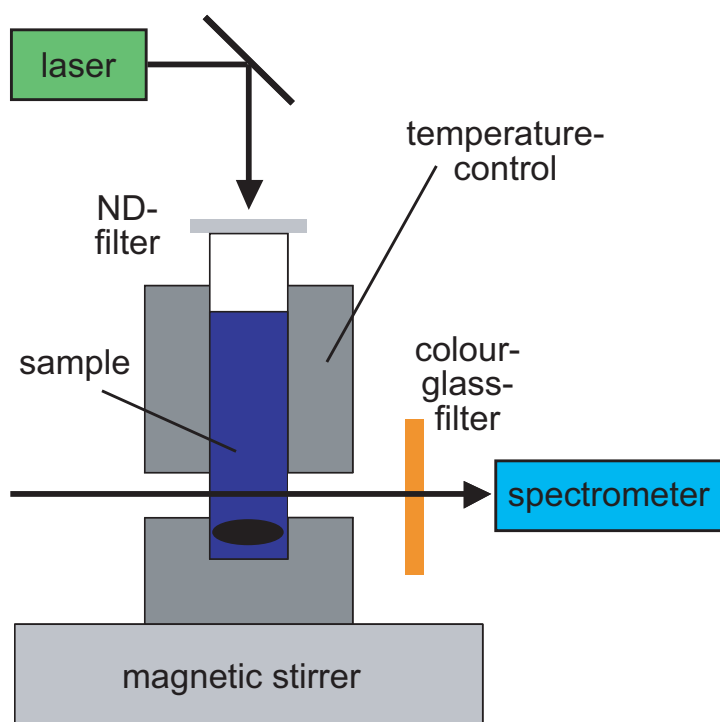


Abbildung 3.1: Aufbau der Quanteneffizienzmessungen: Die gewünschte Photoreaktion wird durch einen Anregungslaser, der durch einen Neutraldichtefilter abgeschwächt wird, ausgelöst. Dabei befindet sich die ständig gerührte Probe in einer Küvette, die in einem temperierbaren Kupferblock steht, der wiederum in einem Spektralphotometer platziert ist. Dieses misst kontinuierlich die Absorption bei einer Wellenlänge. Durch einen Farbglasfilter wird gestreutes Anregungslicht eliminiert.

Bei der Untersuchung der Ringschlussreaktion wurde eine Probe im PSS^{>570} präpariert und während der Messung der Quanteneffizienz mit einem GaN-Laser bei 414 nm⁷ angeregt (Farbglasfilter OG 515, ITOS, 3 mm vor den Detektoren). Detektiert wurde die Absorption bei 560 nm während einer Stunde in Schritten von einer Sekunde mittels der Timedrive-Funktion des Spektralphotometers, siehe zum Beispiel Abbildung 3.2. Ausgewertet wurden in Abschnitt 4.1 nur die ersten 20 Minuten der Messung, da sich bei längeren Belichtungszeiten C-Form Moleküle anreichern. Damit kann deren Absorption bei der Anregungswellenlänge 414 nm nicht mehr vernachlässigt werden. Dies äußert sich durch einen immer flacher werdenden Anstieg der Absorptionskurve zu sehr langen Belichtungszeiten. Ein Modell zur Auswertung der Quanteneffizienzen unter Berücksichtigung der geänderten Absorption bei der Anregungswellenlänge wird in Anhang A vorgestellt.

⁶ Coherent Fieldmaster, Detector LM-2 VIS

⁷ Roithner, VLMA-1, 30 ns, 0,3 mW

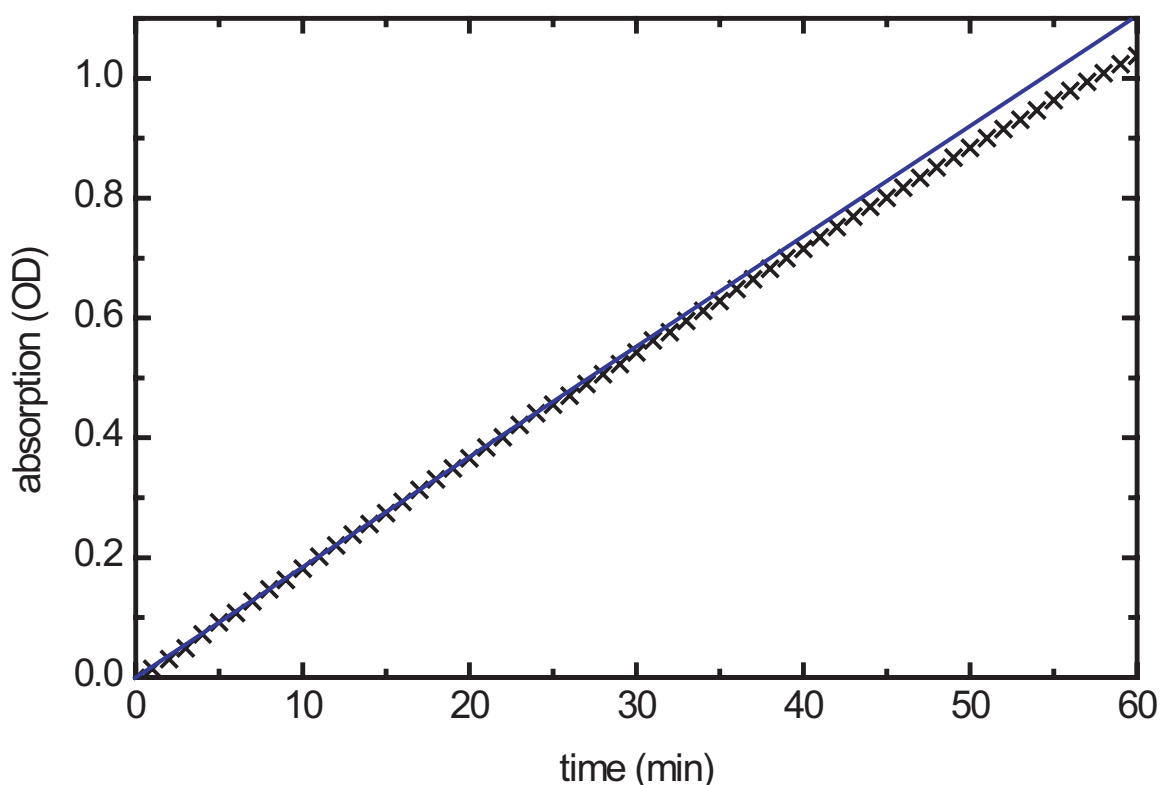


Abbildung 3.2: Absorption einer Fulgidprobe in Toluol, gemessen bei 570 nm unter Belichtung bei 414 nm (Kreuze). Zu Beginn der Messung befindet sich die Probe im PSS^{>570} und absorbiert deshalb bei der Detektionswellenlänge nicht. Zunächst steigt die optische Dichte linear mit der absorbierten Lichtmenge an (Linie). Mit der Zeit reichert sich das Photoprodukt, C-Form Moleküle, in der Probe an. Somit ist die Rückreaktion nicht mehr vernachlässigbar und die Absorptionskurve flacht ab.

Bei der Ringöffnungsreaktion wurde eine Probe im PSS⁴³⁵ präpariert und ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Anregungslaser⁸ bei 532 nm verwendet (Farbglasfilter OG 550, ITOS, 3 mm vor den Detektoren). Hier wurde die Absorption bei 620 nm für 45 Minuten in Schritten von 15 Sekunden aufgenommen.

Bei der Bestimmung der Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge wurde jeweils eine im PSS⁴³⁵ präparierte Probe bei Raumtemperatur mit einem spektral durchstimmbaren System aus Xenon-Bogenlampe (XBO) und Monochromator mit 10 nm Halbwertsbreite für 15 Minuten belichtet und das Absorptionsspektrum vor und nach der Belichtung verglichen. Die Anregungswellenlänge wurde dabei von 510 nm bis 670 nm in Schritten von 40 nm variiert. Für eine verlässliche Bestimmung der Quanteneffizienz als Funktion der Anregungswellenlänge, wurde die Belichtungsleistung mit einer kalibrierten Siliziumphotodiode⁹ mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 2\%$ gemessen. Die Quanteneffizienz wurde aus der Änderung der optischen Dichte bei 670 nm nach der Belichtung ermittelt.

⁸ Laser-compact Plus, LCM-T-111, CW, 1 mW

⁹ Gigahertz-Optik, PD-9304-1/SN 10532

3.1.2 Verarbeitung und Auswertung der Messdaten

Die Änderung der Absorption mit der Zeit ($\Delta OD/t$) wurde berechnet, indem der Mittelwert aus den einzelnen Absorptionsmessungen einer Messserie ermittelt wurde. Dann wurde nach Formel 3.7 die Quanteneffizienz berechnet. Dabei wurde für alle Lösungsmittel angenommen, dass der Extinktionskoeffizient im Maximum der C-Form Bande (siehe Tabelle 2.1) gleich groß ist.

Als ein möglicher systematischer Fehler wurde der Einfluss der Transmissionsmessungen im Spektralphotometer identifiziert. Dieses belichtet zur Bestimmung der Transmission während der gesamten Messzeit die Probe mit einer sehr kleinen Lichtleistung bei der Abtastwellenlänge und kann damit ebenfalls photochemische Reaktionen auslösen. Dieser Einfluss wurde explizit untersucht, indem die Absorption der Probe ohne äußere Belichtung für eine Stunde gemessen wurde [Pop09]. Dabei zeigte sich, dass der Einfluss des Spektralphotometers kleiner als ein Promille ist und deshalb im Folgenden vernachlässigt werden kann.

Der verbleibende statistische Fehler der Quanteneffizienz ergibt sich nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz [Vog97] zu:

$$\frac{\Delta QY}{QY} = \sqrt{\left(\frac{\Delta(\Delta OD/t)}{\Delta OD/t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P}{P}\right)^2}. \quad (3.8)$$

Die Zeitintervalle t und die Schichtdicke s werden hierbei als fehlerfrei betrachtet. Für die Unsicherheit der Änderung der optischen Dichte mit der Zeit wurde der Fehler des Mittelwerts verwendet. Dieser lag typischer Weise zwischen 2 und 7%, vereinzelt auch bei 17%. Das Volumen V kann mit einer Pipette sehr genau bestimmt werden. Dafür wurde ein Fehler von 0,5% angenommen. Die genaue Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ϵ gestaltet sich etwas schwieriger. Da hierfür eine extrem genaue Waage und eine größere Menge Fulgidmoleküle benötigt werden, konnte die Bestimmung von ϵ nicht in unserer Gruppe durchgeführt werden. Es wurden deshalb die Extinktionskoeffizienten in Toluol und 1,4-Dioxan, die beide von Watson J. Lees zu $\epsilon(\lambda_{\max}) = 6400 \pm 400 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ bestimmt wurden, verwendet. Die Messung der Lichtleistung ergibt eine weitere Unsicherheit, da das Messergebnis vom belichteten Ort auf dem Messkopf abhängt. Der Fehler bei der Leistungsmessung wurde zu etwa 6% abgeschätzt. Insgesamt kommt man so auf einen statistischen Fehler des Messwerts für die Quanteneffizienz von etwa 10%.

Bei Vergleichen zwischen verschiedenen Quanteneffizienz-Messungen derselben Probe (zum Beispiel bei unterschiedlicher Temperatur), die in einer Messreihe aufgenommen wurden, wirken sich die Fehler in V , ϵ und P aus Gleichung 3.8 aber kaum aus, da sie hier bei allen Messungen im gleichen Maße auftreten. In diesem Fall ist nur der Fehler in der Bestimmung der Änderung der optischen Dichte mit der Zeit zu berücksichtigen.

3.2 Transiente Absorptionsspektroskopie

Im folgenden Abschnitt wird das Verfahren der transienten Absorptionsspektroskopie vorgestellt. Zunächst wird auf das Prinzip, dann auf den realisierten Aufbau und abschließend auf die Datenauswertung eingegangen.

Bei der transienten Absorptionsspektroskopie werden durch einen Anregeimpuls die optischen Eigenschaften der zu untersuchenden Probe verändert. Diese Änderungen werden dann zeitverzögert mit einem Abfrageimpuls untersucht. Dazu wird die Transmission des Abfrageimpulses detektiert. Wenn nun die Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfrageimpuls systematisch verändert wird, können Informationen über die Dynamik einer Reaktion gesammelt werden.

3.2.1 Messaufbau

Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau zur transienten Absorptionsspektroskopie ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt.

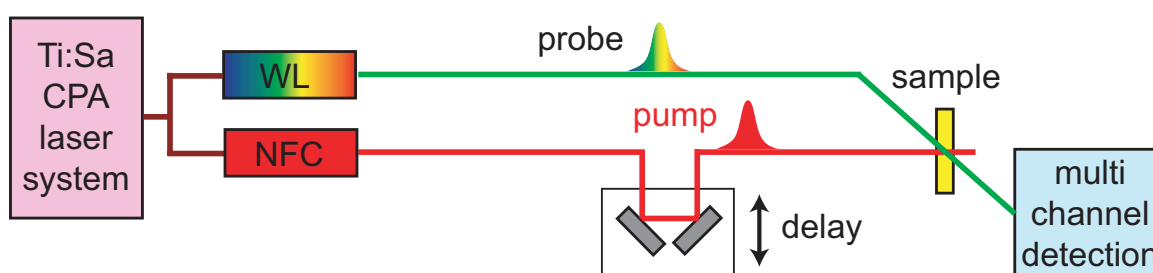


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau zur transienten Absorptionsspektroskopie: Die von einem Ti:Sa-Lasersystem zur Verfügung gestellten Laserimpulse werden in Anrege- und Abtastarm aufgeteilt. Im Abtastarm wird Weißlicht erzeugt, während im Anregearm die Frequenz zum Beispiel mittels des NOPA-Prozesses konvertiert wird (NFC¹⁰). Der zeitliche Abstand zwischen Anrege- und Abtastimpuls wird über eine Verzögerungsstrecke eingestellt. In der Probe werden nun beide Impulse räumlich überlagert. Der Abtastimpuls wird anschließend in einem Vielkanalspektrometer detektiert.

Der erste Teil ist ein am Lehrstuhl entwickeltes Ti:Sa¹¹-Lasersystem in dem die ultrakurzen Laserimpulse erzeugt werden. Dieses besteht aus einem prismenbasierten Ti:Sa Oszillator in X-Geometrie, der mit Hilfe von hard-aperture Kerr-Linsen-Modenkopplung [Spe91, Squ91, Geo92] Lichtimpulse von etwa 25 fs Impulsdauer bei 792 nm (spektralen Halbwertsbreite 47 nm), einer Impulsenergie von etwa 2,5 nJ und einer Wiederholrate von 100 MHz liefert. Die Laserimpulse des Oszillators werden mittels des CPA¹²-Verfahrens verstärkt. Hierbei durchlaufen die Impulse einen Gitterexpander, einen regenerativen Verstärker und einen Gitterkompressor. Dieses Lasersystem stellt Impulse bei 794 nm mit einer spektralen Breite von etwa 15 nm, einer Impulsdauer von ungefähr 90 fs und einer Impulsenergie von etwa 300 μ J bei einer Repetitionsrate von 1 kHz für die Experimente bereit. Eine detaillierte Beschreibung des Lasersystems ist in den Arbeiten [Bai03, Pei04, Met98] zu finden.

Für das Experiment werden die Laserimpulse in den Anrege- und Abtastzweig aufgeteilt. In jedem dieser Arme wird die Frequenz durch nichtlinear-optische Prozesse in den gewünschten Spektralbereich konvertiert. Hierzu stehen Aufbauten zur Frequenzverdopplung (SHG¹³), Weißlichterzeugung in Saphirkristallen und nicht-kollinear optisch parametrische Verstärker

¹⁰ Non-linear Frequency Conversion

¹¹ aktives Lasermedium: Titandotierter Saphir

¹² Chirped Pulse Amplification

¹³ Second Harmonic Generation

(NOPA)¹⁴ zur Verfügung. Die physikalischen Prinzipien dieser Prozesse und deren experimentelle Realisierung kann in vielen Veröffentlichungen nachvollzogen werden, zum Beispiel in [Fra61, Arm62, Ree95, Cer97, Sch02, Rie00, Wil97, Bre06]. Die NOPA-Impulse werden in Prismenstrecken [Dra05] komprimiert. Der Anregeimpuls läuft über eine mechanische Verzögerungsstrecke, um den zeitlichen Abstand zwischen Anrege- und Abtastimpuls zu variieren. Dieser wurde für kleine Verzögerungszeiten in linearen und für große in exponentiell ansteigenden Intervallen abgerastert.

Beide Impulse werden in die Probe fokussiert (siehe Abschnitt 3.4). Dort überlappen die fokalen Volumina. Nach dem Durchgang durch die Probe werden die Anregeimpulse geblockt. Die Abtastimpulse werden in einem Spektrometer¹⁵ spektral aufgelöst und mit einer Diodenzeile (42-Elemente) detektiert. Das Spektrometer ist mit einem Gitter mit 600 Strichen/mm ausgestattet. Somit wird der Spektralbereich von 466 nm bis 724 nm auf die Diodenzeile abgebildet.

Die Signale der Dioden werden über einen Analog-Digital-Wandler¹⁶ mit 12 Bit Genauigkeit und 96 Kanälen im Kilohertztakt digitalisiert. Außer den bereits erwähnten 42 Abtastdioden werden über den AD-Wandler noch ein baugleiches Spektrometer, das für Referenzierungszwecke verwendet werden kann, und 12 Kontrolldioden zur Impulscharakterisierung ausgelesen. Die Messung und erste Schritte der Datenauswertung werden durch ein LabView¹⁷-Programm gesteuert. Dieses koordiniert das Verschieben der benötigten Motoren und die Datenaufnahme, die wiederum von einem C++ Programm auf einem Linuxrechner übernommen wird. Dieser berechnet in Echtzeit aus den im Kilohertztakt ausgelesenen Daten das Messsignal. Die Kommunikation zwischen den beiden Messrechnern erfolgt über das PHP-Protokoll. Genauer über das Detektionssystem kann in [See97] und [Hub06] nachgelesen werden.

Ziel der transienten Absorptionsspektroskopie ist die Bestimmung der Absorptionsänderung einer Probe abhängig von der Wellenlänge und der Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abtastimpuls $\Delta A(\lambda, t_D)$ [Hub06, Sch08]. Typischerweise wurde das Signal an jedem Verzögerungszeitpunkt über zwei Sekunden gemittelt und es wurden 12 Einzelmessungen der Zeitverläufe aufgenommen.

Bei der Untersuchung der Ringschlussreaktion wurde mit der zweiten Harmonischen der Laserfundamentalen bei 400 nm (s-Polarisation) angeregt und mit Weißlicht (p-Polarisation) abgetastet. Die Kreuzkorrelationsbreite betrug hier 400 fs. Alternativ wurde mit einem NOPA-Impuls bei 480 nm (magischer Winkel, $54,74^\circ$) angeregt. In diesen Messungen konnte eine verbesserte Zeitauflösung (Kreuzkorrelationsbreite 80 fs) erreicht werden. Die Ringöffnungsreaktion wurde mit einem NOPA-Impuls bei 630 nm (p-Polarisation) ausgelöst und mit Weißlicht (p-Polarisation) abgetastet. Dabei wurde eine Kreuzkorrelationsbreite von 250 fs ermittelt. Bei den transienten Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur lag die Kreuzkorrelationsbreite bei 150 fs. Typischerweise kann mit diesem Messaufbau eine Zeitauflösung von 50 fs erreicht werden. Hier wurden gezielt längere Impulse verwendet, um Oszillationen auf dem Absorptionssignal durch Wellenpaketsdynamik zu reduzieren. Um die Abhängigkeit

¹⁴ Non-collinear Optical Parametric Amplifier

¹⁵ Jobin Yvon, HR250S

¹⁶ LeCroy ADC-1885F

¹⁷ National Instruments, LabView 7 Express

der Ringöffnungsreaktion von der Anregungswellenlänge zu testen, wurden Messungen mit NOPA-Anregeimpulsen bei 480 nm und 570 nm (p-Polarisation) durchgeführt.

3.2.2 Verarbeitung und Auswertung der Messdaten

Für die Auswertung der zeitaufgelösten Messdaten wurde die am Lehrstuhl übliche auf IDL¹⁸ basierende Software [Spö01, Lut01] verwendet. Zunächst wurde eine Mittelung über die Einzelmessungen einer Probe vorgenommen, um die gemittelten Signale als Funktion der Verzögerungszeit und der Wellenlänge zu erhalten. Da die Abtastimpulse einen Chirp aufweisen, werden anschließend die Zeitnullpunkte der gemessenen Signale als Funktion der Wellenlänge geeignet verschoben. Dazu wurde unter Verwendung eines theoretischen Modells eine Nullpunktkorrektur durchgeführt. In diesem Modell wurde die Verschiebung aus der Gruppengeschwindigkeitsdispersion, die beim Durchgang durch optische Materialien entsteht, anhand ihrer Sellmaier-Koeffizienten bestimmt. Ferner wurde der Signalbeitrag des reinen Lösungsmittels, in dem die Probe vorlag, von den Daten abgezogen, um ein kohärentes Artefakt, das am Zeitnullpunkt auftreten kann, zu eliminieren.

Die korrigierten Daten konnten nun visualisiert und für weitere Auswertungen verwendet werden. Dazu wurden die Daten nach einem Ratengleichungssystem analysiert. Die Datenanpassung erfolgte mit einer Summe von Exponentialfunktionen, die mit einer Gaußfunktion gefaltet wurden. Die Gaußfunktion stellt die Apparatefunktion dar, die ein Maß für die zeitliche Auflösung des Experiments angibt. Die Daten wurden so mit einer geeigneten Zahl von Zerfallszeiten und dazugehörigen Amplitudenspektren beschrieben, deren Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate erfolgte.

3.3 Transiente Absorptionsspektroskopie mit zwei Anregeimpulsen

Dieser Abschnitt behandelt die transiente Absorptionsspektroskopie mit zwei Anregeimpulsen. Diese wird in Kapitel 6 verwendet, indem die Ringöffnungsreaktion nach Voranregung vorgestellt wird. Im Folgenden wird das Prinzip erläutert, bevor der Aufbau genauer beschrieben wird. Der Abschnitt endet mit der Darstellung der Verarbeitung und Auswertung der Messdaten.

3.3.1 Messprinzip

Als wesentliche Erweiterung zur klassischen transienten Absorptionsspektroskopie wurden in dieser Arbeit Experimente mit zwei Anregeimpulsen durchgeführt. Mit einer solchen Messung ist es nun möglich, eine Reaktion aus einem gerade entstandenen Photoprodukt oder aus einem transienten Zwischenzustand mittels transienter Absorptionsspektroskopie zu untersuchen. Im Falle eines Photoprodukts ist dies besonders im Zeitbereich vor der Beendigung der

¹⁸ Interactive Data Language der Firma ITT VIS

Schwingungsrelaxation interessant, da hier der Einfluss der Schwingungsanregung auf die Reaktion aufgedeckt werden kann.

3.3.2 Messaufbau

Der Aufbau des Experiments mit Voranregung, siehe Abbildung 3.4, beinhaltet eine wichtige Erweiterung des Standardaufbaus der transienten Absorptionsspektroskopie, der im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. Hinzu kommt der Voranregeimpuls, wofür die in einem BBO¹⁹-Kristall erzeugte zweite Harmonische der Laserfundamentalen bei etwa 400 nm (s-Polarisation) verwendet wird. Damit für den eigentlichen Anregeimpuls ausreichend viele Moleküle zu Verfügung stehen, müssen diese durch den Voranregeimpuls umgesetzt werden. Deshalb muss die Voranregung sehr energiereich sein. Um nichtlineare Prozesse durch den Voranregeimpuls auszuschließen, wurde dieser mittels eines 25 cm langen Quarzglasblocks zeitlich gestreckt und so dessen Intensität reduziert. Der Voranregeimpuls kann mittels einer mechanischen Verzögerungsstrecke gegenüber dem Anregeimpuls zeitlich verschoben werden. Letzterer wird in einem NOPA bei 630 nm (p-Polarisation) erzeugt. Abgetastet wird mit einem Weißlichtimpuls (p-Polarisation), der in einem Saphir-Kristall erzeugt wurde. Die Kreuzkorrelationsbreite zwischen dem Anrege- und dem Abtastimpuls betrug 250 fs und zwischen dem Voranrege- und Abtastimpuls 1,3 ps. Vor der zweiten Verzögerungsstrecke werden die beiden Anregeimpulse an einem dielektrischen Strahlteiler (HR400) kollinear übereinander gelegt (siehe Abbildung 3.4).

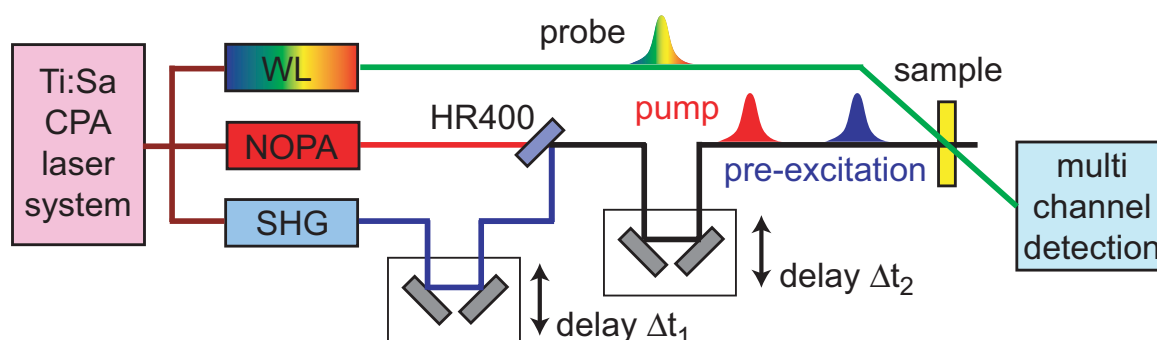


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau zur transienten Absorptionsspektroskopie mit zwei Anregeimpulsen: Die von einem Ti:Sa-Lasersystem zur Verfügung gestellten Laserimpulse werden in Voranrege-, Anrege- und Abtastarm aufgeteilt. Im Voranregearm wird die Frequenz auf 400 nm verdoppelt, im Anregearm wird ein NOPA bei 630 nm betrieben während im Abtastarm Weißlicht erzeugt wird. Der zeitliche Abstand, sowohl zwischen Voranrege- und Anregeimpuls Δt_1 , als auch zwischen beiden Anregeimpulsen und dem Abtastimpuls Δt_2 , wird über mechanische Verzögerungsstrecken eingestellt. In der Probe werden nun alle Impulse wieder räumlich überlagert und der Abtastimpuls in einem Vielkanalspektrometer detektiert.

Für die Messung mit Voranregung wurde eine Fulgidprobe in 1,4-Dioxan im PSS^{>570} (vorwiegend Z-Form Moleküle) mit einer optischen Dichte von $OD\ 2$ auf $200\ \mu\text{m}$ Schichtdicke bei 400 nm verwendet. Der Voranregeimpuls bei 400 nm bewirkt die Ringschlussreaktion von der Z- in die C-Form, wohingegen der Anregeimpuls bei 630 nm an gerade gebildeten C-Form

¹⁹ Beta-Bariumborat, $\beta\text{BaB}_2\text{O}_4$

3 Experimentelle Techniken

Molekülen eine Ringöffnungsreaktion auslöst. Dieses Impuls- und Reaktionsschema ist in Abbildung 3.5 illustriert.

In der Messung wird zunächst die Verzögerungszeit Δt_1 zwischen den beiden Anregeimpulsen konstant gelassen und ein Datensatz unter Variation der Verzögerung Δt_2 aufgenommen. Dann wird zu Referenzzwecken ein äquivalenter Datensatz ohne Anregeimpuls bei 630 nm aufgenommen. Dies wird für die verschiedenen Verzögerungszeiten $\Delta t_1 = 2, 4, 6, 8, 10$ und 50 ps zwischen den beiden Anregeimpulsen wiederholt.

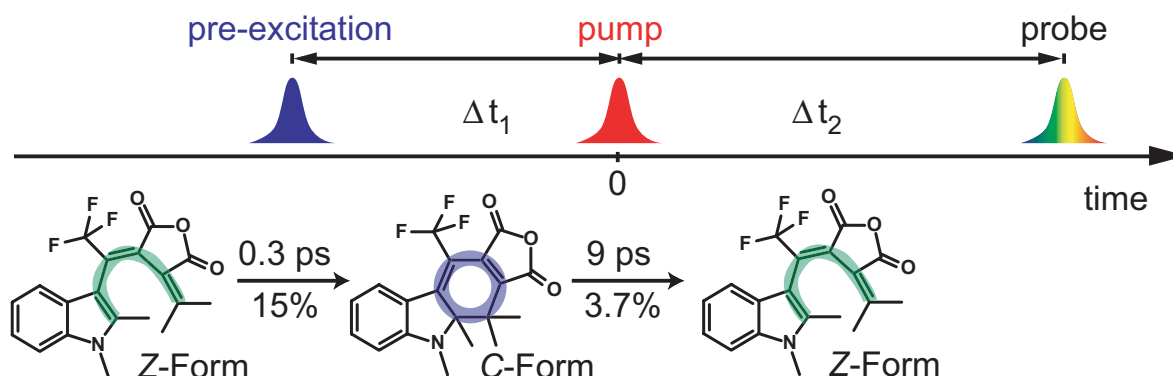


Abbildung 3.5: Impuls- und Reaktionsschema der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung. Die angegebenen Reaktionsquanteneffizienzen und Zeitkonstanten beziehen sich auf den Fall ohne Voranregung bei Raumtemperatur.

3.3.3 Verarbeitung und Auswertung der Messdaten

Die Absorptionsänderung mit beiden Anregeimpulsen ist in Abbildung 3.6 in blau beispielhaft für die Abtastwellenlänge 580 nm und die Verzögerungszeit zwischen den beiden Anregeimpulsen $\Delta t_1 = 6$ ps eingezeichnet. In schwarz ist in der gleichen Abbildung die Absorptionsänderung gezeigt, wenn lediglich der Voranregeimpuls eingestrahlt wurde. Der Signalverlauf der Ringöffnungsreaktion frisch gebildeter *C*-Form Moleküle kann nun durch die Differenz dieser beiden Absorptionsänderungen dargestellt werden. Diese ist in violett wiedergegeben. Vor der Subtraktion wurden beide Datensätze durch eine geringfügige Skalierung so aufeinander angepasst, dass sie für $\Delta t_2 < 0$ identisch verlaufen.

Während der sehr langen Messzeit (ca. 40 Stunden), die für eine solche Messserie nötig ist, ist nicht auszuschließen, dass sich die Anregungsleistung in dieser Zeit ändert. Damit sichergestellt wird, dass sich die Messdaten immer auf die gleiche Anzahl frisch gebildeter *C*-Form Moleküle beziehen, wurden die Daten so normiert, dass die durch den Voranregeimpuls ausgelöste Transiente der Ringschlussreaktion bei der Abtastwellenlänge 630 nm zu der Zeit $\Delta t_2 = 0$ für alle Verzögerungszeiten Δt_1 die gleiche Amplitude aufweist (Normierungsfaktoren $S - 1 < 25\%$).

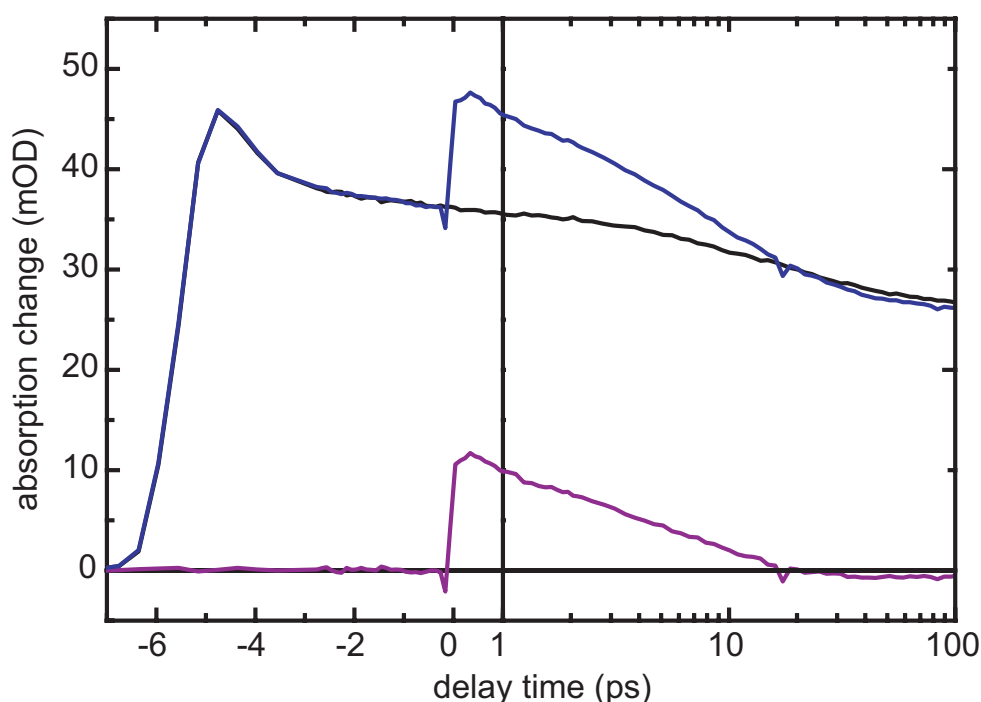


Abbildung 3.6: Signalentstehung bei der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung. Blau: Absorptionsänderung mit beiden Anregeimpulsen. Schwarz: Absorptionsänderung nur mit Voranregung. Violett: Differenz dieser beiden Absorptionsänderungen. Dieses Differenzsignal kann als Signal der Ringöffnungsreaktion frisch gebildeter *C*-Form Moleküle angesehen werden.

3.4 Probenpräparation

Die trifluorierten Indolylfulgidmoleküle wurden in der Gruppe von Watson J. Lees, Florida International University, wie in [Wol03] beschrieben synthetisiert und lagen in mikrokristalliner Form vor. Für die Messungen wurde eine kleine Menge Fulgidmoleküle in dem jeweiligen Lösungsmittel aufgelöst, bis die gewünschte optische Dichte erreicht war. Diese wurde mittels eines Spektralphotometers²⁰ nachgeprüft. Die Lösungsmittel 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran und Acetonitril wurden von Merck und Toluol und Cyclohexan von Sigma Aldrich bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Während der Messung befindet sich die Probe in einer Durchflussküvette²¹ mit 200 μm Schichtdicke. Sowohl die Durchflussküvette, als auch das Vorratsgefäß der Probe befinden sich in einer temperierbaren Kupferhalterung. Dadurch kann die Temperatur mit einer Genauigkeit von 1 K bestimmt werden. Für die zeitaufgelösten Untersuchungen wurden Temperaturen zwischen 12 °C und 60 °C gewählt. Während der Messung wird das Probenvolumen im Vorratsgefäß bei geeigneter Wellenlänge belichtet, damit der photostationäre Zustand (siehe Abschnitt 2.4.7) aufrecht erhalten bleibt und somit stabile Messbedingungen vorherrschen. Die Probe wird in einem Kreislauf aus Teflonschläuchen durch eine Peristaltik-Pumpe²² so schnell ausgetauscht, dass jeder Laserimpuls ein frisches Probenvolumen anregt.

²⁰ Perkin Elmer, Lambda19 UV-VIS-NIR

²¹ Hellma, Sonderanfertigung in QX

²² Ismatec, ISM404B

4 Die Ringschlussreaktion

Dieses Kapitel befasst sich mit der photochromen Ringschlussreaktion. Hierbei werden *Z*-Form Moleküle nach Absorption von Licht in die *C*-Form umgewandelt (siehe Abbildung 4.1). Zunächst werden die Ergebnisse der Quanteneffizienzmessung bei verschiedenen Temperaturen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln gezeigt. Anschließend wird ausführlich auf die Aufklärung der Dynamik mittels transientser Absorptionsspektroskopie eingegangen. Bevor das Kapitel mit der Diskussion der Ringschlussreaktion endet, werden DFT-Rechnungen zu verschiedenen Konformeren der *Z*-Form vorgestellt.

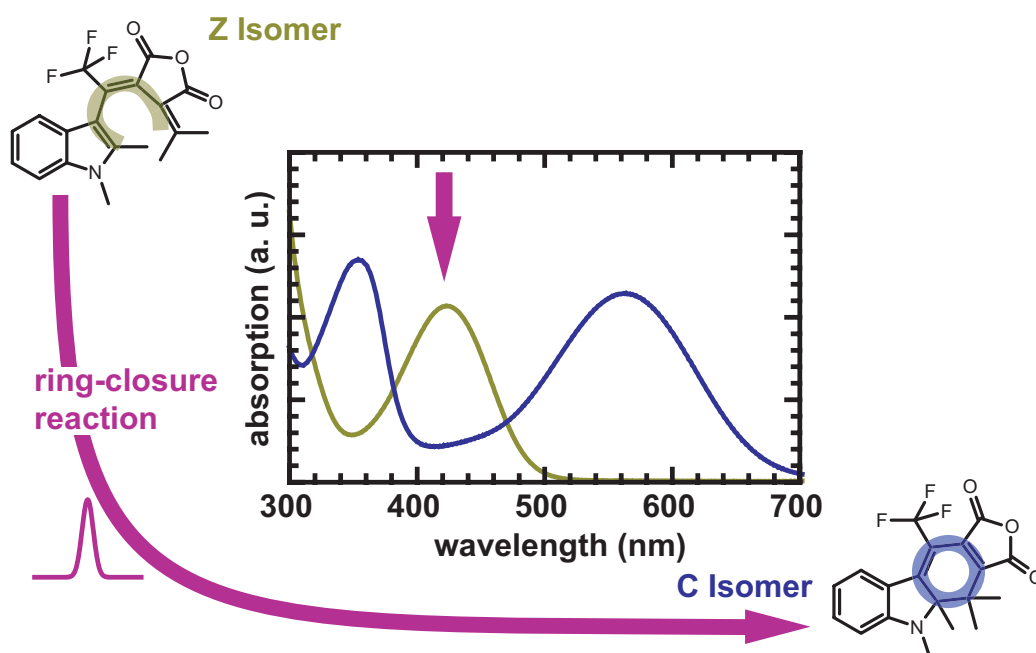


Abbildung 4.1: Schema der Ringschlussreaktion. *Z*-Form Moleküle werden durch Licht im Spektralbereich zwischen etwa 400 und 480 nm angeregt und können in die *C*-Form reagieren.

4.1 Bestimmung der photochemischen Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienz der Ringschlussreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan bei Anregung mit 414 nm wurde, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, für Temperaturen zwischen 12 °C und 60 °C gemessen. Sie beträgt etwa 15% und innerhalb der Messgenauigkeit von einem Prozent ist keine Abhängigkeit von der Temperatur zu beobachten. Die nicht messbare

Temperaturabhängigkeit deutet darauf hin, dass es sich bei der Ringschlussreaktion nicht um einen thermisch aktivierten Prozess handelt. Dies wird in Abschnitt 4.4 näher diskutiert.

Im Gegensatz dazu ändert sich die Quanteneffizienz der Ringschlussreaktion des trifluorierten Indolyfulgids bei einer Variation des Lösungsmittels. Diese steigt von 10% in polarem Acetonitril auf 18% in unpolarem Cyclohexan an. Alle ermittelten Werte sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Lösungsmittel	ϵ	Quanteneffizienz (%)
Acetonitril	35,94	10,5 \pm 1,0
Toluol	2,38	18,3 \pm 1,9
1,4-Dioxan	2,21	15,4 \pm 0,7
Cyclohexan	2,02	18,1 \pm 1,6

Tabelle 4.1: Quanteneffizienz der Ringschlussreaktion des trifluorierten Indolyfulgids bei 24 °C in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten ϵ bei Anregung mit 414 nm. Der angegebene statistische Fehler wurde nach Beziehung 3.8 berechnet.

4.2 Transiente Absorptionsspektroskopie der Ringschlussreaktion

Die Dynamik der Ringschlussreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan wurde, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, mittels transientser Absorptionsspektroskopie untersucht. Ein Überblick über die zeitlichen Absorptionsänderungen bei einer Anregewellenlänge von 400 nm befindet sich in Abbildung 4.2. Abbildung 4.3 zeigt zeitabhängige (transiente) Spektren für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Anrege- und Abfrage-Impuls. Im untersuchten Spektralbereich werden besonders zu kurzen Verzögerungszeiten starke Absorptionsänderungen beobachtet. Eine intensive positive Bande mit Maximum um 500 nm wird der Absorption des angeregten Zustands (ESA¹) zugeordnet. Diese zusätzliche Absorption überdeckt das Ausbleichen des Grundzustands (GSB²) und eventuell vorhandene Beiträge stimulierter Emission. Zu späten Zeiten findet man einen Offset, der genau dem stationären Differenzspektrum zwischen *C*- und *Z*-Form entspricht und somit das neu gebildete *C*-Isomer beschreibt.

Die zeit- und wellenlängenabhängigen Daten der Ringschlussreaktion wurden mittels eines Globalfits multiexponentiell mit vier Zeitkonstanten und einem zusätzlichen Offset angepasst. Hierbei ergeben sich die Zerfallszeiten 0,3 ps, 4 ps, 30 ps und 130 ps. Die zugehörigen Amplitudenspektren (DAS³) sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Für die kürzeste Zeitkonstante (0,3 ps) findet man ein Spektrum mit einem Maximum bei etwa 500 nm. Die große Amplitude und die spektrale Charakteristik lässt diesem Signal den Zerfall des ersten elektronisch angeregten Zustands zuordnen. Dieser schnelle Prozess erzeugt Moleküle in einem hoch schwingungsangeregten Grundzustand. Folglich zeigt der nachfolgende Prozess eine sigmoidale Signatur, die

¹ excited state absorption

² ground state bleach

³ decay associated spectra

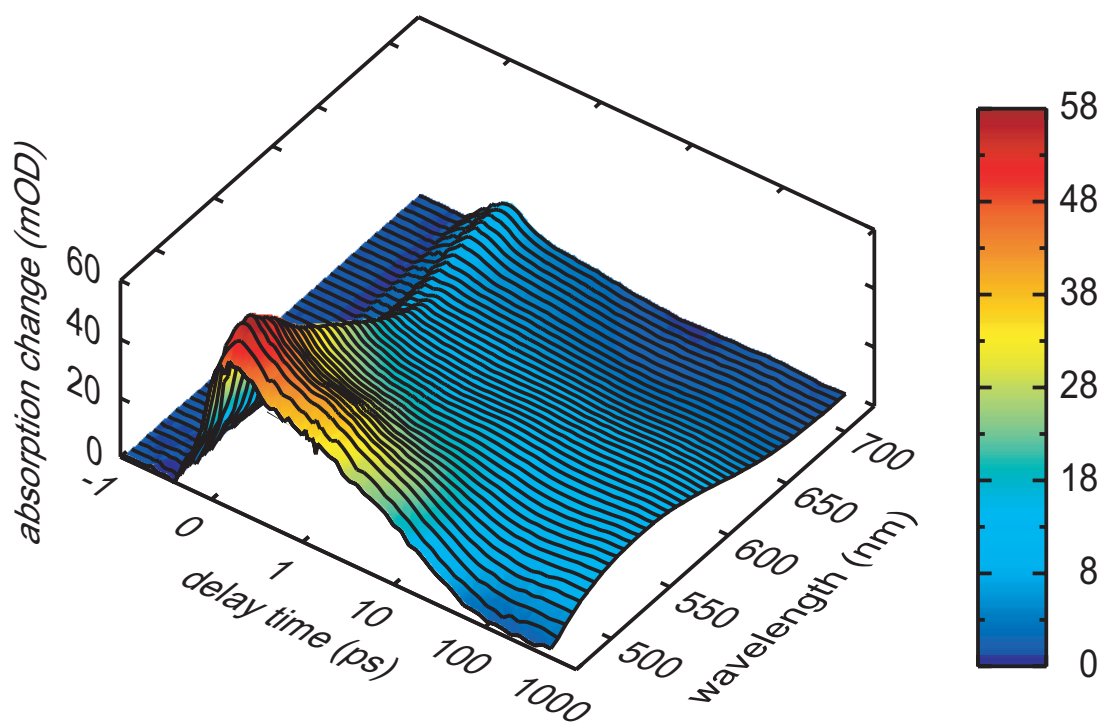


Abbildung 4.2: Überblick über die transienten Absorptionsänderungen während der Ringschlussreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan, angeregt bei 400 nm. Die Absorptionsänderung ist in Abhängigkeit von der Abtastwellenlänge und der Verzögerungszeit abgebildet. Die Zeit zwischen Anrege- und Abfrageimpuls ist linear bis zu einer Verzögerungszeit von 1 ps und danach logarithmisch aufgetragen.

typisch für das Kühlen von schwingungsangeregten Molekülen im Grundzustand ist. Diese spektrale Signatur wird mit einer kleinen Amplitude durch die gebildeten Produktmoleküle (*C*-Form) und mit einer größeren Amplitude durch heiße Eduktmoleküle hervorgerufen. Das Maximum bei 700 nm und das Minimum bei 580 nm wird durch Produktmoleküle verursacht. Die nichtreagierten Moleküle rufen ein großes Maximum bei 480 nm hervor. Die Amplitudenverhältnisse spiegeln die Verhältnisse der Quanteneffizienzen wider (15% Produktmoleküle : 85% Eduktmoleküle). Die nichtexponentiellen Absorptionsdynamiken eines Kühlprozesses wurden in einem multiexponentiellen Fit durch die beiden Komponenten mit den Zeitkonstanten 4 ps und 30 ps beschrieben. Nach derzeitigem Stand der Untersuchungen könnte die Dynamik mit der Zeitkonstante von 4 ps auch von nichtzyklisierbaren Konformeren der *Z*-Form hervorgerufen werden. Abschnitt 4.3 befasst sich hierzu in DFT-Rechnungen ausführlich mit unterschiedlichen Konformeren der *Z*-Form, deren Struktur, Besetzung, Energie, Energiebarrieren und Razemisierungsraten. Mit der Zeitkonstante von 130 ps ist die Orientierungsrelaxation der Moleküle verbunden. Diese Zeitskala wird auch nach Rechnungen mit der Stokes-Einstein-Gleichung erwartet. Die zugehörige spektrale Signatur ist in etwa proportional zur Signatur des Offsetspektrums.

Der Beitrag der Orientierungsrelaxation wird bei Messungen zur Ringschlussreaktion, die mit magischem Winkel und verbesserter Zeitauflösung (Anregungswellenlänge 480 nm) aufgenommen wurden (siehe Abbildung 4.5), nicht beobachtet. Hier wird eine zusätzliche Dynamik

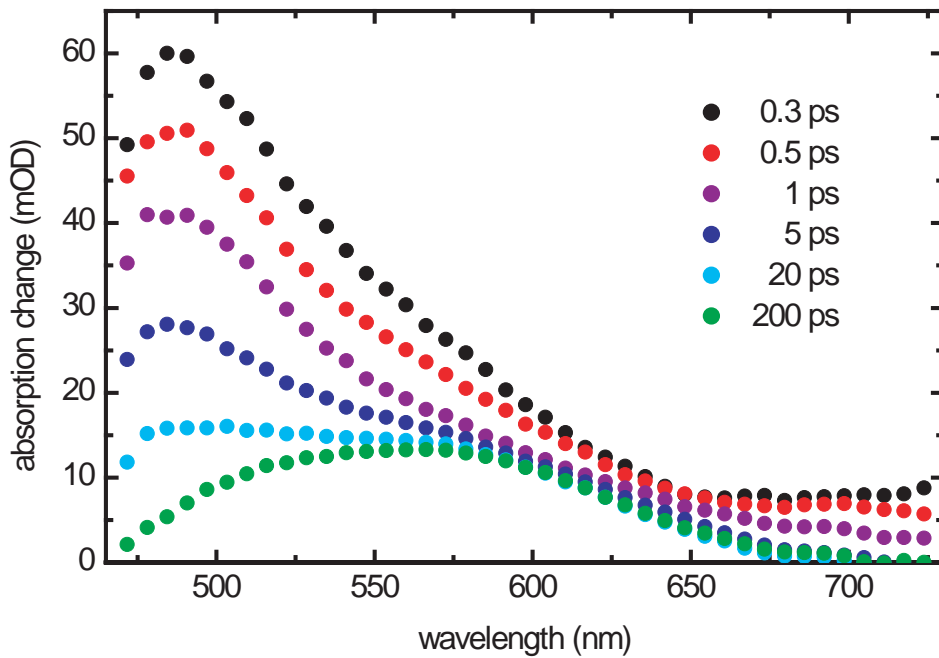


Abbildung 4.3: Transiente Spektren der Ringschlussreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan, dargestellt für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Anrege- (400 nm) und Abfrageimpuls (siehe Legende).

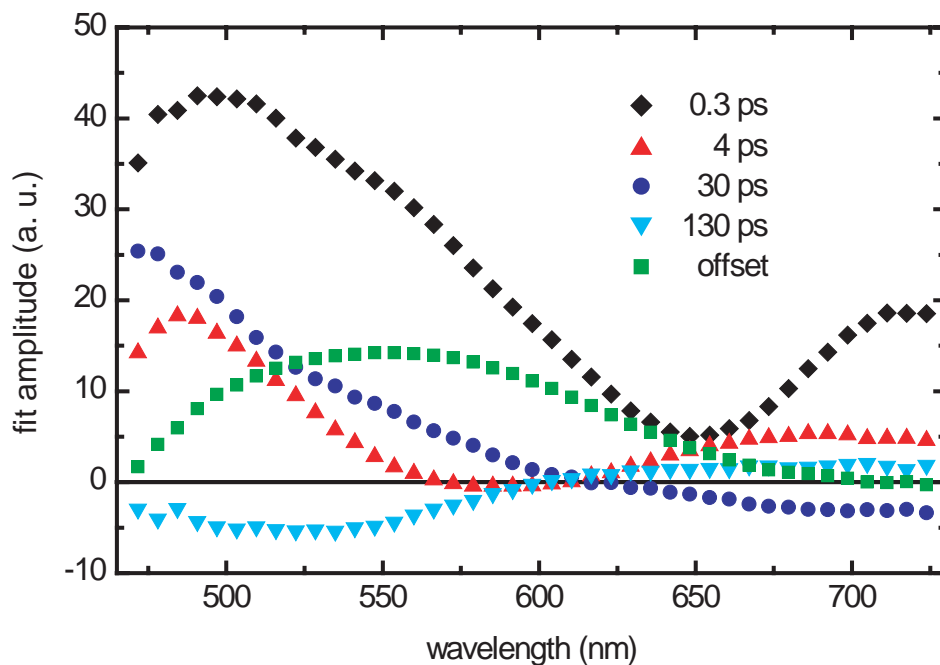


Abbildung 4.4: Amplitudenspektren und zugehörige Zerfallszeiten (siehe Legende) der Ringschlussreaktion des trifluorierten Indolyfulgids, extrahiert mittels eines globalen Fits.

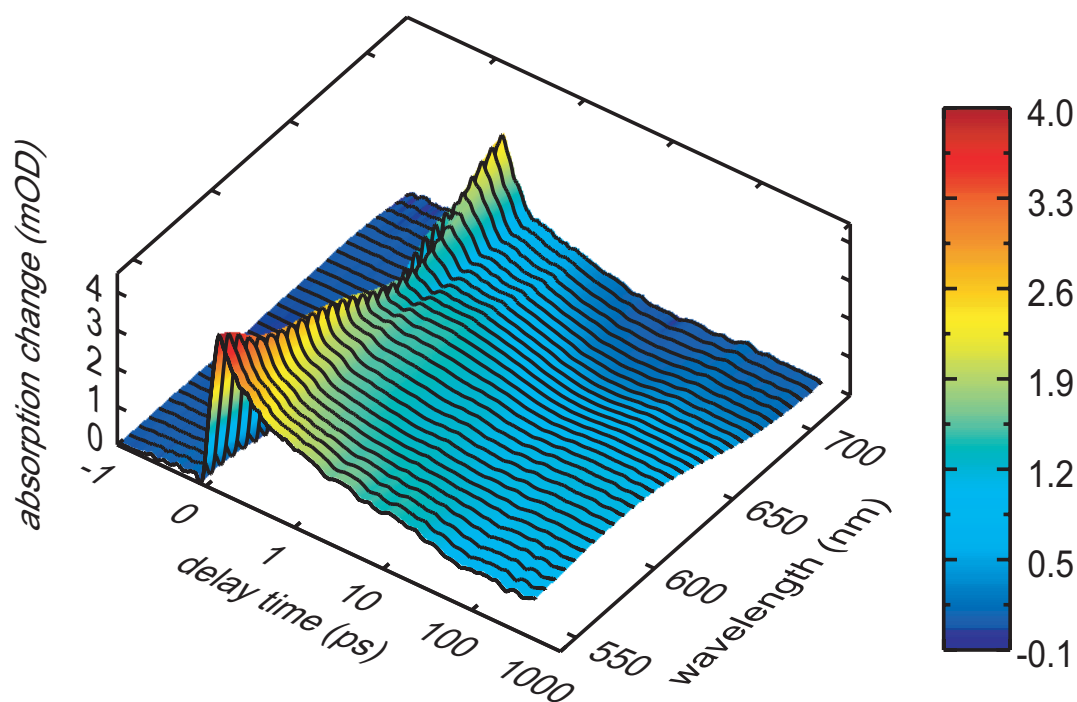


Abbildung 4.5: Überblick über die transienten Absorptionsänderungen während der Ringschlussreaktion des trifluorierten Indolylfulgids in 1,4-Dioxan, angeregt bei 480 nm. Die Absorptionsänderung ist in Abhängigkeit von der Abtastwellenlänge und der Verzögerungszeit abgebildet. Die Zeit zwischen Anrege- und Abfrageimpuls ist linear bis zu einer Verzögerungszeit von 1 ps und danach logarithmisch aufgetragen.

im Bereich von 50 fs sichtbar. Diese ist besonders gut in Abbildung 4.6 bei einer Nachweiswellenlänge von 566 nm erkennbar. Dort sieht man, dass das transiente Absorptionssignal nicht wie erwartet am Nullpunkt, sondern erst verzögert nach etwa 50 fs ansteigt. Diese Verzögerung kann einer Bewegung auf der S_1 -Potentialfläche vom Franck-Condon Bereich weg in einen Bereich mit höherer ESA zugeordnet werden. In zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen beobachtet man direkt nach der Anregung in den S_1 eine hohe Intensität der Fluoreszenz, die mit dieser Zeitkonstante abnimmt. Daraus schließt man, dass der Franck-Condon Bereich stark an den S_0 und schwach an höher angeregte Zustände koppelt, wohingegen sich beim relaxierten S_1 ein gegenteiliges Bild ergibt. Ein äquivalentes Verhalten wurde bei einem ähnlichen Indolylfulgimid [Hei07, Dra08] beobachtet.

Die transienten Messungen zeigen außer den oben genannten Unterschieden, die auf unterschiedliche experimentelle Bedingungen (Zeitauflösung und Polarisation) zurückzuführen sind, keinen Unterschied in der Dynamik der Ringschlussreaktion bei Anregung mit verschiedenen Wellenlängen (400, und 480 nm). Auch eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel konnte nicht gefunden werden. Hierfür wurde die Dynamik der Ringschlussreaktion bei Anregung mit 400 nm zusätzlich in den Lösungsmitteln Cyclohexan und Acetonitril untersucht. Dabei wurden äquivalente Amplitudenspektren bestimmt. Somit können die gemessenen Absorptionsdynamiken den bereits am Beispiel des Fulgids in 1,4-Dioxan beschriebenen Prozessen zugeordnet werden. Die Reaktionszeit des photochromen Ringschlusses beträgt in Cyclohexan 0,4 ps und in Acetonitril und 1,4-Dioxan 0,3 ps.

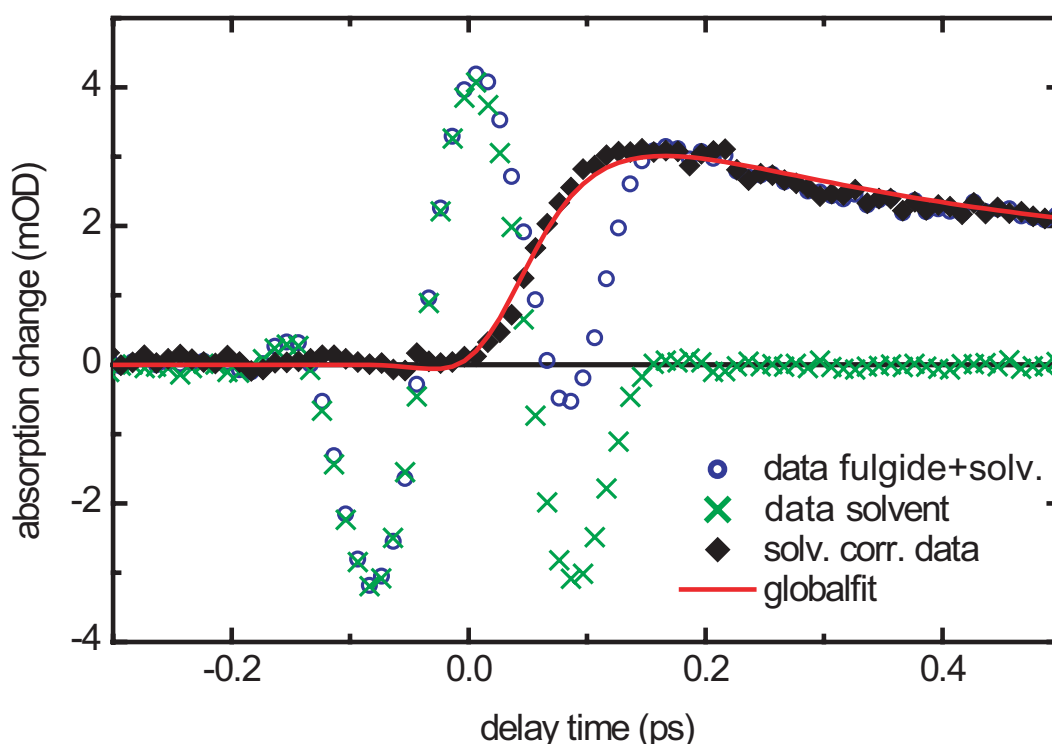


Abbildung 4.6: Verzögerter Anstieg des transienten Absorptionssignals um etwa 50 fs, dargestellt bei der Abtastwellenlänge 566 nm bei Anregung mit 480 nm. Blaue Kreise: trifluoriertes Indolyfulgid in 1,4-Dioxan. Grüne Kreuze: Reines Lösungsmittel 1,4-Dioxan. Schwarze Rauten: Lösungsmittelkorrigierte Messdaten. Rote Linie: Globaler Fit an die lösungsmittelkorrigierten Messdaten.

4.3 DFT-Rechnungen zu verschiedenen Konformeren der Z-Form

In diesem Abschnitt soll näher auf mögliche Konformere der *Z*-Form eingegangen werden, die durch Drehung um die Einfachbindung zwischen Indolyling und Trifluormethylgruppe entstehen. Hierfür wurden DFT⁴-Rechnungen der *Z*-Form im Vakuum mit dem Funktional B3LYP [Bec93b, Bec93a] und dem Basissatz 6-31G* in Gaussian98 [Fri98] durchgeführt.

In Rechnungen wurden vier verschiedene Konformationen *M-Z α* , *P-Z α* , *M-Z β* und *P-Z β* des trifluorierten Indolyfulgids mit minimaler Energie gefunden. Ihre geometrieoptimierten Strukturen sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Hier wird die in Abschnitt 2.4.4 eingeführte Nomenklatur verwendet. Bei *M-Z α* und *M-Z β* handelt es sich um Formen bei denen das Hexatrienmotiv eine Linksschraube beschreibt. *P-Z α* und *P-Z β* hingegen sind rechtshelikale Formen. *M-Z α* und *P-Z α* sind spiegelsymmetrisch und somit ein Enantiomerenpaar. Bei *M-Z α* und *P-Z α* ist die Trifluormethylgruppe in der Nähe des Indolylrings, und die Isopropylidengruppe ist zu einer Methylgruppe benachbart. Bei dem anderen Enantiomerenpaar *M-Z β* und *P-Z β* zeigt sich ein komplementäres Bild. Die Isopropylidengruppe befindet sich in der Nähe des Indolylrings und die Trifluormethylgruppe kommt neben der Methylgruppe zu liegen.

⁴ Dichtefunktionaltheorie

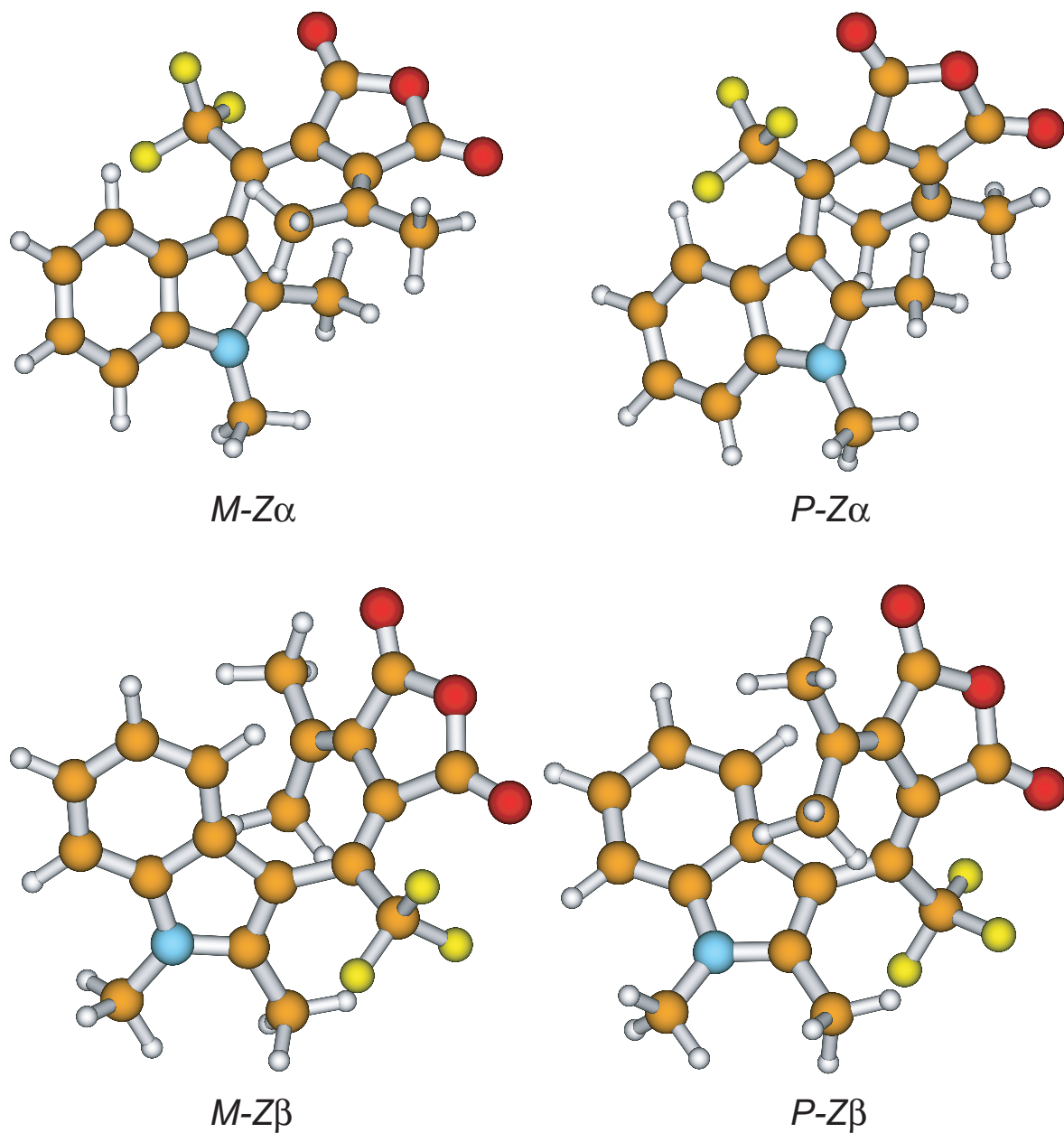


Abbildung 4.7: Strukturen der vier Konformationen der *Z*-Form des trifluorierten Indolylfulgids mit minimaler Energie. Linke Seite: linkshelikale Formen; rechte Seite: rechtshelikale Formen; oben: cyclisierbare Enantiomere, unten: nichtcyclisierbare Enantiomere.

4 Die Ringschlussreaktion

Die charakteristischen Daten der zwei Enantiomerenpaare sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C6 (Nomenklatur siehe Abbildung 4.8) zwischen denen bei der Ringschlussreaktion eine Einfachbindung ausgebildet wird, beträgt bei den Konformationen $M-Z\alpha$ und $P-Z\alpha$ 3,6 Å, wohingegen er bei $M-Z\beta$ und $P-Z\beta$ auf 4,3 Å anwächst. Auch der Winkel zwischen dem Indolyling und dem Anhydridring, der hier durch den Diederwinkel C1-C2-C4-C5 parametrisiert wird, steigt von $\pm 49^\circ$ bei $M-Z\alpha$ und $P-Z\alpha$ auf $\pm 105^\circ$ bei $M-Z\beta$ und $P-Z\beta$. Daraus schließt man, dass für die beiden Konformationen $M-Z\beta$ und $P-Z\beta$ eine Ringschlussreaktion wesentlich schwerer oder überhaupt nicht möglich ist.

	$M-Z\alpha$	$P-Z\alpha$	$M-Z\beta$	$P-Z\beta$
Abstand C1-C6 (Å)	3,6	3,6	4,3	4,3
Diederwinkel C1-C2-C4-C5 ($^\circ$)	-49	49	105	-105
Diederwinkel ϕ ($^\circ$)	-57	57	123	-123
Elektronische Energiedifferenz $\Delta\epsilon_0$ (cm^{-1})	63	63	0	0
Population P bei 300 K (%)	21	21	29	29

Tabelle 4.2: Charakteristische Daten der zwei Enantiomerenpaare $M-Z\alpha$, $P-Z\alpha$, $M-Z\beta$ und $P-Z\beta$ des trifluorierten Indolyfulgids.

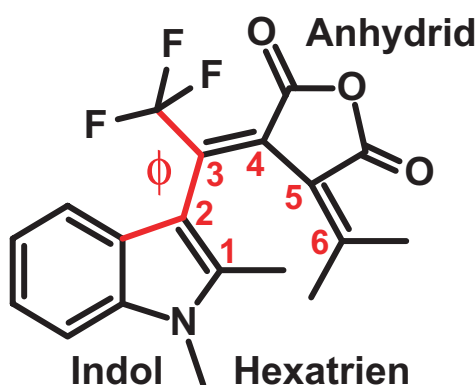


Abbildung 4.8: Schematische Struktur der Z -Form des trifluorierten Indolyfulgids. Die Kohlenstoffatome im Hexatrienmotiv, dem reaktiven Molekülteil, sind nummeriert. Der in den Rechnungen festgehaltene Diederwinkel ϕ ist rot eingezeichnet.

$M-Z\beta$ und $P-Z\beta$ sind zwar die energetisch günstigsten Formen. Die Energie von $M-Z\alpha$ und $P-Z\alpha$ liegt jedoch mit $\Delta\epsilon_0 = 63 \text{ cm}^{-1}$ nur wenig darüber. Aus der Differenz der elektronischen Energien $\Delta\epsilon_0$ kann man mit einer Boltzmannverteilung

$$\frac{P_{M/P-Z\alpha}}{P_{M/P-Z\beta}} = \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_0}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

die Besetzung P der einzelnen Konformationen berechnen. Bei einer Temperatur von 300 K befinden sich somit jeweils 21% der Moleküle in $M-Z\alpha$ und $P-Z\alpha$ und jeweils 29% in den Konformationen $M-Z\beta$ und $P-Z\beta$. Die Quanteneffizienz der Ringschlussreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan beträgt 15% (siehe Abschnitt 4.1). Da sich etwa 58% der Moleküle in einem nichtzyklisierbaren Konformer der Z -Form befinden, führen also effektiv 35% der zyklisierbaren Moleküle nach Anregung die Ringschlussreaktion durch.

Um etwas über die Potentialfläche des Grundzustandes zu lernen und um Aussagen über Übergänge zwischen den vier Konformationen mit niedrigster Energie zu erhalten, wurden zwei Rechenserien durchgeführt. Die eine verwendete als Startgeometrie das linkshelikale Konformer $M-Z\alpha$. Nun wurde der Diederwinkel ϕ , der in Abbildung 4.8 rot markiert ist, jeweils um 15° verkleinert und die Geometrie bei dort festgehaltenem Diederwinkel optimiert. An kritischen Stellen wurden kleinere Schritte bei der Variation des Diederwinkels gewählt. Die so erhaltenen elektronischen Energien $\Delta\epsilon_0$ sind in Abbildung 4.9 (oben) in Abhängigkeit des Diederwinkels als rote Kreise eingetragen. Dabei wurden die Energien auf die Energie von $P-Z\beta$ referenziert.

Startet man in der Konformation $M-Z\alpha$ und verkleinert den Diederwinkel, so steigt die Energie zunächst an und fällt dann wiederum ab. Man gelangt über eine Barriere von 7160 cm^{-1} in die Form $M-Z\beta$. Dieser Übergang entspricht einer Diastereomerisierung. Erniedrigt man den Diederwinkel weiter, so diastereomerisiert das Molekül über die kleinste Barriere von 3140 cm^{-1} in die Form $P-Z\alpha$. Verkleinert man den Winkel nun immer weiter, so steigt die Energie stark an, da die Isopropylidengruppe zunächst durch die Methylgruppe sterisch gehindert wird. Erst bei einem Diederwinkel von unter -55° und einer Energiebarriere von 10280 cm^{-1} passiert die Isopropylidengruppe die Methylgruppe und das Molekül enantiomerisiert in die Form $M-Z\alpha$. Aus dieser Rechenserie wird ersichtlich, dass bei einer Startgeometrie $M-Z\alpha$ und sukzessive Verkleinerung des Diederwinkel ausschließlich die Formen $M-Z\beta$ und $P-Z\alpha$ hervorgehen können. $P-Z\beta$ ist auf diese Weise nicht zugänglich. Des Weiteren ist es nicht nötig die höchste Barriere zu überwinden, da hierdurch keine neuen Formen gebildet werden.

Die zweite Serie, die als Startgeometrie das rechtshelikale Konformer $P-Z\beta$ verwendet und bei der der Diederwinkel sukzessive vergrößert wurde, liefert identische Energien für spiegelsymmetrische Diederwinkel. Diese sind in Abbildung 4.9 (unten) als schwarze Kreuze dargestellt. In dieser Serie ist die Form $M-Z\beta$ nicht zugänglich. Somit erhält man in beiden Serien die gleichen drei Energiebarrieren von 3140 , 7160 und 10280 cm^{-1} . Um alle vier Konformationen mit niedrigster Energie zu erhalten, müssen lediglich die beiden niedrigeren Energiebarrieren überwunden werden, wenn das Molekül um die Einfachbindung zwischen Indolytring und Trifluormethylgruppe rotiert.

Nun ist es interessant zu wissen, mit welchen Raten diese Barrieren überwunden werden können. Dies ist mit Hilfe der Eyring-Theorie möglich, die im Folgenden kurz vorgestellt wird. Die Eyring-Theorie [Eyr35] oder auch Theorie des Übergangszustandes (TST⁵) genannt, ist eine molekulare Reaktionstheorie. Sie wurde unter Berücksichtigung molekularer Größen, der Zustandssummen, abgeleitet und beschreibt die absolute Reaktionsrate k einer chemischen Reaktion nach der Eyring-Gleichung

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}} \quad (4.2)$$

Hierbei bezeichnet k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, h das Planck'sche Wirkungsquantum, $\Delta^\ddagger G^\circ$ die Gibbs-Aktivierungsenergie und R die Gaskonstante [Och00, McN97, Wik]. Es wird angenommen, dass die Edukte von den Produkten durch eine Aktivierungsbarriere getrennt sind. Die Reaktion der Edukte verläuft über den Übergangszustand, den Punkt höchster potentieller Energie, zu den Produkten.

⁵ transition state theory

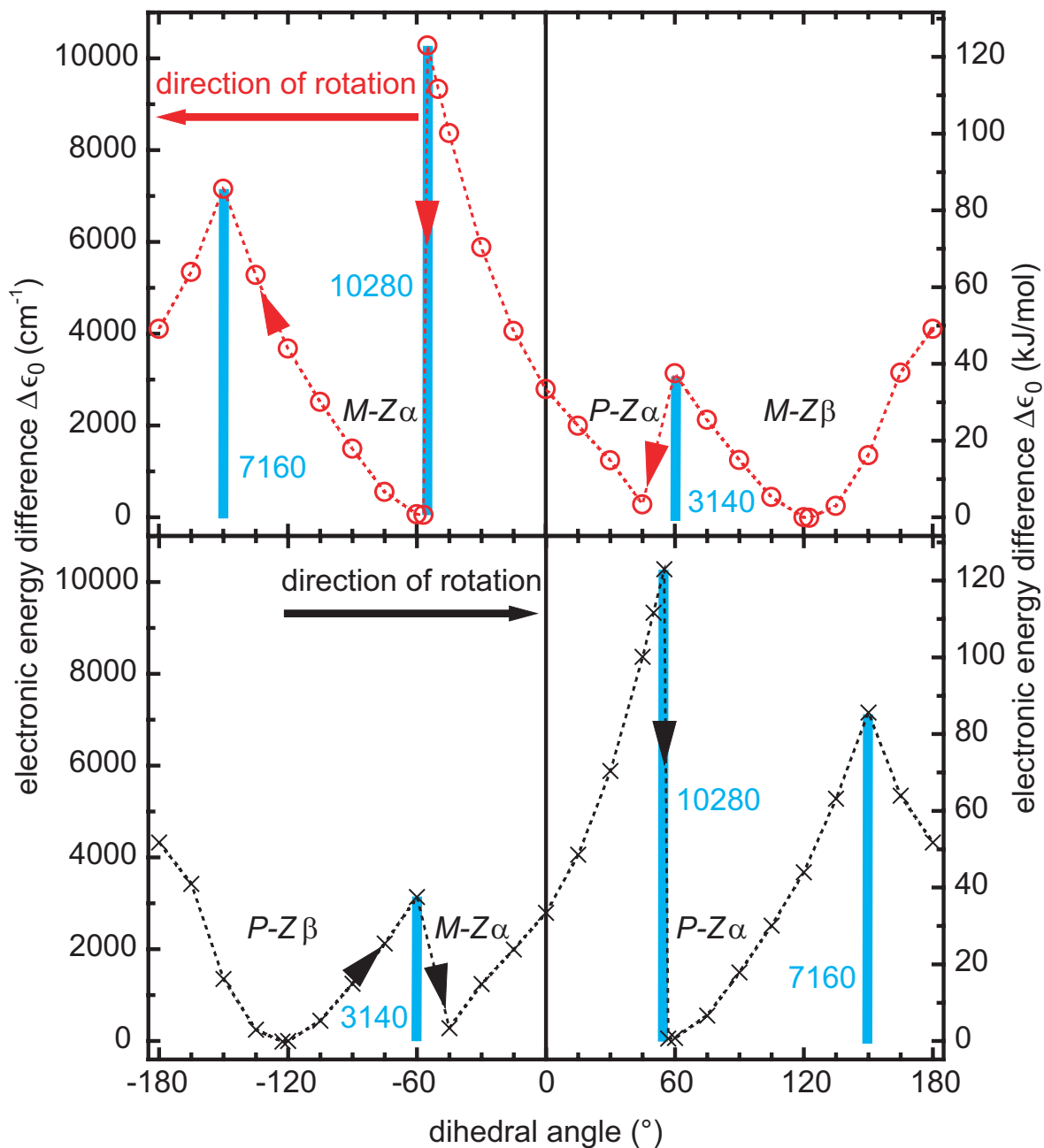


Abbildung 4.9: Mit DFT berechnete gesamte elektronische Energie $\Delta\epsilon_0$ des S_0 der Z-Form des trifluorierten Indolylfulgids in Abhängigkeit vom Diederwinkel zwischen Indolylgruppe über die Einfachbindung zur Trifluormethylgruppe (rot in Abbildung 4.8 eingezeichnet). Es wurde auf die niedrigste Energie $P-Z\beta$ referenziert. Für die in rot dargestellten Energien (oben) wurde als Startgeometrie $M-Z\alpha$ gewählt. Hier beschreibt das Hexatrienmotiv eine Linksschraube. Der Diederwinkel wurde sukzessive um 15° erniedrigt und die Geometrie nachoptimiert. Bei den in schwarz gezeigten Energien (unten) wurde die Startgeometrie $P-Z\beta$ verwendet. Somit beschreibt das Hexatrienmotiv eine Rechtsschraube. Die Energiebarrieren, die überwunden werden müssen, um in eine neue Konformation zu gelangen, sind blau eingezeichnet. Die Zahlen stellen die zugehörige Barrierenhöhe in Wellenzahlen dar.

Die Gibbs-Aktivierungsenergie kann in quantenchemischen Rechnungen berechnet werden

$$\Delta^\ddagger G^\circ = (\epsilon_{0,\max} + G_{\text{corr},\max}) - (\epsilon_{0,\min} + G_{\text{corr},\min}) \approx \Delta\epsilon_0 \quad , \quad (4.3)$$

mit ϵ_0 der gesamten elektronischen Energie bei 0 K und G_{corr} der thermischen Korrektur der Gibbs-Energie unter Standardbedingungen (SATP⁶) von 298,150 K und 1013 hPa. Der Index min bezeichnet die niederenergetischste Form *P-Zβ* und max den Zustand mit der jeweils höchsten Energie.

Die gesamte elektronische Energie für unterschiedliche Diederwinkel erhält man aus einer Geometrieoptimierung unter festgehaltenem Diederwinkel (siehe Abbildung 4.9). Um die thermische Korrektur der Gibbs-Energie zu berechnen, muss eine Normalmodenanalyse durchgeführt werden. Dies wurde beispielhaft für die beiden Diastereomere *M-Zα* und *P-Zβ* und zwei energetisch eher ungünstige Formen bei Diederwinkeln von 45° und 50° durchgeführt. Hier zeigt sich, dass die thermische Korrektur der Gibbs-Energie für alle vier Winkel einen ähnlichen Wert liefert. Deshalb wird angenommen, dass dies auch für alle anderen Diederwinkel gilt. Die Unterschiede waren maximal 450 cm⁻¹ und werden deshalb bei der Abschätzung der Razemisierungsraten vernachlässigt.

Somit erhält man für die kleinste der Barrieren mit 3140 cm⁻¹ bei der Standardtemperatur 298,150 K eine Übergangsrate von $1,6 \cdot 10^6$ 1/s was einer Übergangszeit von 600 ns entspricht. Die mittlere Barriere mit 7160 cm⁻¹ wird mit einer Rate von $6,2 \cdot 10^{-3}$ 1/s überwunden (160 s), während man der höchsten Barriere mit 10280 cm⁻¹ eine Übergangsrate von $1,8 \cdot 10^{-9}$ 1/s zuordnen kann (17 Jahre). Wie gerade erläutert, ist es nicht nötig, die höchste Energiebarriere zu überwinden, um alle vier Konformationen mit niedrigster Energie zu erhalten. Deshalb razemisiert das trifluorierte Indolyfulgid mit einer Zeitkonstante von 160 s. Diese Barrieren zwischen den Konformeren der *Z*-Form können also thermisch leicht überwunden werden. Es kann somit angenommen werden, dass die *Z*-Form Probe zum Zeitpunkt der Messung als Razemat vorlag. Des Weiteren ändert sich die Probe während der zeitaufgelösten Messung im Subnanosekundenbereich nicht. Die Moleküle erscheinen daher auf dieser Zeitskala in den zyklisierbaren beziehungsweise nichtzyklisierbaren Konformeren eingefroren.

Im Vergleich dazu ist die Barriere zwischen der *Z*-Form und der *C*-Form im *S*₀ mit etwa 12500 cm⁻¹ [Nen] sehr hoch. Für diese Barriere beträgt die Übergangszeit viele Jahre. Damit wurde der experimentelle Befund, dass das trifluorierte Indolyfulgid thermisch stabil ist, auch in den Rechnungen gefunden.

4.4 Diskussion der Ringschlussreaktion

Aus den Ergebnissen dieses Kapitels lässt sich folgendes Reaktionsschema (siehe Abbildung 4.10) für die Ringschlussreaktion aufstellen, das alle hier vorgestellten spektralen und zeitlichen Signaturen aus den transienten Absorptionsmessungen konsistent erklärt. Auch die hier nicht näher dargestellten zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen [Hei] und transienten Absorptionsmessungen im infraroten Spektralbereich [Kol] fügen sich sehr gut in dieses Bild. Dieses Modell erklärt auch das Verhalten aller bisher am Lehrstuhl untersuchten Fulgide und

⁶ Standard Ambient Temperature and Pressure

4 Die Ringschlussreaktion

Fulgimide, die alle eine ultrakurze Ringschlussreaktionszeit von etwa 0,3 ps aufweisen. Die Quanteneffizienz ist abhängig von der Substitution des Moleküls und vom Lösungsmittel in dem die Photoreaktion gemessen wird. In diesem Abschnitt werden die Zahlenwerte für das trifluorierte Indolylfulgid gelöst in 1,4-Dioxan vorgestellt.

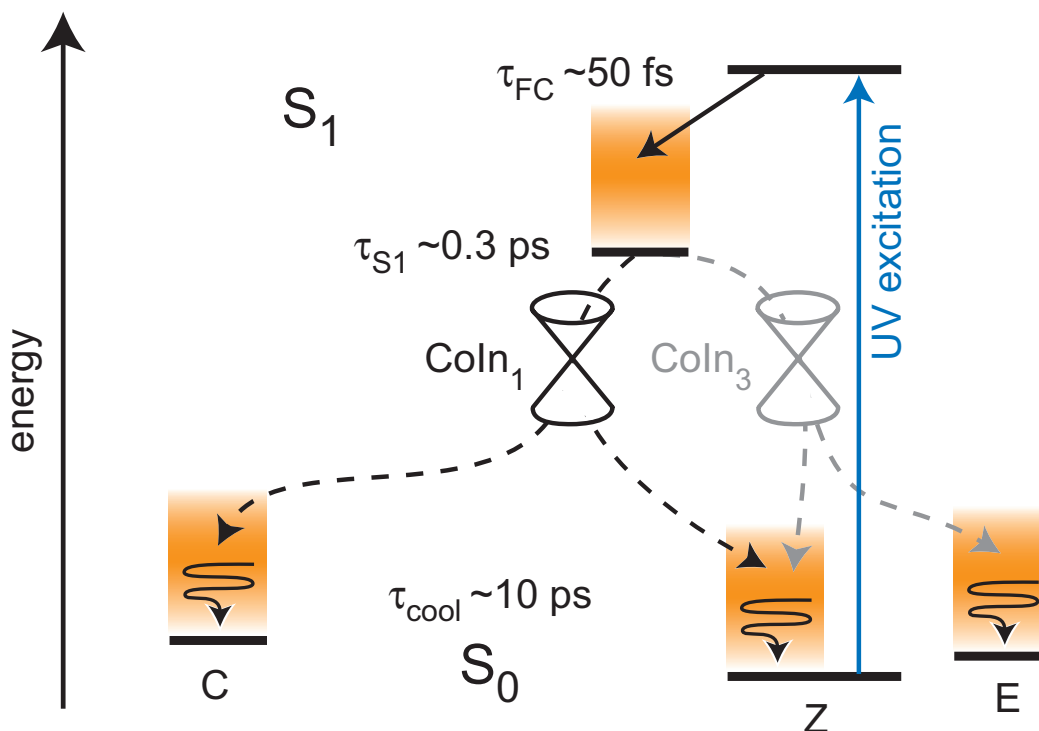


Abbildung 4.10: Reaktionsschema der Ringschlussreaktion für zyklisierbare Konformere der *Z*-Form. Moleküle werden aus dem Grundzustand der *Z*-Form in den Franck-Condon Bereich des S_1 -Zustands angeregt. Dann findet eine Bewegung auf der Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands mit einer Zeitkonstante von 50 fs statt. Der S_1 -Zustand wird über konische Durchschneidungen (*CoIn*) mit einer Zeitkonstanten von 0,3 ps verlassen und die elektronischen Grundzustände der *Z*-Form und *C*-Form sowie mit sehr geringer Ausbeute auch der *E*-Form gebildet. Abschließend kühlen die schwingungsangeregten Moleküle auf eine Zeitskala von etwa 10 ps im S_0 -Zustand von Produkt und Edukt. Weitere Details siehe Text.

Offene *Z*-Form Moleküle werden durch den UV-Anregungslichtimpuls in den Franck-Condon Bereich des elektronisch angeregten S_1 -Zustands angeregt. Anschließend bewegen sie sich auf der S_1 -Potentialfläche auf einer Zeitskala von etwa 50 fs auf ein Minimum (relaxierter S_1 -Zustand) zu. Auf derselben Zeitskala können auch Wechselwirkungen mit der ersten Lösungsmittelschale und intramolekulare Schwingungsumverteilung (IVR⁷) stattfinden [Els91, Ham97]. Aus dem relaxierten S_1 -Zustand wird mit einer Zeitkonstante von 0,3 ps der elektronische Grundzustand populiert. Dabei erreichen 84% der ursprünglich angeregten Moleküle den schwingungsangeregten Edukt-Grundzustand und 15% reagieren in einen vibronisch angeregten Grundzustand der *C*-Form. Etwa 1% der angeregten Moleküle reagieren in die *E*-Form, die im Folgenden vernachlässigt wird. Anschließend kühlen [Hor95, Rey96, Kov97, Kov00] die

⁷ intramolecular vibrational redistribution

schwingungsangeregten Moleküle in den Grundzustandsformen auf einer Zeitskala von etwa 10 ps (exponentielle Anpassung der Daten liefert die Komponenten mit den Zeitkonstanten 4 ps und 30 ps).

In quantenchemischen Rechnungen (siehe Abschnitt 4.3) wurden vier Konformere der *Z*-Form mit minimaler Energie gefunden. Es werden nur *Z*-Form Moleküle zyklisieren, die sich zum Zeitpunkt der Anregung in einer dafür günstigen Konformation strukturell in der Nähe der zwei Konformere *M-Z α* und *P-Z α* befinden. Diese folgen dem Reaktionsweg zu den beiden bekannten Enantiomeren der *C*-Form [Fer03, Yok95c], die unterschiedliche Helizität der Methyl- und Isopropylidengruppen im Cyclohexadienmotiv aufweisen. Das in Abbildung 4.10 dargestellte Reaktionsschema der Ringschlussreaktion gilt ausschließlich für zyklisierbare Konformere. Die nichtzyklisierbaren Konformere mit Strukturen in der Nähe der zwei Konformere *M-Z β* und *P-Z β* könnten auch transiente Absorptionsdynamiken im Bereich einiger Pikosekunden hervorrufen und dadurch mitverantwortlich für die multi-exponentiellen Absorptionsänderungen in diesem Zeitbereich sein.

Die Ringschlussreaktion zeigt im untersuchten Bereich kein temperaturabhängiges Verhalten. Somit handelt es sich hierbei nicht um einen thermisch aktivierten Prozess. Bei Variation des umgebenden Lösungsmittels wird lediglich die Effizienz der Reaktion, nicht aber ihre Dynamik geändert. Die Quanteneffizienz steigt von 10% in polarem Acetonitril (Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 35,94$) auf 18% in unpolarem Cyclohexan ($\epsilon = 2,02$) an. Des Weiteren treten bei der Ringschlussreaktion keine langlebigen Intermediate auf. Es handelt sich also um eine ultraschnelle, direkte Reaktion auf der Subpikosekunden-Zeitskala.

Da die Ringschlussreaktion mit 0,3 ps sehr schnell geschieht und keine Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet wurde, die auf ein thermisch aktiviertes Verhalten hindeutet, wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um eine konzertierte Bewegung handelt. Dies legen auch theoretische Rechnungen nahe. In CASSCF⁸ Rechnungen [Nen07] wurde nach Anregung von *Z*-Form Molekülen ein flaches Potential im S_1 -Zustand ohne Barriere und mit einer direkt zugänglichen konischen Durchschneidung $CoIn_1$ gefunden. Die Energie fällt vom Franck-Condon Punkt über den relaxierten S_1 zur konischen Durchschneidung hin ab.

Über den genauen Reaktionsweg vom Franck-Condon Punkt zur konischen Durchschneidung $CoIn_1$ und die Geometrie der Potentialfläche des angeregten Zustands sind noch keine Details bekannt. Rechnungen an einem verwandten trifluorierten Pyrrolylfulgid ergaben Gradienten, die in zwei verschiedene Richtungen vom Franck-Condon Punkt wegführen [Nen]. Folgt man dem einen Gradienten, so verkleinern sich der Winkel zwischen der Indolylgruppe und dem Anhydridrest, sowie der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C6 kontinuierlich. Dieser Gradient führt direkt durch $CoIn_1$ und verzweigt sich dort in den Grundzustand von *C*- und *Z*-Form. Somit ist dies der Reaktionspfad der photochromen Ringschlussreaktion.

Der andere Gradient weist einen Weg zu einem relaxierten S_1 , bei dem sich der Winkel zwischen der Indolylgruppe und dem Anhydridrest und der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C6 vergrößert. Bisher ist nicht geklärt, ob $CoIn_1$ über diesen Gradienten zugänglich ist. Es wird vermutet, dass der zweite Gradient nicht zu $CoIn_1$, sondern zu einer weiteren konischen Durchschneidung $CoIn_3$ führt. Der vergrößerte Winkel und Abstand legen

⁸ Complete Active Space Self Consistent Field

4 Die Ringschlussreaktion

nahe, dass von dieser vorgeschlagenen $CoIn_3$ sowohl die offene Z -Form, als auch die photoisomerisierte E -Form zugänglich sind. Das Verzweigungsverhältnis in $CoIn_3$ muss stark von der Substitution des Fulgids abhängen, da besonders die Substituenten R_1 und R_2 (siehe Abbildung 2.2 in Abschnitt 2) großen Einfluss auf die Quanteneffizienz der photochromen E/Z -Isomerisierungsreaktion ausüben. Diese sinkt bei größeren Substituenten, da die Reaktion sterisch gehindert wird und liegt für das trifluorierte Indolylfulgid in Toluol bei ungefähr einem Prozent (siehe Anhang A).

Der elektronische Grundzustand der Z -Form zeigt einen ausgeprägten alternierenden Einfach-Doppelbindungscharakter im Hexatrienmotiv (nummerierte Kohlenstoffatome in Abbildung 4.8). Dieser schwächt sich auf dem Reaktionsweg über den Franck-Condon Punkt und die konische Durchschneidung $CoIn_1$ ab und die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen gleichen sich an [Nen07, Pug]. Im Grundzustand der C -Form haben sich die Bindungslängen umgekehrt. Die elektrozyklische Reaktion ist vollzogen.

Das Angleichen der Bindungslängen im angeregten Zustand verursacht eine getriebene gelenkte Bewegung in Richtung der planaren C -Form. Diesem Prozess können Schwingungen im Bereich niederfrequenter Torsionsmoden zugeordnet werden.

Eine Normalmodenanalyse (Gaussian98, B3LYP/6-31G*) ergibt für dieses 42-atomige Indolylfulgid $3N - 6$, also 120 Normalmoden. Diese wurde für die beiden Konformere $M-Z\alpha$ und $P-Z\beta$ (siehe Abbildung 4.7) durchgeführt. Die so erhaltenen Schwingungsspektren sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Die berechneten Infrarotspektren der beiden Konformere weisen nur marginale Unterschiede auf; sie sind fast identisch. Somit wird der Beitrag unterschiedlicher Konformere der Z -Form an der Ringschlussreaktion in einem zeitaufgelösten Absorptionsexperiment im infraroten Spektralbereich wohl mit heutigen Mitteln nicht detektierbar sein.

Als aktive Moden für die Ringschlussreaktion kommen von den berechneten nur niederfrequenten Moden unter 100 cm^{-1} in Frage. Diese Torsionsmoden liegen bei 21, 41, 51, 60, 71 und 78 cm^{-1} und repräsentieren allesamt Gerüstschwingungen, bei denen eine ringschlussähnliche Bewegung ausgeführt wird. Diese hier vorgeschlagenen aktiven Moden sind im Inset in Abbildung 4.11 mit roten Punkten markiert. Die gemessene Reaktionszeit von 0,3 ps entspricht einer viertel Periode einer 28 cm^{-1} -Mode, was wiederum auf den Frequenzbereich der Gerüstschwingungen hindeutet.

Die Ringschlussreaktion kann zusammenfassend als ultraschnelle, direkte Reaktion ohne langlebige Intermediate auf der Subpikosekunden-Zeitskala beschrieben werden. Eine Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich zwischen 12 °C und 60 °C wurde nicht beobachtet und auch bei Variation des umgebenden Lösungsmittels wird lediglich ihre Effizienz, nicht aber ihre Dynamik geändert. Die Quanteneffizienz der Ringschlussreaktion des trifluorierten Indolylfulgids beträgt in 1,4-Dioxan 15%. Da von der Z -Form verschiedene zyklisierbare und nicht zyklisierbare Konformere existieren und sich nur etwa 42% der Moleküle in einer zyklisierbaren Konformation befinden, führen also effektiv 35% der zyklisierbaren Moleküle nach Anregung eine Ringschlussreaktion durch. Als aktive Moden der Reaktion wurden niederfrequente Torsionsmoden identifiziert.

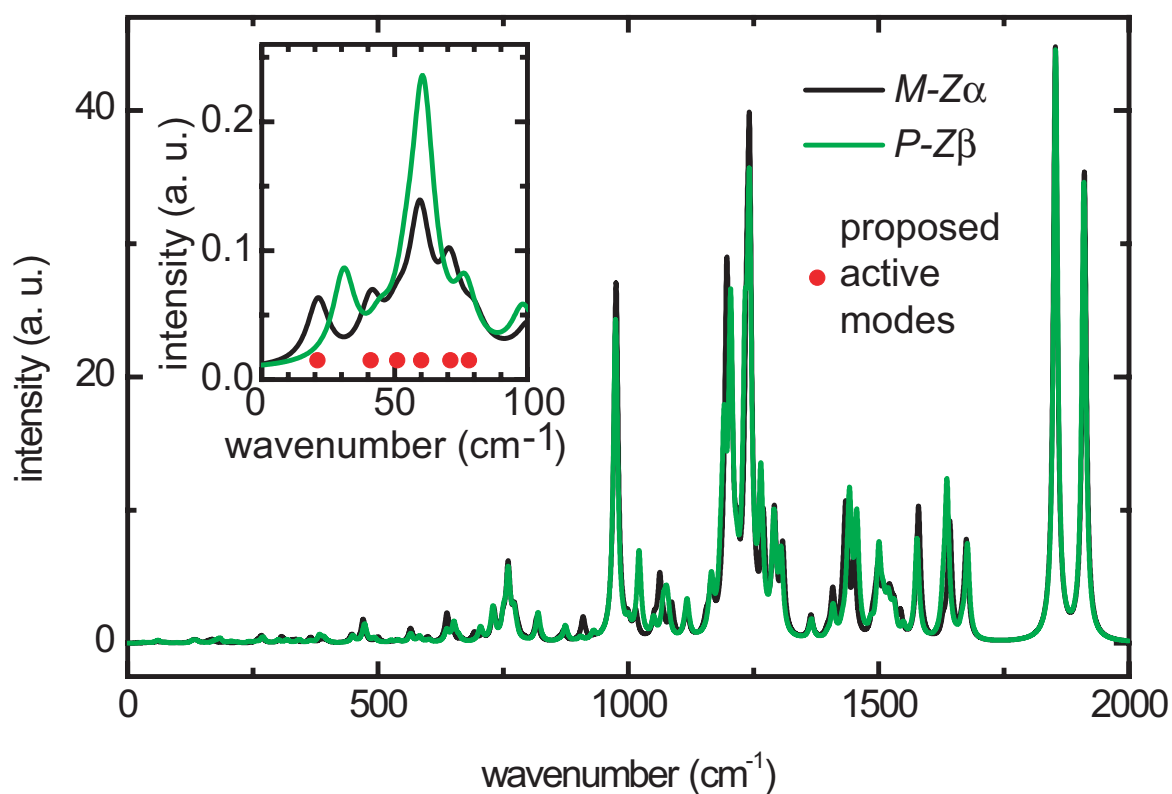


Abbildung 4.11: Berechnete Infrarotspektren der Konformere $M-Z\alpha$ (schwarz) und $P-Z\beta$ (grün) aus einer Normalmodenanalyse. Die Normalmoden sind mit einer Halbwertsbreite von 10 cm^{-1} gaußverbreitert dargestellt, potentiell aktive Moden der Ringöffnungsreaktion sind mit roten Punkten markiert.

5 Die Ringöffnungsreaktion

Im folgenden Kapitel wird die photochrome Ringöffnungsreaktion vorgestellt. Hierbei reagieren *C*-Form Moleküle unter Absorption von Licht in die *Z*-Form (siehe Abbildung 5.1). Zunächst werden die Ergebnisse der Quanteneffizienzmessung bei verschiedenen Temperaturen oder Anregungswellenlängen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln gezeigt. Anschließend wird ausführlich auf die Aufklärung der Dynamik mittels transientser Absorptionsspektroskopie eingegangen. Aus den erhaltenen Informationen werden Aussagen über die Form der Potentialfläche des angeregten Zustands auf dem Reaktionsweg der Ringöffnung getroffen, die abschließend diskutiert werden.

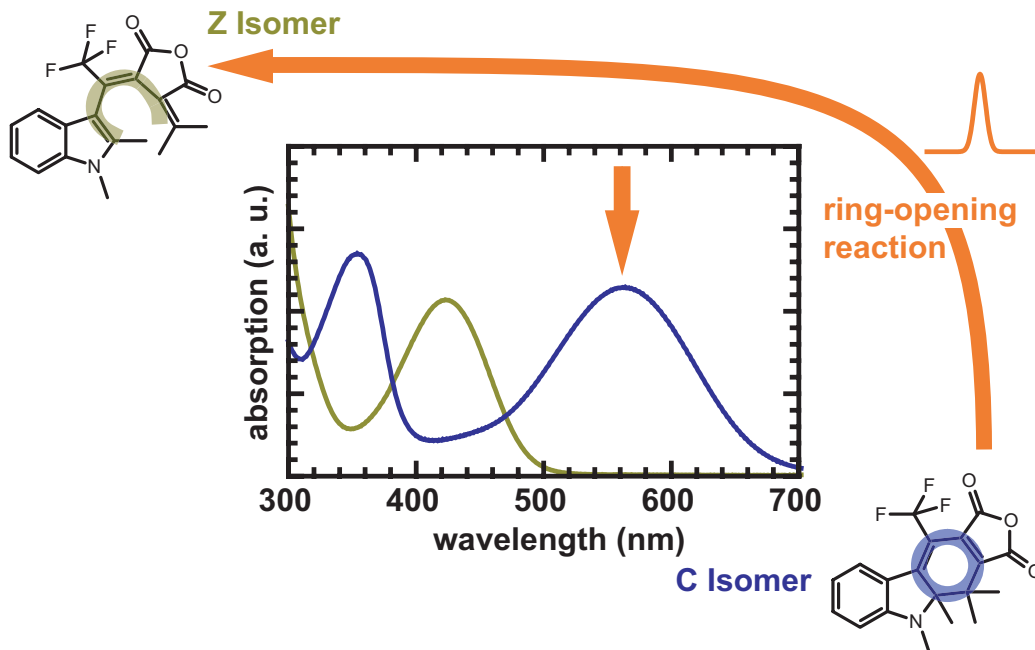


Abbildung 5.1: Schema der Ringöffnungsreaktion. *C*-Form Moleküle werden durch Licht im sichtbaren Spektralbereich angeregt und können in die *Z*-Form reagieren.

5.1 Bestimmung der Quanteneffizienz in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolylylfulgids in 1,4-Dioxan wurde, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, für verschiedene Temperaturen gemessen. Die dafür aufgenommenen Änderungen der optischen Dichte unter konstanter Belichtung bei 532 nm mit

der Zeit sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Hier ist erkennbar, dass die Absorptionsänderung der Probe mit steigender Temperatur stark zunimmt. Da während den Messungen alle anderen Parameter identisch sind, ist dies gleichbedeutend mit einem Anstieg der Quanteneffizienz mit der Temperatur. Eine genaue Analyse der Daten ergibt Quanteneffizienzen zwischen 3.1% bei 12 °C und 5.0% bei 60 °C (siehe Abbildung 5.3, eine Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 5.2 in Abschnitt 5.3). Diese Beobachtung deutet auf einen thermisch aktivierten Prozess während der photochemischen Ringöffnungsreaktion hin.

Zusätzliche Informationen über die Ringöffnungsreaktion können erhalten werden, wenn bei den Quanteneffizienzmessungen weitere Parameter variiert werden. Dies sind die Anregungswellenlänge, oder das verwendete Lösungsmittel. Außerdem sollte die Untersuchung der Reaktionsdynamik weitere Hinweise auf das Reaktionsmodell geben.

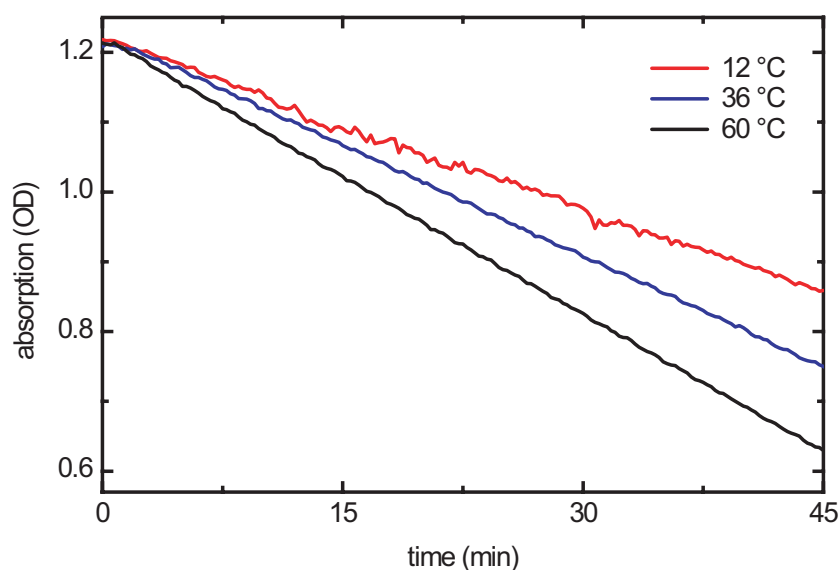


Abbildung 5.2: Absorption von identisch präparierten Fulgidproben in 1,4-Dioxan gemessen bei 620 nm abhängig von der Zeit unter konstanter Belichtung bei 532 nm, für 12 °C (rot), 36 °C (blau) und 60 °C (schwarz).

5.1.1 Einfluss der Anregungswellenlänge auf die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion

Messungen der Quanteneffizienz bei Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen zeigen, dass sich die Quanteneffizienz bei Raumtemperatur (300 K) von 2,5% bei 670 nm auf 3,4% bei 510 nm erhöht, siehe Abbildung 5.3. Demnach ist die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion sowohl von der zugeführten thermischen Energie, als auch von der optischen Anregungsenergie abhängig.

Eine detaillierte Auswertung der Daten nach dem in [Bru09c] beschriebenen Modell liefert eine Konversionseffizienz von 18% von optischer Überschussenergie in für die Ringöffnungsreaktion nutzbare Schwingungsenergie. Aus dieser geringen Konversionseffizienz schließt man, dass die für die Reaktion relevanten Moden nicht direkt durch den optischen Anregungsprozess

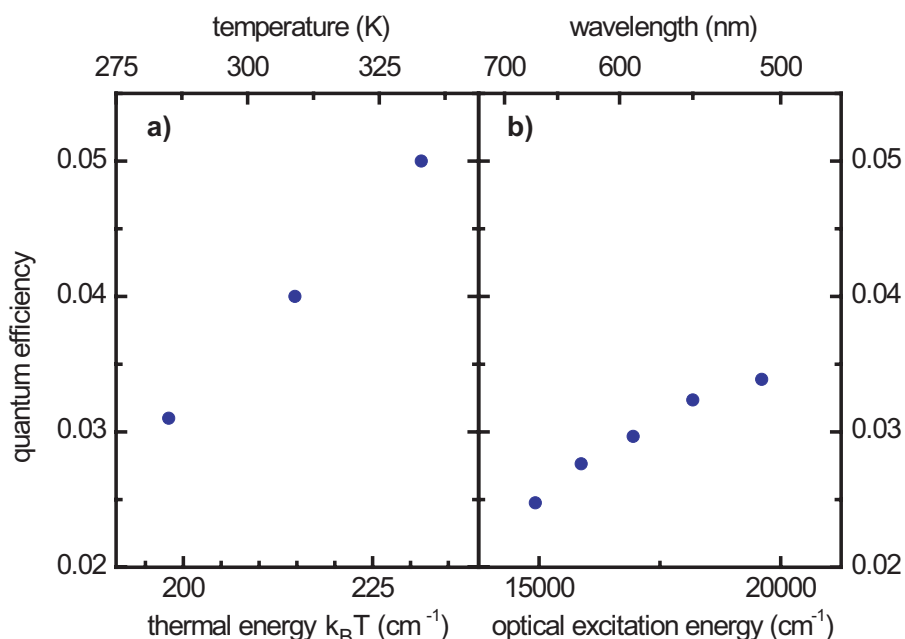


Abbildung 5.3: Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan als Funktion der Temperatur und Anregungswellenlänge. a) Die Quanteneffizienz bei Anregung mit 532 nm ist gegen die thermische Energie (Temperatur) dargestellt. b) Quanteneffizienz bei Raumtemperatur (300 K) in Abhängigkeit von der optischen Anregungsenergie (Wellenlänge). Sowohl bei steigender thermischer Energie, als auch bei höherer optischer Anregungsenergie nimmt die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion zu.

besetzt werden. Des Weiteren gibt es Konkurrenz zwischen der IVR und der Abgabe von Energie an das umgebende Lösungsmittel, die dazu führt, dass nur eine reduzierte effektive Besetzung der Schwingungsmoden im elektronisch angeregten Zustand auftritt. Der beobachtete Anstieg der Reaktionsquanteneffizienz mit der optischen Überschussenergie zeigt, dass die photochemische Reaktion auf einer Zeitskala stattfindet, in der die Schwingungsüberschussenergie noch nicht an das Lösungsmittel abgegeben ist. Diese Beobachtung ist eine der wenigen Ausnahmen [Gla92, Yok92, Mat94, Kim01, Sto02, Mig05] der Kasha-Vavilov¹-Regel [Vav22, Vav27, Lew44, McN97]. Deshalb findet bei diesem und auch anderen Fulgiden die photochemische Reaktion nicht ausschließlich aus dem niedrigsten Schwingungsniveau des elektronisch angeregten Zustands, sondern auch zusätzlich aus höher schwingungsangeregten Zuständen des S_1 statt (siehe Abbildung 5.4). Das Molekül besitzt quasi ein Schwingungsgedächtnis, das bei der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung in Kapitel 6 ausgenutzt wird.

5.1.2 Einfluss des Lösungsmittels auf die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion

In der Literatur über Fulgide werden meist nur für einzelne Substitutionen oder Lösungsmittel Werte für die Quanteneffizienz angegeben. Es sind jedoch kaum systematische Vergleiche zu

¹ Sergej Ivanovič Vavilov: auch Wawilow oder Vavilow

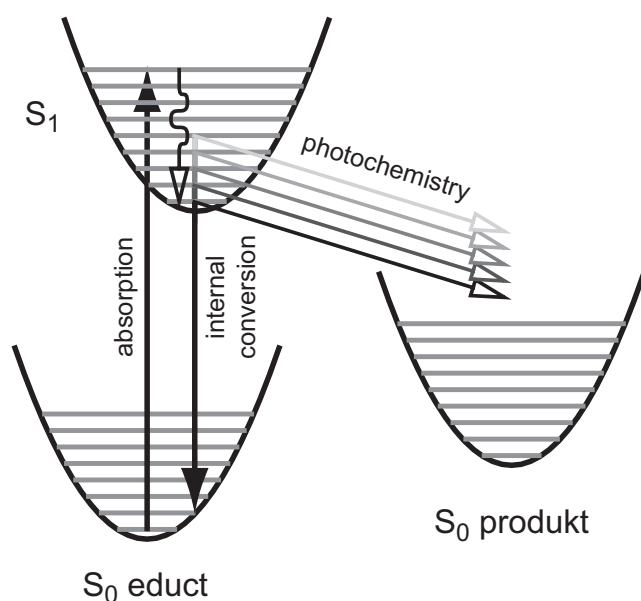


Abbildung 5.4: Vereinfachtes Schema der Ringöffnungsreaktion. Bei Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen findet Photochemie nicht ausschließlich aus dem niedrigsten, sondern auch aus höher schwingungsangeregten Zuständen des S_1 statt.

finden. In einer dieser Studien wurden die Viskosität und Polarität des verwendeten Lösungsmittel diskutiert, um die beobachteten Änderungen der Reaktionsausbeuten zu erklären, jedoch ohne eindeutiges Ergebnis [Rap96]. Nun soll der Einfluss des Lösungsmittels auf die Ringöffnungsreaktion systematisch untersucht werden. In unterschiedlichen Lösungsmitteln misst man für die temperaturabhängige Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolylfulgids unterschiedliche Werte (siehe Abbildung 5.5). Dies kann unterschiedliche Ursachen haben. Eine Vermutung wäre, dass die Quanteneffizienz von der Viskosität des Lösungsmittels abhängt, da die Reaktion durch Lösungsmittelmoleküle sterisch gehindert wird. Um diese Annahme zu testen, wurde die Quanteneffizienz in verschiedenen Alkanen gemessen (siehe Tabelle 5.1). Diese weisen deutlich unterschiedliche Viskositäten bei fast gleichbleibenden anderen Parametern, wie der Dielektrizitätskonstante, auf. Die Quanteneffizienz beträgt ungefähr 6,5%, wobei keine Abhängigkeit von der Kettenlänge des verwendeten Lösungsmittels festgestellt wurde. Daraus schließt man, dass die Viskosität nicht den entscheidenden Parameter darstellt. Betrachtet man Abbildung 5.5 genauer, so stellt man fest, dass die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion mit fallender Dielektrizitätszahl von 1% in polarem Acetonitril (Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 35,94$) auf 6,7% in unpolarem Cyclohexan ($\epsilon = 2,02$) bei Raumtemperatur zunimmt. Eine genauere Behandlung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Ringöffnungsreaktion findet sich in Abschnitt 5.4.

Lösungsmittel	C_nH_{2n+2}	η (mPas)	ϵ	QY_{S_1} (%)	τ_{S_1} (ps)
Hexan	$n = 6$	0,3	1,89	6,8	1,8
Dekan	$n = 10$	0,84	1,99	6,2	2,6
Hexadekan	$n = 16$	3,03	2,05	6,7	2,9

Tabelle 5.1: Quanteneffizienz und S_1 -Zerfallszeit der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolylfulgids in verschiedenen Alkanen. Sowohl die Viskosität η , als auch die Dielektrizitätskonstante ϵ steigen mit der Anzahl der Kohlenstoffatome n . Die Quanteneffizienz QY_{S_1} zeigt keine Abhängigkeit von n . Die S_1 -Zerfallszeit τ_{S_1} nimmt mit steigender Länge der Kohlenstoffkette leicht zu.

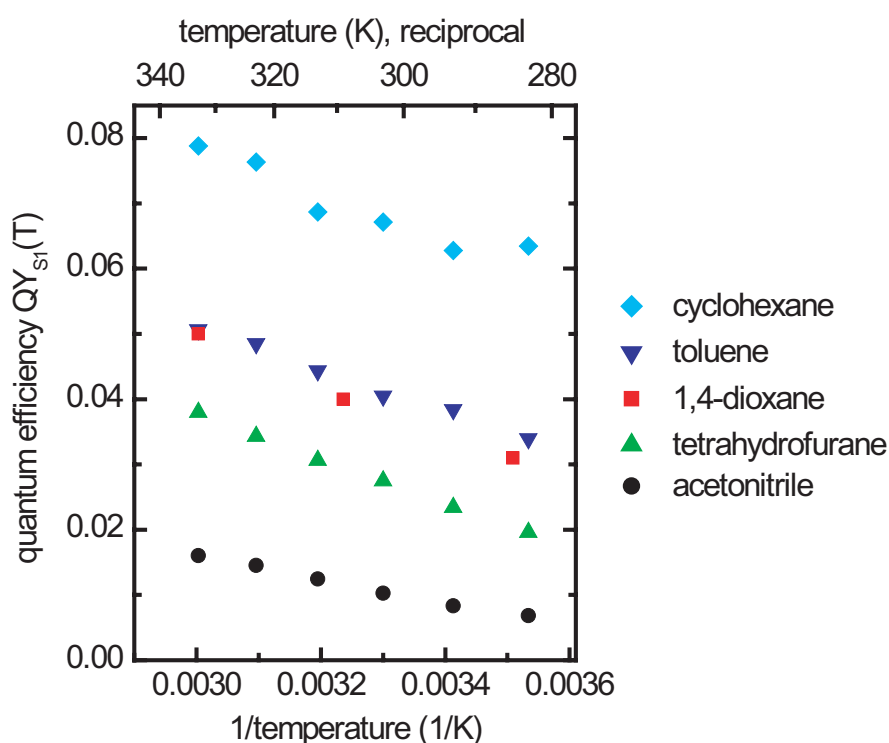


Abbildung 5.5: Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in unterschiedlichen Lösungsmitteln (siehe Legende) als Funktion der Temperatur bei Anregung mit 532 nm.

5.2 Transiente Absorptionsspektroskopie der Ringöffnungsreaktion

Die Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan wurde mittels transien-ter Absorptionsspektroskopie gemessen (siehe Abschnitt 3.2). Abbildung 5.6 bietet einen Überblick über die zeitlichen Absorptionsänderungen. Der Zeitverlauf bei speziellen Ab-tastwellenlängen ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Abbildung 5.8 zeigt transiente Spektren für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Anrege- und Abfrage-Impuls.

Die untersuchte Reaktion löst im beobachteten Spektralbereich deutliche Absorptionsänderun-gen aus. Eine starke positive Bande mit Maximum bei 580 nm, die sich in den kurzwelligen Spektralbereich bis unter 480 nm fortsetzt, wird der Absorption des angeregten Zustands zugeordnet. Diese überdeckt vollständig das Grundzustandsausbleichen, das im gleichen Spektralbereich auftreten sollte. Bei langen Wellenlängen, jenseits des einstreudenden Anre-gungslichts, tritt ein Bereich mit negativer Signalamplitude bei kurzen Verzögerungszeiten auf. Zu längeren Verzögerungszeiten wird das Signal positiv und verschwindet danach vollständig. Dies ist besonders ausgeprägt bei der in Abbildung 5.7 dargestellten Abtastwellenlänge von 700 nm. Das negative Signal ist auf stimulierte Emission zurückzuführen. Anschließend wird das Signal von der Absorption schwingungsangeregter Moleküle im elektronischen Grundzu-stand der *C*-Form dominiert, die langwellig von der Absorption kalter Grundzustandsmoleküle

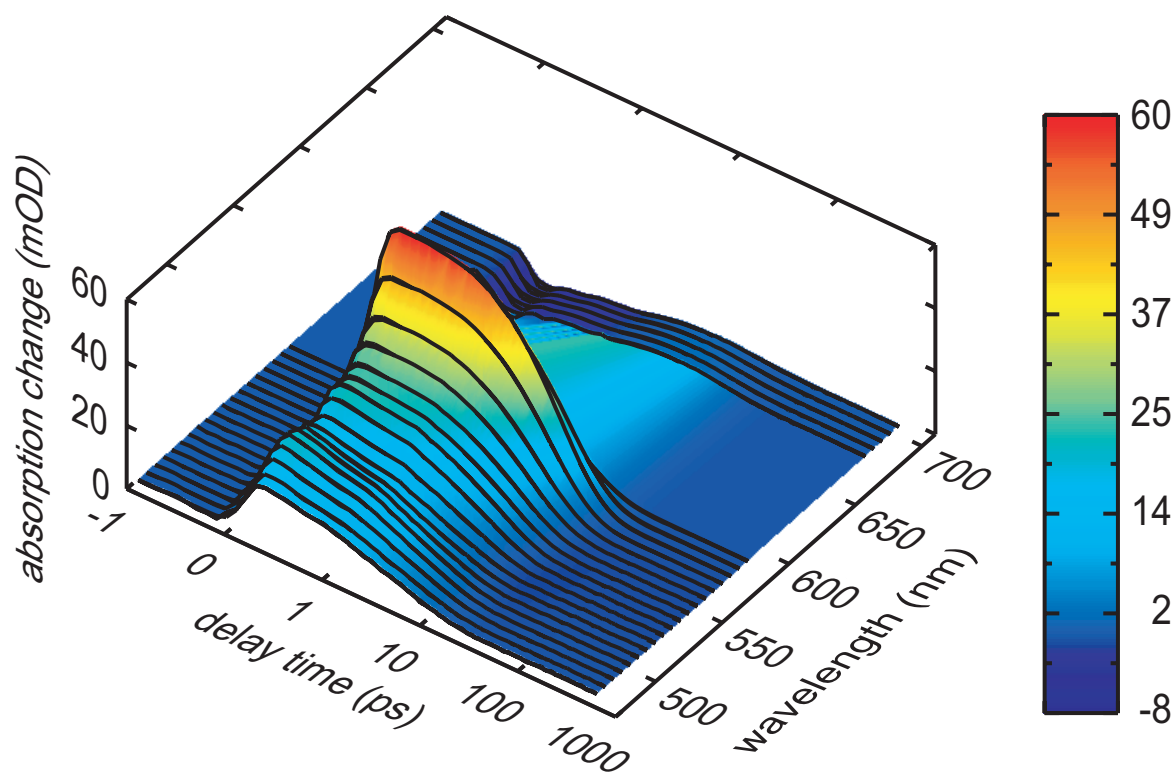


Abbildung 5.6: Überblick über die transienten Absorptionsänderungen während der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan, angeregt bei 630 nm. Die Absorptionsänderung ist in Abhängigkeit von der Abtastwellenlänge und der Verzögerungszeit abgebildet. Die Zeit zwischen Anrege- und Abfrageimpuls ist linear bis zu einer Verzögerungszeit von 1 ps und danach logarithmisch aufgetragen.

zu finden ist. Das Verschwinden des Signals zu noch längeren Verzögerungszeiten ist dadurch begründet, dass die schwingungsangeregten Moleküle ihre Überschussenergie an das umgebende Lösungsmittel abgeben, und sich somit ihr Absorptionsspektrum ins Kurzwelligere verschiebt. Zu langen Verzögerungszeiten sind die transienten Absorptionssignale bei allen Abtastwellenlängen auf einen Offset übergegangen (siehe transientes Spektrum für 200 ps in Abbildung 5.8). Dieser entspricht genau dem stationären Differenzspektrum zwischen *C*- und *Z*-Form.

5.2.1 Auswertung der transienten Absorptionsdaten mit einer globalen Anpassung

Aus den eben genannten Beobachtungen ist bereits zu ersehen, dass im Pikosekundenbereich mindestens zwei verschiedene Prozesse vorliegen, die unterschiedliche Amplitudenspektren hervorrufen sollten. Dies sind der Zerfall des angeregten Zustands und das Kühlen der schwingungsangeregten Moleküle im elektronischen Grundzustand. Führt man nun einen automatischen Globalfit an die zeit- und wellenlängenabhängigen Daten durch, erhält man keine eindeutigen

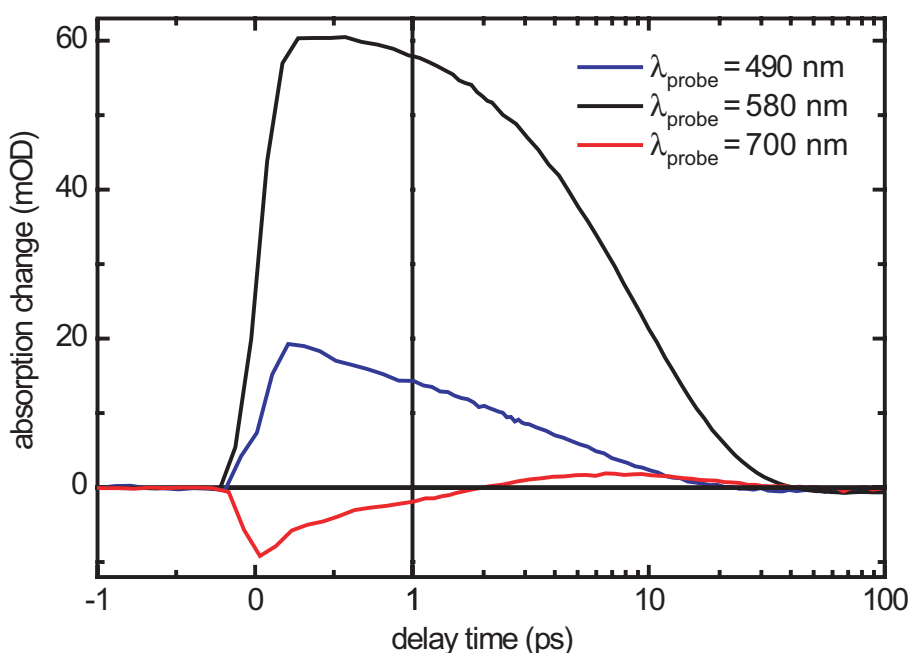


Abbildung 5.7: Zeitabhängige Absorptionsänderung der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolylfulgids in 1,4-Dioxan, angeregt bei 630 nm, dargestellt bei den Abtastwellenlängen 490 nm blau, 580 nm schwarz und 700 nm rot. Die Zeit zwischen Anrege- und Abfrageimpuls ist linear bis zu einer Verzögerungszeit von 1 ps und danach logarithmisch aufgetragen.

Ergebnisse, da die Kinetiken beider beschriebenen Prozesse auf der gleichen Zeitskala ablaufen. Um diese Prozesse dennoch trennen zu können, wurde, wie im Folgenden beschrieben, vorgegangen.

Zunächst wurde die transiente Absorptionsänderung bei 580 nm monoexponentiell angepasst. Diese Wellenlänge wurde gewählt, da dort erstens das Absorptionssignal des angeregten Zustands maximal und zweitens die Kühleffekte der schwingungsangeregten Moleküle im elektronischen Grundzustand klein sein sollten. Wie man später sehen wird, hat die Kühlsignatur hier in der Tat einen Nulldurchgang und spielt somit keine Rolle. Die auf diese Weise gewonnene Zeitkonstante von 9 ps spiegelt den Zerfall des angeregten S_1 -Zustands wider. Damit ist eine Zeitkonstante von 9 ps für den Globalfit fest vorgegeben.

Anschließend wurden die zeit- und wellenlängenabhängigen Daten der Ringöffnungsreaktion in einem Globalfit multiexponentiell mit drei Zeitkonstanten und einem zusätzlichen Offset angepasst. Hierbei ergeben sich als weitere Zerfallszeiten 1 ps und 12 ps. Die zugehörigen Amplitudenspektren sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Für die Zeitkonstante von 9 ps findet man die stärkste positive Amplitude mit einem Maximum bei 580 nm. Die große Amplitude und die spektrale Charakteristik lässt, wie bereits angedeutet, diesem Signal den Zerfall des ersten elektronisch angeregten Zustands zuordnen. Aus transienten Absorptionmessungen im infraroten Spektralbereich [Kol] ist bekannt, dass die Produktbildung mit derselben Zeitkonstante wie der Zerfall des angeregten S_1 -Zustands stattfindet. Somit kann die S_1 -Zerfallszeit mit der Reaktionszeit identifiziert werden.

Variiert man die Zeitkonstante der Kühlzeit bei freigelassenen Amplituden aller Zeitkonstanten, so erhält man bei kurzen Wellenlängen für beliebige Kühlzeiten ein gutes Ergebnis. Bei

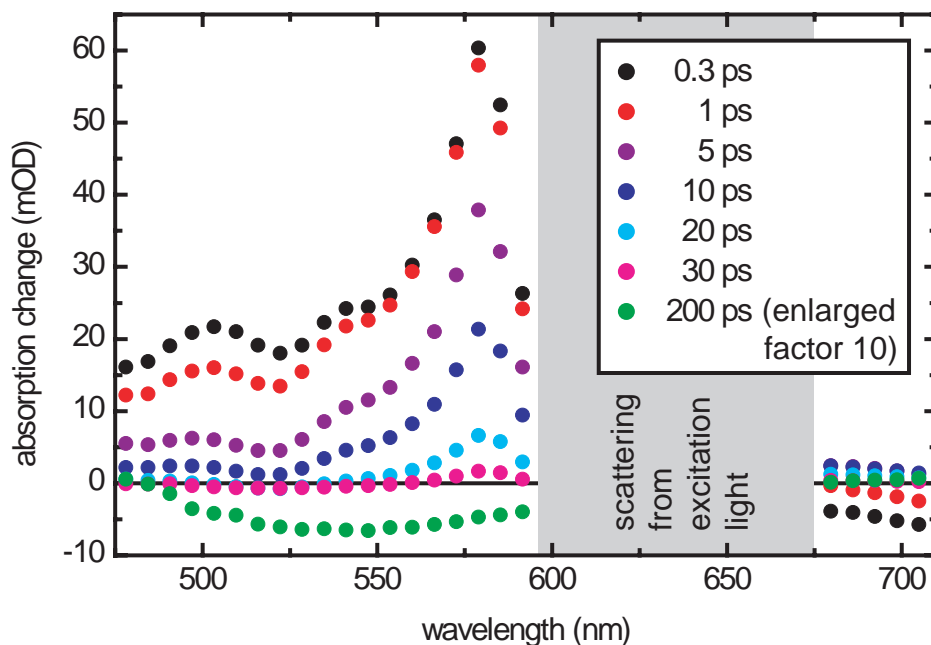


Abbildung 5.8: Transiente Spektren der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan dargestellt für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Anrege (630 nm)- und Abfrageimpuls. Im Spektralbereich zwischen 598 und 670 nm konnten auf Grund gestreuter Anregungsphotonen keine sinnvollen Absorptionsänderungen gemessen werden. Das transiente Spektrum für eine Verzögerungszeit von 200 ps zwischen Anrege- und Abfrageimpuls ist um Faktor 10 vergrößert dargestellt.

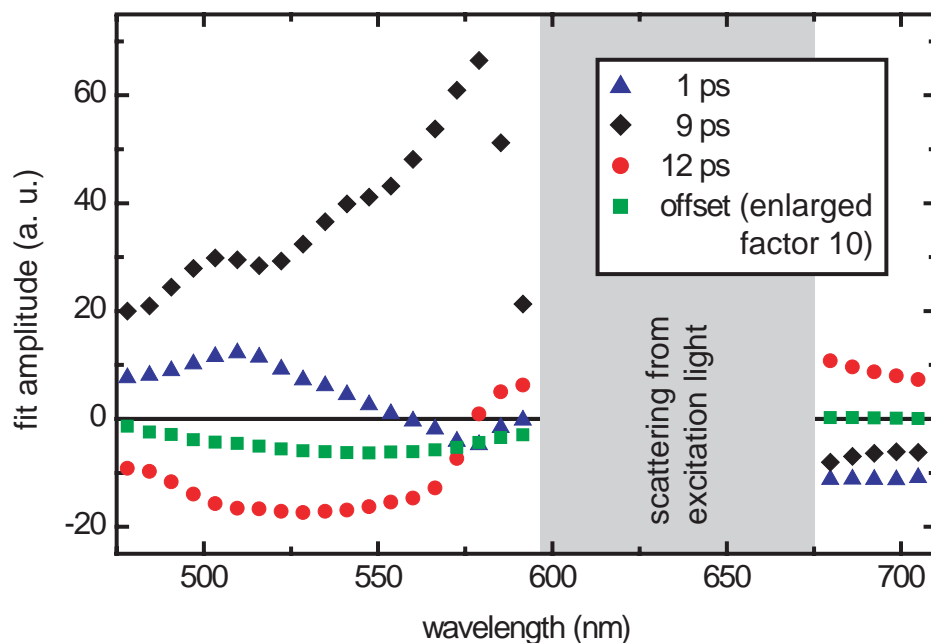


Abbildung 5.9: Amplitudenspektren und zugehörige Zerfallszeiten (siehe Legende) der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids, extrahiert mittels eines globalen Fits an die zeit- und wellenlängenabhängigen Daten. Das Amplitudenspektrum des Offsets ist um den Faktor 10 vergrößert dargestellt.

langen Wellenlängen werden die Messdaten allerdings nur für eine Kühlzeit von 12 ps gut reproduziert. Das Amplitudenspektrum der 12 ps Zeitkonstante ergibt die für Kühlprozesse typische sigmoidale Struktur mit einem Minimum bei 520 nm, einem Maximum bei etwa 640 nm und dem Nulldurchgang bei 580 nm.

Zusätzlich zur S_1 -Zerfallszeit und der Kühlzeit wird eine weitere Zeitkonstante beobachtet. Diese beträgt 1 ps und wird Bewegungen auf dem S_1 -Zustand und dem Ausrichten der umgebenden Lösungsmittelmoleküle (Solvatation) auf das Fulgid im angeregten Zustand zugeordnet [Bru08, Mar91, Ros91]. Das Offset-Amplitudenspektrum ist in Abbildung 5.9 zehnfach vergrößert dargestellt und reproduziert das stationäre Differenzspektrum zwischen C - und Z -Form.

5.2.2 Beschreibung des vorläufigen Schemas der Ringöffnungsreaktion

Aus der transienten Absorptionsspektroskopie der Ringöffnungsreaktion und der Auswertung dieser Messdaten mittels eines multiexponentiellen Globalfits kann ein vorläufiges einfaches Reaktionsmodell (siehe Abbildung 5.10) für die Ringöffnungsreaktion aufgestellt werden. Durch den sichtbaren Anregimpuls werden Moleküle aus dem Grundzustand der C -Form in den Franck-Condon Bereich des S_1 -Zustands angeregt. Zunächst findet mit einer Zeitkonstante von 1 ps eine Bewegung auf der S_1 -Potentialfläche statt und die umgebenden Lösungsmittelmoleküle richten sich auf das Fulgid im elektronisch angeregten Zustand aus. Dieser wird mit einer Zeitkonstante von 9 ps der S_1 -Zustand verlassen und die elektronischen Grundzustände von Produkt und Edukt gebildet. Abschließend kühlen die schwingungsangeregten Moleküle in den frisch gebildeten Grundzuständen von Z -Form und C -Form mit einer Zeitkonstante von 12 ps.

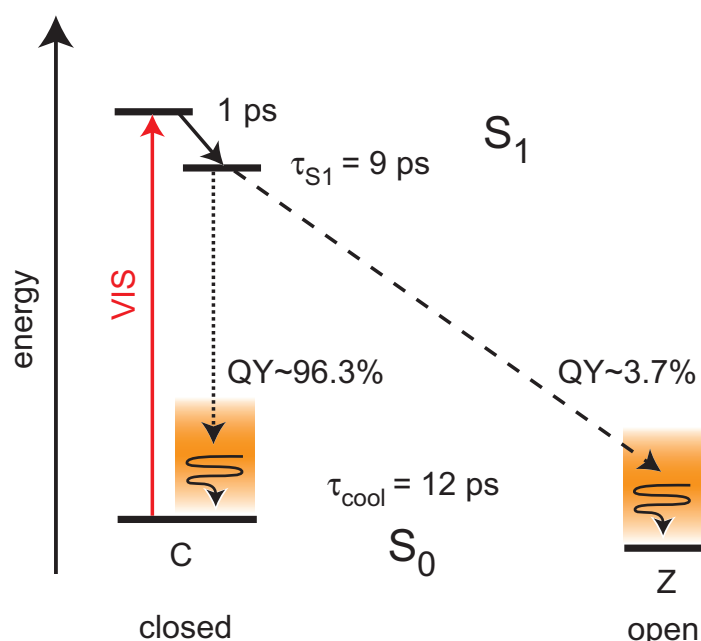


Abbildung 5.10: Vorläufiges Reaktionsschema der Ringöffnungsreaktion. Moleküle werden aus dem Grundzustand der C -Form in den Franck-Condon Bereich des S_1 -Zustands angeregt. Dann findet eine Bewegung auf der Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands mit einer Zeitkonstante von 1 ps statt und die umgebenden Lösungsmittelmoleküle richten sich auf das Fulgid im S_1 -Zustand aus. Der S_1 -Zustand wird mit einer Zeitkonstante von 9 ps verlassen und die elektronischen Grundzustände von Z -Form und C -Form gebildet. Abschließend kühlen die schwingungsangeregten Moleküle mit einer Zeitkonstante von 12 ps im S_0 -Zustand von Produkt und Edukt.

5.2.3 Einfluss von Überschussenergie auf die Ringöffnungsreaktion

Ergänzend zu den temperaturabhängigen Quanteneffizienzmessungen wurden auch die transienten Messungen der Ringöffnungsdynamik des trifluorierten Indolyfulgids in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Es wurde eine Beschleunigung des Zerfalls des angeregten Zustands mit der Temperatur gefunden. Die Reaktionszeit $\tau_{S_1}(T)$ nimmt von 10,3 ps bei 12 °C auf 7,6 ps bei 60 °C ab, siehe Abbildung 5.11. Eine Zusammenstellung der temperaturabhängigen Messergebnisse findet sich in Tabelle 5.2. Aus diesen werden in Abschnitt 5.3 die Aktivierungsparameter der Ringöffnungsreaktion berechnet.

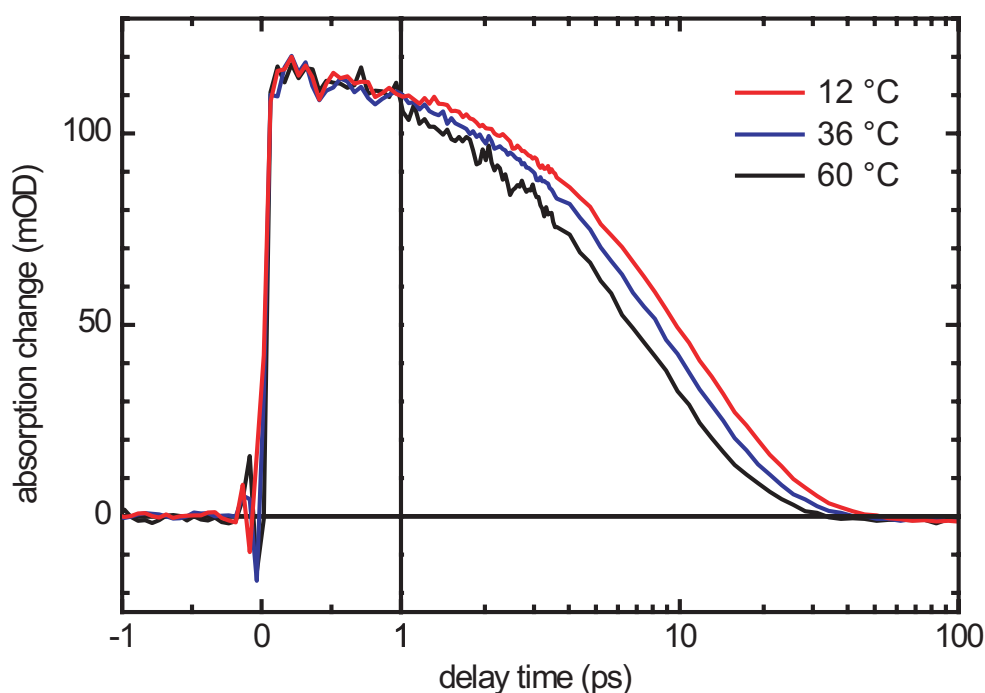


Abbildung 5.11: Zeitabhängige Absorptionsänderung der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan, dargestellt bei der Abtastwellenlänge 580 nm für die Temperaturen 12 °C (rot), 36 °C (blau) und 60 °C (schwarz). Die Zeit zwischen Anrege- und Abfrageimpuls ist linear bis zu einer Verzögerungszeit von 1 ps und danach logarithmisch aufgetragen.

Temperatur T (°C)	S_1 -Zerfallszeit $\tau_{S_1}(T)$ (ps)	Quanteneffizienz $QY_{S_1}(T)$ (%)	reaktive Rate $k_{PC}(T)$ (ps ⁻¹)	nicht-reaktive Rate $k_{IC}(T)$ (ps ⁻¹)
12	10,3	3,1	0,0030	0,0945
36	8,7	4,0	0,0046	0,1110
60	7,6	5,0	0,0065	0,1244

Tabelle 5.2: Charakteristische Daten der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan aus temperaturabhängigen Experimenten. Die Raten wurden für eine Ausbeute $\eta = 1$ der Produktbildung in Kanal PC berechnet (siehe Abschnitt 5.3 und Abbildung 5.12). Aus diesen temperaturabhängigen Raten werden die Energiebarrieren zu $E_{A,PC} = 1055 \text{ cm}^{-1}$ und $E_{A,IC} = 375 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Die Messungen der Quanteneffizienz in Abschnitt 5.1.1 zeigten, dass diese mit sinkender Anregungswellenlänge zunimmt. Bei den transienten Messungen konnte jedoch innerhalb der Messgenauigkeit kein Unterschied in der Dynamik der Ringöffnungsreaktion bei Anregung mit verschiedenen Wellenlängen (480 nm, 570 nm und 630 nm) gefunden werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die photochemische Rate k_{PC} , die bei der Messung der Quanteneffizienz dominant ist, bei Variation der Anregungswellenlänge stärker geändert wird als die Rate der internen Konversion k_{IC} ; letztere liefert in der transienten Absorptionsspektroskopie den größten Beitrag. Es könnte aber auch die Messgenauigkeit nicht ausgereicht haben, um einen Einfluss der Anregungswellenlänge zu beobachten.

5.3 Bestimmung der Barrieren des elektronisch angeregten Zustands

In diesem Kapitel wurde bisher detailliert auf die Quanteneffizienz und die Dynamik der Ringöffnungsreaktion eingegangen. Nun wird die Abhängigkeit dieser Ergebnisse von der Temperatur benutzt, um Informationen über die Reaktion im angeregten Zustand der geschlossenen *C*-Form zu erhalten. Im Rahmen eines Ratengleichungsmodells mit Energiebarrieren deuten die Temperaturabhängigkeiten der Quanteneffizienz ($QY_{S_1}(T)$) und der Zerfallszeit des angeregten Zustands ($\tau_{S_1}(T)$) darauf hin, dass mindestens zwei Reaktionswege mit unterschiedlichen Barrieren existieren. Die zugehörigen mikroskopischen Raten $k_{IC}(T)$ und $k_{PC}(T)$ stehen für interne Konversion und Photochemie (Ringöffnung) und die beiden Zerfallskanäle sollten Aktivierungsenergien $E_{A,IC}$ und $E_{A,PC}$ aufweisen (siehe Abbildung 5.12). Die S_1 -Zerfallsrate $k_{S_1}(T)$ ist durch die Summe der beiden mikroskopischen Raten bestimmt.

$$k_{S_1}(T) = \frac{1}{\tau_{S_1}(T)} = k_{IC}(T) + k_{PC}(T) \quad . \quad (5.1)$$

Die Quanteneffizienz $QY_{S_1}(T)$ der Ringöffnungsreaktion ist klein ($< 5\%$) und hat eine stärkere Temperaturabhängigkeit als die Zerfallszeit $\tau_{S_1}(T)$ des elektronisch angeregten Zustands (siehe Abbildung 5.13a). Die schwächere Temperaturabhängigkeit von $\tau_{S_1}(T)$ legt nahe, dass die interne Konversion hauptsächlich über den Reaktionsweg mit der kleineren Energiebarriere $E_{A,IC}$ verläuft. Der zweite Reaktionsweg mit der höheren Barriere $E_{A,PC}$ bestimmt die Rate der photochemischen Reaktion in die offene *Z*-Form und damit die Quanteneffizienz $QY_{S_1}(T)$. In diesem Modell ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch über den Reaktionsweg PC zu einem gewissen Anteil interne Konversion zurück in den Grundzustand der geschlossenen Form erfolgt. Diese Verzweigung wird berücksichtigt, indem eine Ausbeute η für die Produktbildung in Kanal PC eingeführt wird (siehe Abbildung 5.12). Unter diesen Bedingungen kann die Quanteneffizienz wie folgt berechnet werden.

$$QY_{S_1}(T) = \frac{\eta k_{PC}(T)}{k_{IC}(T) + k_{PC}(T)} \quad (5.2)$$

$$k_{IC}(T) = \frac{1 - QY_{S_1}(T)/\eta}{\tau_{S_1}(T)} \quad ; \quad k_{PC}(T) = \frac{QY_{S_1}(T)}{\eta \tau_{S_1}(T)} \quad . \quad (5.3)$$

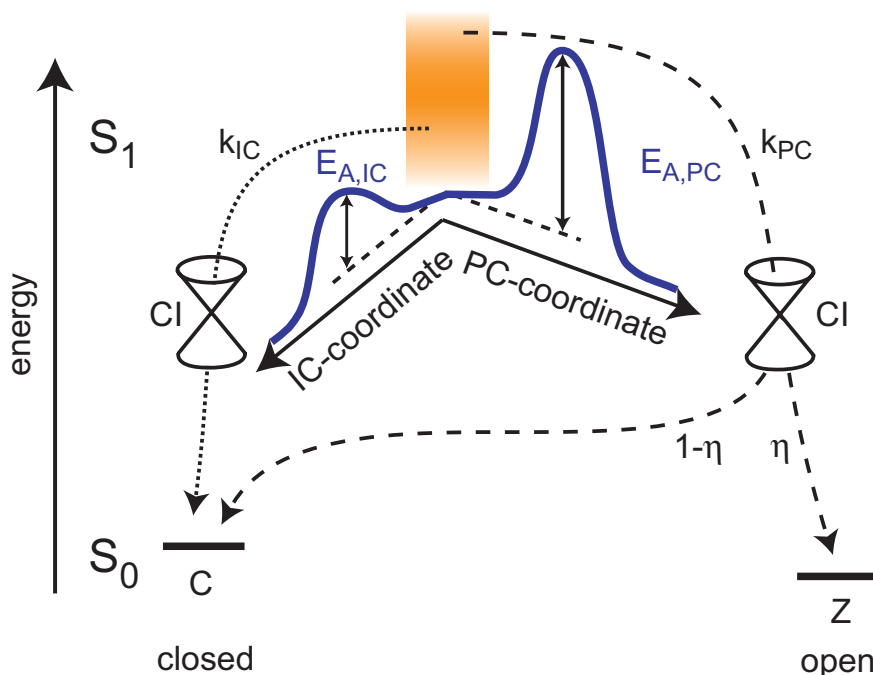


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der Reaktionspfade aus dem relaxierten S_1 . Der Reaktionsweg der internen Konversion führt über die niedrigere Energiebarriere $E_{A,IC}$ und eine konische Durchschneidung ausschließlich in die C -Form. Indessen führt der andere Reaktionspfad über die höhere Barriere $E_{A,PC}$ und mündet in einer weiteren konischen Durchschneidung. Von dort aus ist sowohl die Z - als auch die C -Form zugänglich. Die Verzweigungsausbeute, die in die Z -Form führt, wird mit η bezeichnet.

Die mikroskopischen Raten $k_{IC}(T)$ und $k_{PC}(T)$ können für spezielle Werte der Verzweigungsausbeute η aus den experimentell bestimmten Größen $\tau_{S_1}(T)$ und $QY_{S_1}(T)$ berechnet werden. Dies ist für $\eta = 1$ in Abbildung 5.13b dargestellt, eine Zusammenfassung der Werte findet sich in Tabelle 5.2. Mittels einer Arrhenius-Darstellung [Arr89] der Raten können nun die Aktivierungsenergien $E_{A,IC}$ und $E_{A,PC}$ und die präexponentiellen Faktoren A_{IC} und A_{PC} mit den Gleichungen 5.1-5.4 bestimmt werden.

$$k_i(T) = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{k_B T}\right) ; \quad \text{für } i = IC, PC . \quad (5.4)$$

Durch eine selbstkonsistente Behandlung der Messdaten der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung (siehe Kapitel 6) kann η auf Werte zwischen $0,3 \leq \eta \leq 1$ eingeschränkt werden. Alle Absolutwerte der folgenden Ergebnisse, die auf diesem Modell beruhen, hängen von dem Parameter η ab. Die Tendenz bleibt davon allerdings ungeändert. Für $\eta = 1$ erhält man für den Reaktionsweg der internen Konversion eine Energiebarriere $E_{A,IC}$ von 375 cm^{-1} und für die Aktivierungsenergie $E_{A,PC}$ des photochemischen Kanals 1055 cm^{-1} . Die beiden präexponentiellen Faktoren A_{IC} und A_{PC} sind gleich und betragen $0,63 \text{ ps}^{-1}$. Für den anderen Grenzfall $\eta = 0,3$ berechnet sich $E_{A,IC}$ zu 300 cm^{-1} und $E_{A,PC}$ bleibt ungeändert bei 1055 cm^{-1} . A_{IC} erniedrigt sich auf $0,40 \text{ ps}^{-1}$ während A_{PC} auf $2,1 \text{ ps}^{-1}$ steigt (siehe Abbildung 5.14).

Diese Analyse deutet auf zwei verschiedene Reaktionskanäle im elektronisch angeregten Zustand der C -Form hin. Ein Kanal mit einer relativ kleinen Barriere scheint ausschließlich

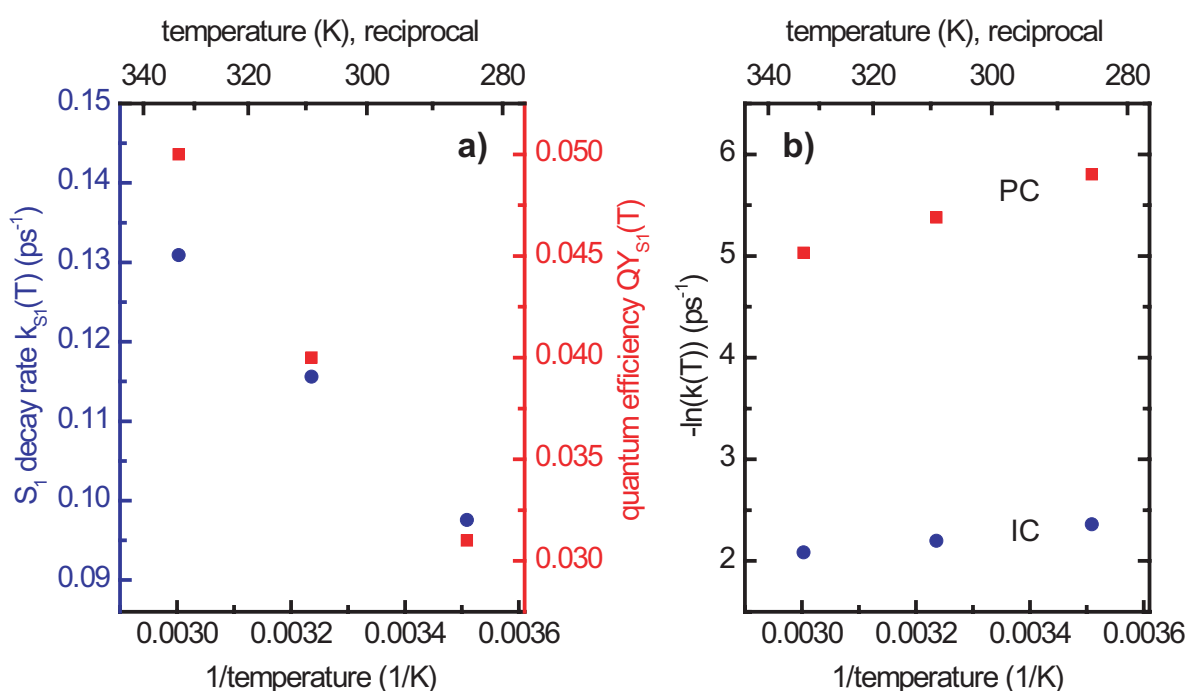


Abbildung 5.13: Charakteristische Daten der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolylfulgids in 1,4-Dioxan aus Experimenten in Abhängigkeit von der Temperatur. a) S_1 -Zerfallsrate $k_{S_1}(T)$ (aus zeitaufgelösten Messungen) blau und Quanteneffizienz $QY_{S_1}(T)$ (aus stationären Messungen) rot. b) Mikroskopische Raten $k_{IC}(T)$ blau und $k_{PC}(T)$ rot (aus $k_{S_1}(T)$ und $QY_{S_1}(T)$ für eine Verzweigungsausbeute von $\eta = 1$ berechnet).

zurück in den Grundzustand der C -Form zu führen. Die Barriere des anderen Wegs ist deutlich höher und erlaubt auch einen Übergang in die offene Z -Form des Fulgids (siehe Abbildung 5.12). In quantenchemischen Rechnungen zum S_1 -Zustand dieses Fulgids wurden kürzlich zwei zugängliche konische Durchschneidungen gefunden. Eine, die ausschließlich in die C -Form zurückführt, und eine andere, die zusätzlich in die Z -Form mündet [Nen] (Details siehe Abschnitt 5.5). Diese Rechnungen stimmen gut mit den gerade dargelegten Beobachtungen und Interpretationen überein.

5.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die Ringöffnungsreaktion

In den vorherigen Abschnitten wurde die Messung der temperaturabhängigen Dynamik der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolylfulgids mittels transientser Absorptionsspektroskopie ausführlich beschrieben. In Verbindung mit den temperaturabhängigen Quanteneffizienzen wurde daraus die temperaturabhängige photochemische Rate und die Rate der internen

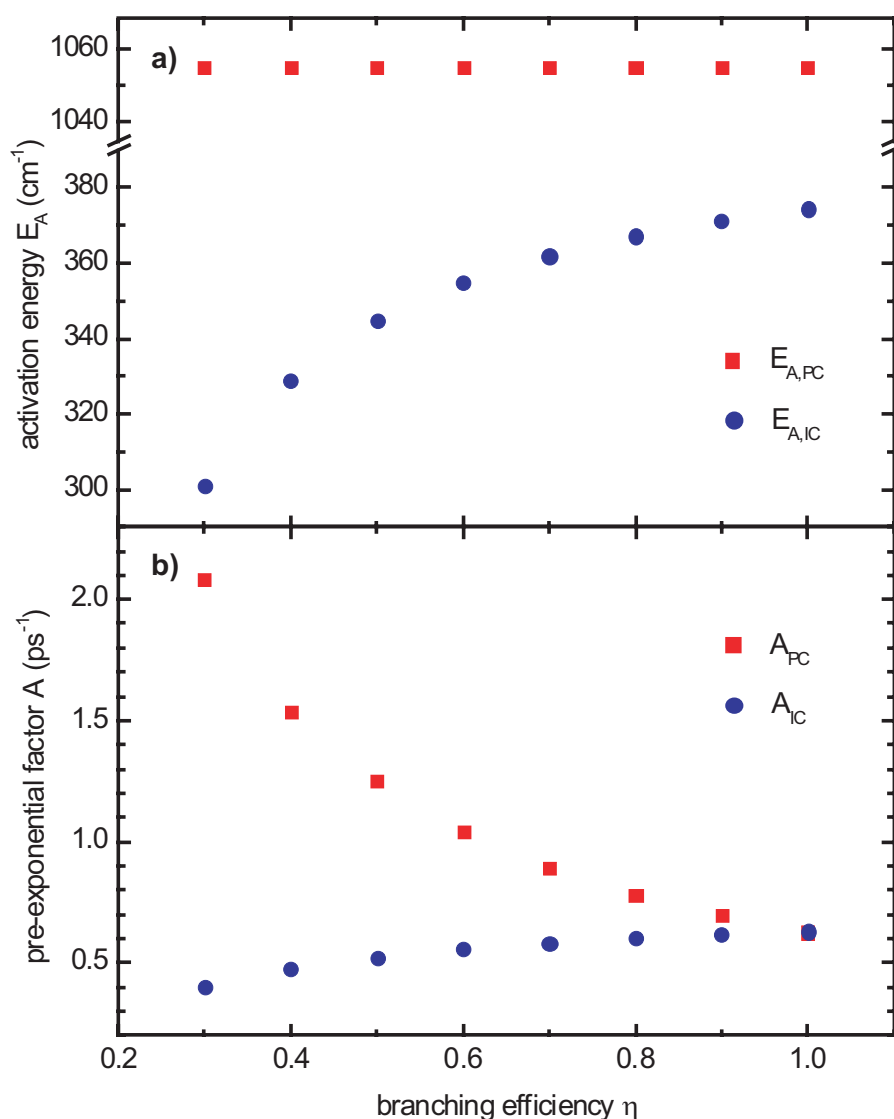


Abbildung 5.14: Aktivierungsenergien $E_{A,PC}$ und $E_{A,IC}$ (oben) und präexponentielle Faktoren A_{PC} und A_{IC} (unten) aus einer Arrhenius-Darstellung der Raten $k_{PC}(T)$ und $k_{IC}(T)$ berechnet in Abhängigkeit von der Verzweigungsausbeute η . Die Werte für den photochemisch aktiven Reaktionspfad sind in rot, und die für den Pfad der internen Konversion in blau dargestellt.

Konversion berechnet. An diese Raten wurde wiederum eine Arrhenius-Funktion angepasst und daraus die Werte für die Energiebarrieren im angeregten Zustand und die zugehörigen präexponentiellen Faktoren ermittelt.

Die temperaturabhängige Dynamik (siehe Abbildung 5.15a) und Quanteneffizienz (siehe Abbildung 5.5) wurde nun abhängig vom Lösungsmittel, in dem das Molekül gelöst ist, bestimmt. Aus diesen Daten wurden abhängig vom Lösungsmittel die Raten, Barrieren und präexponentiellen Faktoren bestimmt. Die auf diese Weise berechneten photochemischen Raten und Raten der internen Konversion sind in Abbildung 5.15b in einer Arrhenius-Darstellung gezeigt. Hierbei wurde eine Verzweigungsausbeute von $\eta = 1$ angenommen. In Tabelle 5.3 sind die wichtigsten Ergebnisse für verschiedene Lösungsmittel zusammengefasst.

5.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die Ringöffnungsreaktion

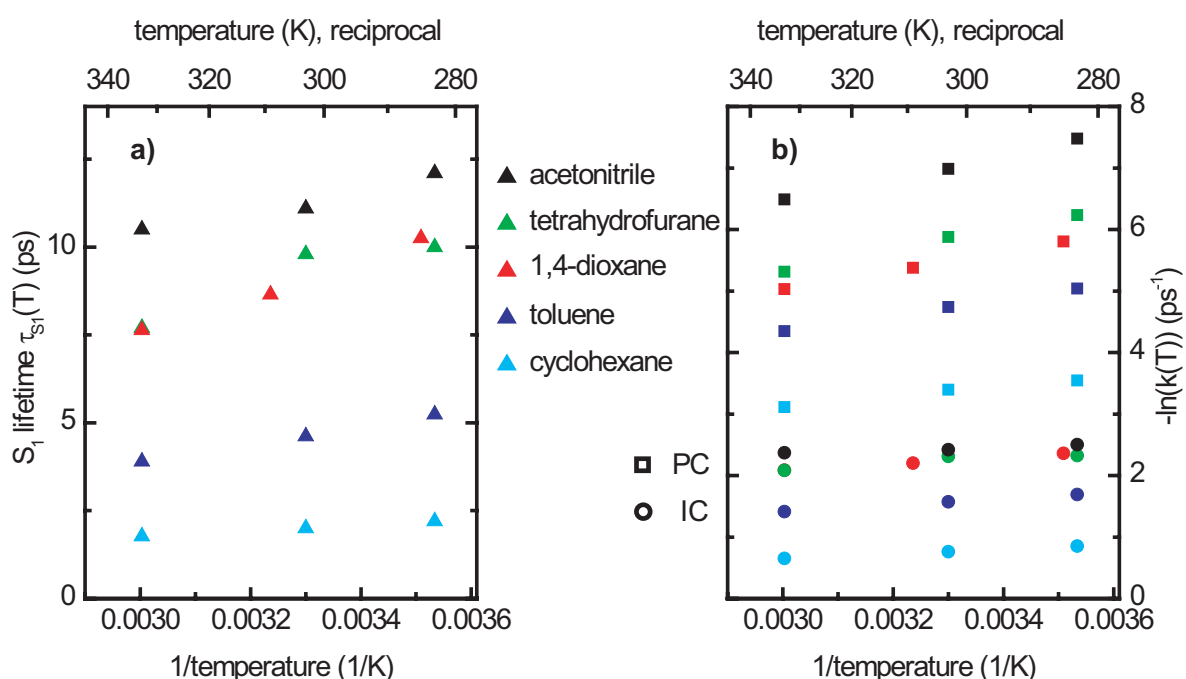


Abbildung 5.15: Charakteristische Daten der temperaturabhängigen Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Darstellungsfarben siehe Legende). a) Lebensdauer des S_1 -Zustands $\tau_{S_1}(T)$ (aus zeitaufgelösten Messungen). b) Mikroskopische Raten $k_{IC}(T)$ (Kreise) und $k_{PC}(T)$ (Quadrate) (aus $\tau_{S_1}(T)$ und $QY_{S_1}(T)$ für eine Verzweigungsausbeute von $\eta = 1$ berechnet).

Lösungsmittel	ϵ	QY_{S_1} (%)			τ_{S_1} (ps)			E_A (cm^{-1})		A (ps^{-1})	
		T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	PC	IC	PC	IC
Acetonitril	35,94	0,7	1,0	1,6	12,1	11,1	10,5	1250	170	0,34	0,20
Tetrahydrofuran	7,58	2,0	2,8	3,8	10,0	9,8	7,7	1245	345	1,08	0,48
Toluol	2,38	3,4	4,1	5,1	5,2	4,6	3,9	910	365	0,67	1,18
1,4-Dioxan	2,21	3,1	4,0	5,0	10,3	8,7	7,6	1055	375	0,63	0,63
Cyclohexan	2,02	6,4	6,7	7,9	2,2	2,0	1,8	585	260	0,56	1,62

Tabelle 5.3: Charakteristische Daten der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in verschiedenen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen. Hierbei ist ϵ die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, QY_{S_1} die Quanteneffizienz, τ_{S_1} die S_1 -Zerfallszeit, $E_{A,PC}$ und $E_{A,IC}$ die Energiebarrieren im photochemischen Kanal, beziehungsweise im Kanal der internen Konversion und A_{PC} und A_{IC} die zugehörigen präexponentiellen Faktoren. In 1,4-Dioxan wurde bei $T_1 = 12^\circ C$, $T_2 = 36^\circ C$ und $T_3 = 60^\circ C$ gemessen, in allen anderen Lösungsmitteln bei $T_1 = 10^\circ C$, $T_2 = 30^\circ C$ und $T_3 = 60^\circ C$.

Die Ringöffnungsreaktion zeigt eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit. Diese ist durch die Dielektrizitätskonstante des verwendeten Lösungsmittels bestimmt. Die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids bei $30^\circ C$ steigt von 1% in polarem Acetonitril ($\epsilon = 35,94$) auf 6,7% in unpolarem Cyclohexan ($\epsilon = 2,02$). Im gleichen Zuge sinkt die Lebensdauer des S_1 -Zustands $\tau_{S_1}(T)$ von 11,1 ps auf 2 ps. Deshalb steigt sowohl die photochemische Rate, als auch die Rate der internen Konversion. Für die Bar-

riere der internen Konversion $E_{A,IC}$ und den präexponentiellen Faktor im photochemischen Reaktionspfad A_{PC} ergibt sich keine Tendenz mit sinkender Dielektrizitätskonstante. Der präexponentielle Faktor der internen Konversion hingegen steigt von 0,2 auf $1,62 \text{ ps}^{-1}$, während sich die Barriere im photochemisch aktiven Weg von 1250 cm^{-1} in polarem Acetonitril auf 585 cm^{-1} in unpolarem Cyclohexan verkleinert.

Eine Abhängigkeit der Barrierenhöhe $E_{A,PC}$ von der Dielektrizitätskonstante kann zum Beispiel mit bekannten Modellen wie dem Coulomb'schen Modell oder dem Onsager-Kirkwood-Modell beschreiben werden [Rei05]. Diese Kontinuumstheorien berücksichtigen lediglich die elektrostatischen Eigenschaften des Lösungsmittels. Durch diese wird ein aktivierter Komplex, der einen Zwischenzustand der Reaktion darstellt, abgesenkt. Da es sich bei der Ringöffnungsreaktion um eine perizyklische Reaktion ohne aktivierten Komplex handelt, sind diese beiden Modelle nicht unmittelbar anwendbar. Aber die vorhandenen Modelle können mit einem 2-Parabel-Modell, das aus der Marcus-Theorie des Elektrontransfers [Mar56, Mar85] entlehnt ist, kombiniert werden. Dadurch wird das Absenken der Barriere $E_{A,PC}$ im photochemisch aktiven Reaktionspfad besser erklärt. Eine ausführliche Diskussion dieser Modelle findet sich in [Led07] und [Led09].

5.5 Diskussion der Ringöffnungsreaktion

In diesem Abschnitt wird ein Reaktionsschema für die Ringöffnungsreaktion aufgestellt und diskutiert (siehe Abbildung 5.16). Hierfür wurde das vorläufige Reaktionsschema aus Abbildung 5.10 so erweitert, dass es auch die Ergebnisse aus den temperatur- und wellenlängenabhängigen Messungen konsistent erklärt. Dieses Modell ist auf alle bisher am Lehrstuhl untersuchten Fulgide und Fulgimide anwendbar. Die in diesem Abschnitt präsentierten Zahlenwerte beziehen sich dabei auf die Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids, gelöst in 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur. Zugleich steht das Modell im Einklang mit den hier nicht näher dargestellten zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen [Hei] und transienten Absorptionsmessungen im infraroten Spektralbereich [Kol].

Zunächst werden die Moleküle aus dem Grundzustand der *C*-Form mittels eines Anregimpulses im sichtbaren Spektralbereich in den Franck-Condon Bereich des S_1 -Zustands angeregt. Dann findet eine Bewegung auf der Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands mit einer Zeitkonstante von 1 ps statt und die umgebenden Lösungsmittelmoleküle passen sich an die veränderten Eigenschaften des Fulgids im S_1 -Zustand an.

Anschließend wird dieser relaxierte S_1 -Zustand mit einer Zeitkonstante von 9 ps über zwei Barrieren verlassen und die heißen elektronischen Grundzustände von *Z*-Form und *C*-Form werden gebildet. Der Reaktionsweg über die niedrigere Barriere $E_{A,IC}$, der mit einer Rate k_{IC} beschritten wird, führt durch die konische Durchschneidung $CoIn_2$ ausschließlich zurück zum Edukt. Der Weg über die höhere Barriere $E_{A,PC}$ (Rate k_{PC}) mündet ebenfalls in eine konische Durchschneidung ($CoIn_1$). Diese liegt dem Übergangszustand zwischen dem Grundzustand von *C*- und *Z*-Form sehr nahe. Von dort führen zwei Pfade in beide Grundzustandsformen [Cor08]. Eine Ausbeute η vollzieht die Photoreaktion in die offene *Z*-Form, während der Anteil $1 - \eta$ in einem photostabilen Prozess zurück in die geschlossene *C*-Form geleitet wird. η hängt von der Topologie von $CoIn_1$ ab und wird in theoretischen Untersuchungen studiert

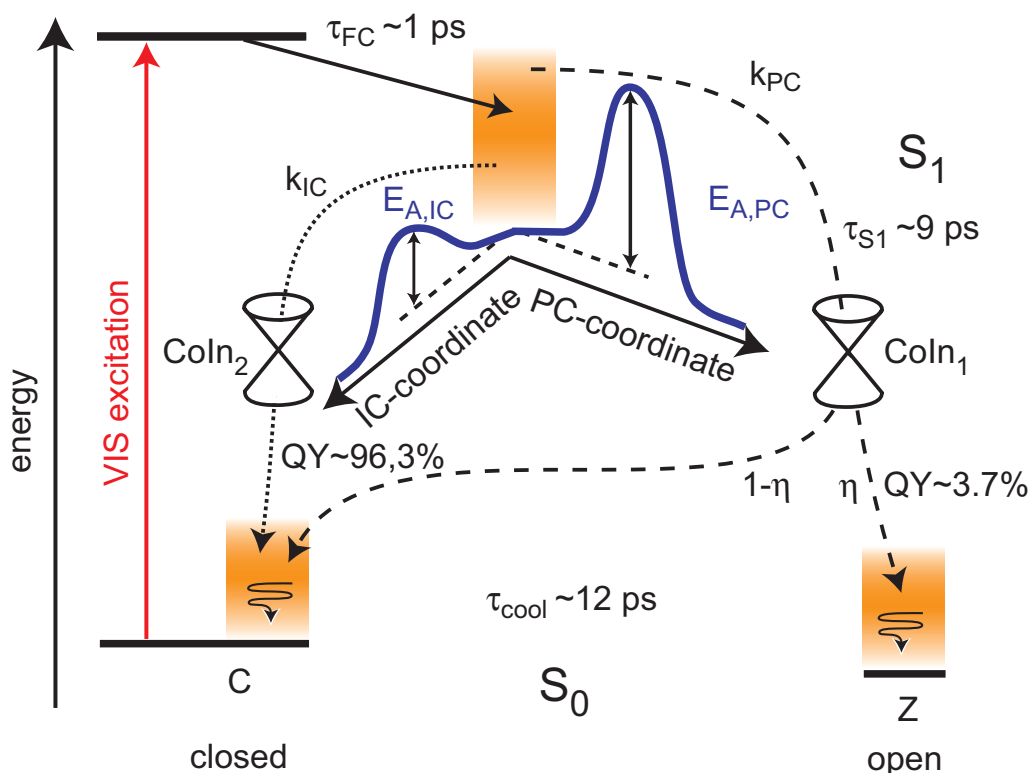


Abbildung 5.16: Reaktionsschema der Ringöffnungsreaktion. Moleküle werden aus dem Grundzustand der *C*-Form in den Franck-Condon Bereich des S_1 -Zustands angeregt. Dann findet eine Bewegung auf der Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands mit einer Zeitkonstante von 1 ps statt und die umgebenden Lösungsmittelmoleküle richten sich auf das Fulgid im S_1 -Zustand aus. Der S_1 -Zustand wird hierbei über zwei Barrieren und konische Durchschneidungen mit einer Zeitkonstante von 9 ps verlassen und die elektronischen Grundzustände von *Z*-Form und *C*-Form gebildet. Abschließend kühlen die schwingungsangeregten Moleküle mit einer Zeitkonstante von 12 ps im S_0 -Zustand von Produkt und Edukt. Weitere Details siehe Text.

[Nen]. Durch eine selbstkonsistente Behandlung der Messdaten der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung (siehe Kapitel 6) kann η auf Werte zwischen $0,3 \leq \eta \leq 1$ eingeschränkt werden. Abschließend kühlen die schwingungsangeregten Moleküle mit einer Zeitkonstante von 12 ps im S_0 -Zustand von Produkt und Edukt. Die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion beträgt bei Raumtemperatur 3,7%.

Die Ringöffnungsreaktion verläuft langsamer als die Ringschlussreaktion. Des Weiteren zeigt sie im Gegensatz zur Zyklisierung temperatur- und wellenlängenabhängiges Verhalten. Erhöht man die Proben temperatur, so erhöht sich die Quanteneffizienz von 3,1% bei 12 °C auf 5,0% bei 60 °C und die Reaktionszeit der Ringöffnung nimmt von 10,3 ps bei 12 °C auf 7,6 ps bei 60 °C ab. Somit liegt bei der Ringöffnungsreaktion ein thermisch aktivierter Prozess über zwei Barrieren im angeregten Zustand vor (siehe Abschnitt 5.2.3).

Während die Temperaturabhängigkeit auf Barrieren im elektronisch angeregten Zustand zurückzuführen ist, stellt die Wellenlängenabhängigkeit eine Ausnahme der Kasha-Vavilov-Regel dar. Wie in Abschnitt 5.3 vorgestellt, ist bei dem untersuchten trifluorierten Indolyfulgid die Lebensdauer des S_1 -Zustands in der gleichen Größenordnung wie die typische Zeit für

Kühlprozesse an das umgebende Lösungsmittel. Daher kann angenommen werden, dass die Photoreaktion aus einem angeregten Zustand stattfindet, der sich nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet. Da die optische Überschussenergie nicht vollständig an das Lösungsmittel abgegeben wird, bevor die Photoreaktion beginnt, kann dieses thermische Nichtgleichgewicht auch zu einer Abhängigkeit der Reaktionsquanteneffizienz von der Wellenlänge, wie sie bei dieser Molekülklasse gefunden wurde, führen. Bei diesem trifluorierten Indolyfulgid erhöht sich die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion um den Faktor 1,36 wenn die Wellenlänge über den Bereich der S_1 -Absorptionsbande durchgestimmt wird. Dies ist ausschließlich auf die Umwandlung von optischer in thermische Überschussenergie mit einer Effizienz von 18% zurückzuführen, da die Erhöhung monoton verläuft und nicht sprunghaft ansteigt. Somit kann ausgeschlossen werden, dass eine Variation der Anregungswellenlänge selektiv aktive Moden anregt, die ein Wellenpaket im angeregten Zustand durch die konischen Durchschneidung $CoIn_1$ effizienter ins Produkt leiten.

Bei Variation des umgebenden Lösungsmittels wird sowohl die Effizienz der Reaktion als auch ihre Dynamik geändert. Steigt die Polarität des Lösungsmittels, so nimmt die Quanteneffizienz von 6,7% in unpolarem Cyclohexan ($\epsilon = 2,02$) auf 1,0% in polarem Acetonitril ($\epsilon = 35,94$) ab, und die Reaktion verlangsamt sich von 2 ps in Cyclohexan auf 11 ps in Acetonitril. Des Weiteren treten bei der Ringöffnungsreaktion keine langlebigen Intermediate auf. Es handelt sich also um eine ultraschnelle, direkte Reaktion auf der Zeitskala weniger Pikosekunden.

Die beiden gerade vorgestellten für die Ringöffnungsreaktion direkt zugänglichen konischen Durchschneidungen $CoIn_1$ und $CoIn_2$ werden ebenfalls in CASSCF² Rechnungen [Nen07] gefunden. Hierbei ergibt sich, dass die Energie zunächst vom Franck-Condon Punkt zum relaxierten S_1 abnimmt. Bevor sie weiter zu den beiden isoenergetischen konischen Durchschneidungen hin abfällt, müssen zwei Energiebarrieren überwunden werden. Dies verlangsamt die Reaktion im Vergleich zur Ringschlussreaktion.

Der Winkel zwischen dem Indolyl- und dem Anhydridring sowie der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C6 (siehe Abbildung 4.8) werden bei den perizyklischen Reaktionen dieses trifluorierten Indolyfulgids als wichtige reaktive Koordinaten identifiziert, da in diesen Koordinaten die Unterschiede zwischen der geschlossenen *C*-Form und der offenen *Z*-Form besonders gut sichtbar werden. Sowohl der Winkel zwischen den beiden Ringgruppen, als auch der Abstand C1 und C6 nimmt auf dem Reaktionsweg vom elektronischen Grundzustand der *C*-Form über den relaxierten S_1 und die konische Durchschneidung $CoIn_1$, zum Minimum des elektronischen Grundzustands der *Z*-Form kontinuierlich zu [Nen07]. Der elektronische Grundzustand der *C*-Form zeigt einen ausgeprägten alternierenden Einfach-Doppelbindungscharakter im Cyclohexadienmotiv. Dieser schwächt sich auf dem Reaktionsweg über den Franck-Condon Punkt zum relaxierten S_1 immer mehr ab und die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen gleichen sich an. Schon an der konischen Durchschneidung $CoIn_1$ haben sich die Bindungslängen umgekehrt, was sich im Grundzustand der *Z*-Form weiter ausprägt [Nen07]. Somit haben sich die Doppelbindungen umgelagert und die elektrozyklische Reaktion ist vollzogen.

Nach derzeitigem Stand der Untersuchungen kann aber auch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass nach Anregen der *C*-Form des Indolyfulgids, zwei Gradienten vom Franck-Condon Punkt wegführen, und die Moleküle in zwei unterschiedliche lokale Minima des S_1

² Complete Active Space Self Consistent Field

relaxieren. Somit würden sich die Wege zu den zwei konischen Durchschneidungen bereits am Franck-Condon Punkt verzweigen. Ein solches Verhalten wurde bei Rechnungen am verwandten Pyrrolylfulgid gefunden. Hier ergaben sich zwei Gradienten vom Franck-Condon Punkt aus und es wurde kein relaxierter S_1 gefunden [Nen].

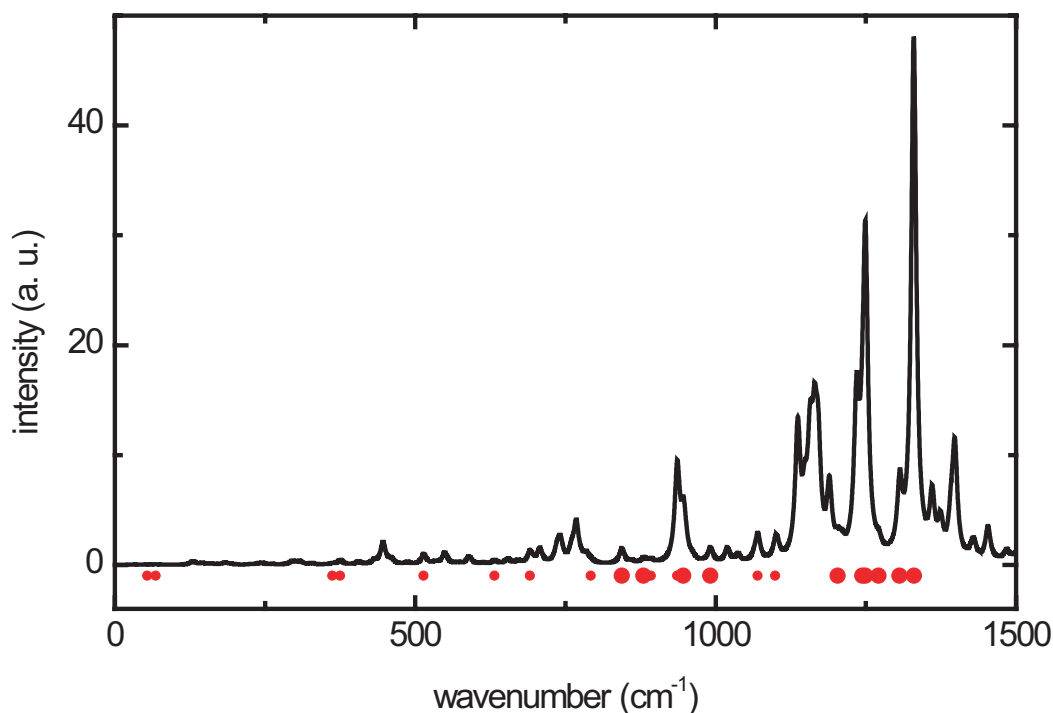


Abbildung 5.17: Berechnetes Infrarotspektrum der *C*-Form des trifluorierten Indolyfulgids aus einer Normalmodenanalyse. Die Normalmoden sind mit einer Halbwertsbreite von 10 cm^{-1} gaußverbreitert dargestellt, potentiell aktive Moden der Ringöffnungsreaktion sind mit roten Punkten markiert.

Um für die Ringöffnungsreaktion wichtige Schwingungsmoden zu identifizieren, wurde eine Normalmodenanalyse (Gaussian98, B3LYP/6-31G*) der *C*-Form durchgeführt. Das darin berechnete Infrarotspektrum ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die σ -Bindung (C1-C6 in Abbildung 4.8), die im Verlauf der Ringöffnungsreaktion gebrochen wird, in vielen Normalmoden eine starke Streckschwingung vollzieht. Dies ist bei 54, 68, 362, 375, 514, 632, 691, 792, 892, 936, 950, 1070 und 1099 cm^{-1} der Fall. In Abbildung 5.17 sind diese Normalmoden mit kleinen roten Punkten markiert. Eine besonders intensive Streckschwingung der σ -Bindung wird bei 844, 880, 946, 991, 1203, 1244, 1249, 1271, 1306 und 1330 cm^{-1} angeregt. Diese Moden sind mit großen roten Punkten in Abbildung 5.17 versehen.

Wie bereits erwähnt sind der Winkel zwischen dem Indolyl- und dem Anhydridring und der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C6 (siehe Abbildung 4.8) die wichtigsten reaktiven Koordinaten der Ringöffnungsreaktion. Dieser Winkel ändert sich lediglich bei den niederfrequenten Torsionsmoden unter 100 cm^{-1} signifikant. Der Abstand C1-C6 im Cyclohexadienmotiv ändert sich hingegen bei allen oben aufgezählten Normalmoden.

Somit kommen diese Normalmoden als aktive Moden der Ringöffnungsreaktion in Frage, wobei den beiden niederfrequentesten Moden bei 54 und 68 cm^{-1} eine Sonderstellung zu-

5 Die Ringöffnungsreaktion

kommt. Diese sind zwar weniger intensiv als viele andere aktive Moden (siehe Amplituden in Abbildung 5.17), aber hier ändern sich gleichzeitig beide reaktive Koordinaten.

Zusammenfassend lässt sich über die Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids sagen, dass es sich um eine ultraschnelle aktivierte Reaktion über zwei Barrieren im angeregten Zustand handelt. Langlebige Zwischenzustände wurden hierbei nicht beobachtet. Die Ringöffnungsreaktion verläuft bei Raumtemperatur in 1,4-Dioxan mit einer Zeitkonstante von 9 ps und einer Quanteneffizienz von 3,7%. Ihre Dynamik und Effizienz hängen dabei von vielen Parametern ab: Zum einen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und Effizienz mit sinkender Polarität des Lösungsmittels. Zum anderen wird die Reaktion ebenfalls schneller und effizienter, wenn dem Molekül überschüssige Schwingungsenergie in Form von Wärme oder optischer Überschlusenergie zugeführt wird.

6 Ringöffnungsreaktion nach Voranregung

Bei allen bisher beschriebenen Experimenten startet die Reaktion durch Lichtabsorption in einem thermalisierten elektronischen Grundzustand. In Abschnitt 5.1 wurde gezeigt, dass sich die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion erhöht, wenn durch eine höhere Proben temperatur oder kürzere Anregungswellenlänge ein elektronisch angeregter Zustand mit erhöhter Schwingungsenergie erzeugt wird. Dieses Verhalten wird in dem nun folgenden Experiment zur Ringöffnungsreaktion aus einem schwingungsangeregten Nichtgleichgewichtszustand, der durch einen Voranregeimpuls erzeugt wird, genauer untersucht. Hierfür wurde der Aufbau zur transienten Absorptionsspektroskopie mit zwei Anregeimpulsen, der in Abschnitt 3.3 beschrieben ist, verwendet. Wie schon dort beschrieben wird der Abstand zwischen Voranrege- und Anregeimpuls mit Δt_1 und der Abstand zwischen Anrege- und Abtastimpuls mit Δt_2 bezeichnet.

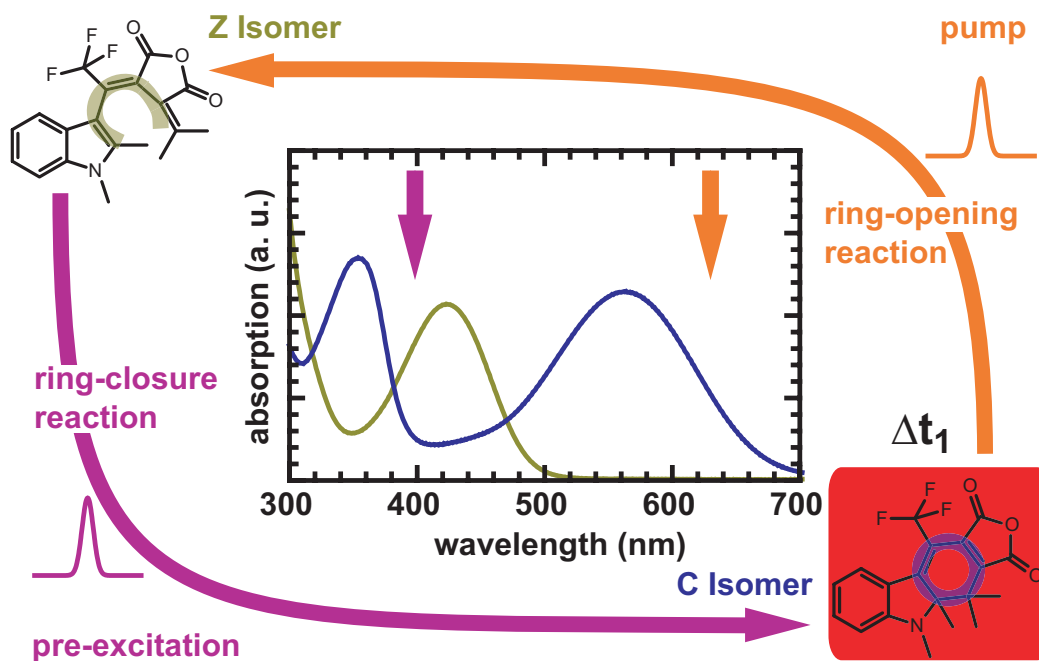


Abbildung 6.1: Schema der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung. *Z*-Form Moleküle werden durch einen Voranregeimpuls bei 400 nm angeregt und können in die *C*-Form reagieren. Nach einer Verzögerungszeit Δt_1 , werden diese erneut durch einen zweiten Anregeimpuls bei 630 nm in den elektronisch angeregten Zustand gebracht, noch bevor die Schwingungsrelaxation der *C*-Form Moleküle abgeschlossen ist. Dadurch wird die Ringöffnungsreaktion von schwingungsangeregten *C*-Form Molekülen in einem Nichtgleichgewichtszustand ausgelöst.

Zu Beginn des Experiments befindet sich die Probe im $PSS^{>570}$, das heißt 98% der Moleküle liegen in der *Z*-Form und 2% in der *E*-Form vor. Zu diesem Zeitpunkt sind keine *C*-Form

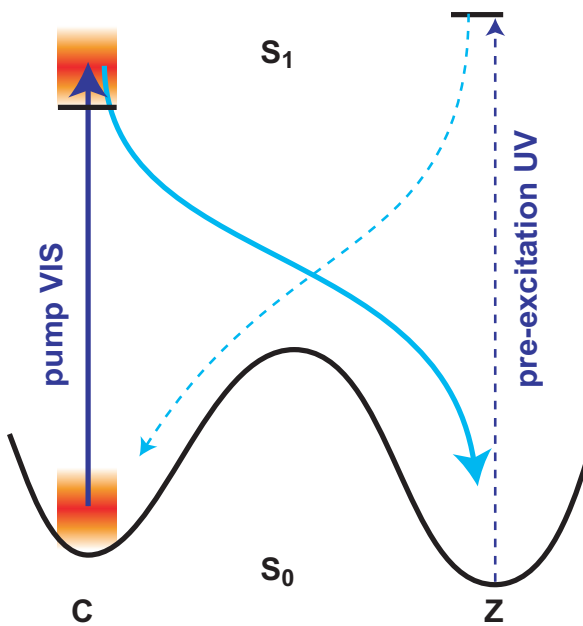


Abbildung 6.2: Schema der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung. Durch den Voranregeimpuls werden *Z*-Form Moleküle in einer Ringschlussreaktion in einen schwingungsangeregten Nichtgleichgewichtszustand der *C*-Form gebracht. Dieser wird durch den Anregeimpuls in den S_1 transferiert. Nun kann die Ringöffnungsreaktion nach Voranregung beobachtet werden.

Moleküle vorhanden. Durch den Voranregeimpuls bei 400 nm werden die offenen *Z*-Form Moleküle in den S_1 angeregt, siehe Abbildungen 6.1 und 6.2. Von dort reagieren etwa 15% der angeregten Moleküle wie in Abschnitt 4.4 beschrieben in die geschlossene *C*-Form. Die frisch gebildeten *C*-Form Moleküle befinden sich zunächst in einem schwingungsangeregten Nichtgleichgewichtszustand, der innerhalb von einigen 10 Pikosekunden ein thermisches Gleichgewicht erreicht. Regt man nun diese kürzlich geformten *C*-Form Moleküle mit einem weiteren Anregeimpuls bei 630 nm an, bevor sie relaxiert sind, so wird dieser schwingungsangeregte Nichtgleichgewichtszustand in den S_1 projiziert und die weitere Reaktion mit dem Abtastimpuls verfolgt. In diesem Kapitel wird auf diese Art und Weise die Dynamik und die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung, in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit Δt_1 zwischen dem Voranrege- und dem Anregeimpuls, untersucht. Abschließend werden die transienten Daten dieses Experiments simuliert. Dadurch können Informationen über die an den Reaktionen beteiligten Schwingungsmoden gewonnen werden.

6.1 Transiente Absorptionsspektroskopie mit zwei Anregeimpulsen

Die Abbildungen 6.3 und 6.4 bieten einen Überblick über die zeitlichen Absorptionsänderungen während dieses Experiments. In Abbildung 6.3 sind die Absorptionsänderungen der Ringschlussreaktion, ausgelöst durch den Voranregeimpuls (bei $\Delta t_2 = -6$ ps), als Funktion der Zeit dargestellt. Dieses Experiment wurde ohne zweiten Anregeimpuls durchgeführt und ergibt deshalb ähnlich Daten, wie sie bereits in Kapitel 4 vorgestellt wurden, nur mit einer geringeren Zeitauflösung von 1,3 ps. Deshalb sieht man die sehr schnelle subpikosekunden Reaktionsdynamik der Ringschlussreaktion, die ausführlich in Abschnitt 4 vorgestellt wurde, hier nur schwer, da sie mit der langen Kreuzkorrelationsfunktion gefaltet erscheint. Gut zu se-

hen sind langsamere transiente Absorptionsänderungen, die mit der Schwingungsumverteilung und dem Kühlen der Moleküle verbunden sind. Zu längeren Verzögerungszeiten entspricht das Differenzspektrum exakt dem stationären Differenzspektrum zwischen *C*- und *Z*-Form. Abbildung 6.4a zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus Abbildung 6.3. Die Daten des Experiments mit zwei Anregeimpulsen sind für den selben Zeit- und Wellenlängenbereich in Abbildung 6.4b zu sehen. Durch den zweiten Anregeimpuls treten ausgeprägte zusätzliche Absorptionsänderungen hervor. Neben sehr schnellen Änderungen um $\Delta t_2 = 0$, die Bewegungen im angeregten Zustand oder einem kohärenten Artefakt [Eng85] zugeordnet werden können, ist ein zusätzliches, über einige Pikosekunden andauerndes, Signal sichtbar.

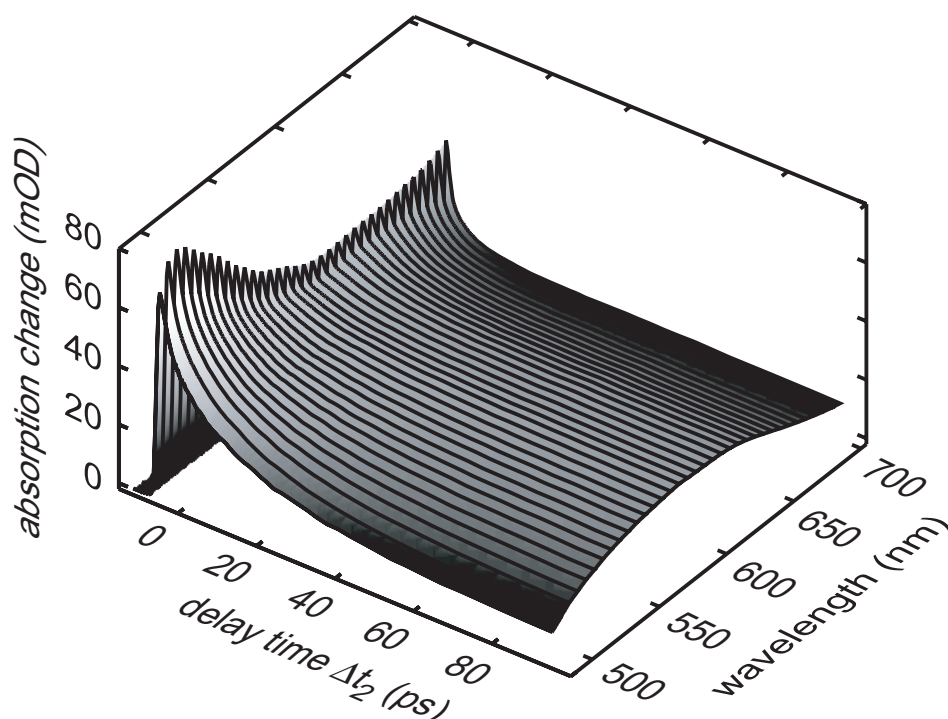


Abbildung 6.3: Überblick über die zeitabhängigen Absorptionsänderungen der ausschließlich durch den Voranregeimpuls induzierten Ringschlussreaktion als Funktion der Zeit.

Die Zeitabhängigkeit des zusätzlichen, durch den zweiten Anregeimpuls bei 630 nm ausgelösten Signals ist in Abbildung 6.5a (Kreise) deutlich erkennbar. Dort ist die transiente Absorptionsänderung bei einer Abtastwellenlänge von 580 nm dargestellt. Wie schon in Abschnitt 5.2 ausgeführt, ist für die Ringöffnungsreaktion bei dieser Wellenlänge das Absorptionssignal des angeregten Zustands maximal und die durch schwingungsangeregte Moleküle im elektronischen Grundzustand hervorgerufene Kühlsignatur hat einen Nulldurchgang. Darüber hinaus absorbieren hier *Z*-Form Moleküle im elektronischen Grundzustand nicht.

Die Zeitabhängigkeit zeigt folgende Besonderheiten: Wird nur der Voranregeimpuls auf die Probe gegeben (Linie), so folgt zum Voranregezeitpunkt ($\Delta t_2 = -6$ ps) eine schnelle Absorptionzunahme aufgrund der Bildung des elektronisch angeregten Zustands. Danach nimmt diese Absorption innerhalb von weniger als einer Pikosekunde wieder ab. In dieser Zeit ist die Ringschlussreaktion abgeschlossen. 15% der Moleküle sind in die *C*-Form reagiert. Alle Moleküle

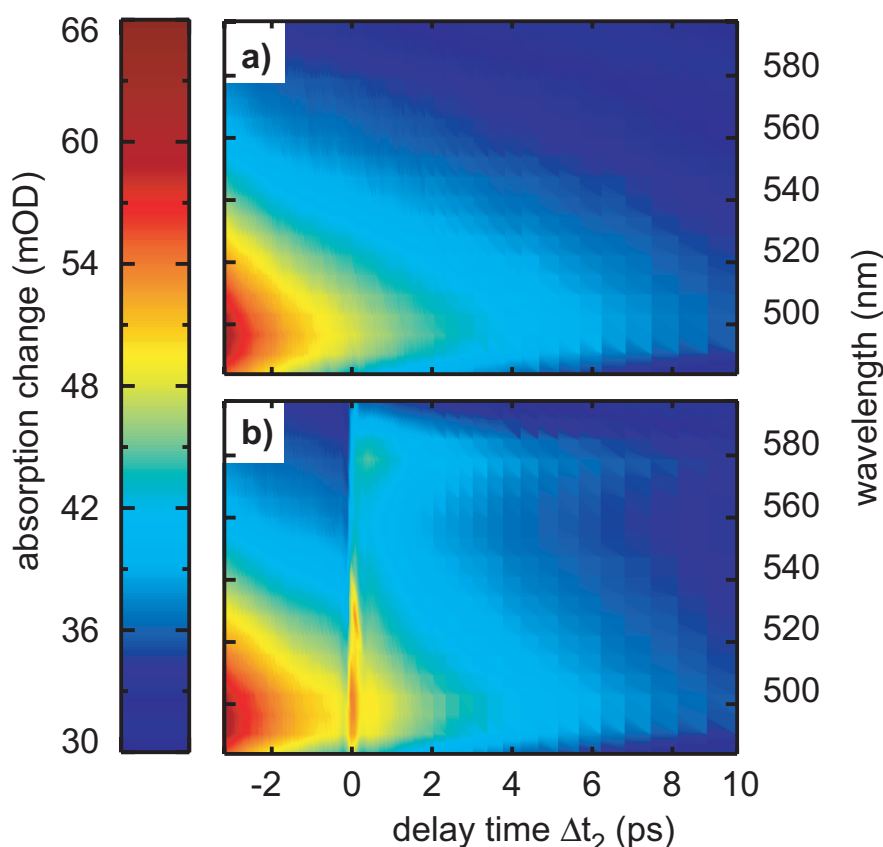


Abbildung 6.4: Überblick über die zeitabhängigen Absorptionsänderungen während des Experiments mit Voranregung. a) Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 6.3. b) Transiente Absorptionsänderungen der gleichen Region für eine Situation mit Voranregeimpuls ($\Delta t_2 = -6$ ps) gefolgt von einem Anregeimpuls.

befinden sich nun wieder im elektronischen Grundzustand. Transiente Absorptionsänderungen zu späteren Zeiten werden ausschließlich durch Schwingungs- und Orientierungsrelaxationen hervorgerufen. Bei der Wellenlänge des zweiten Anregeimpulses (630 nm) absorbieren einzig *C*-Form Moleküle. Der zweite Anregeimpuls regt ausschließlich, durch den Voranregeimpuls frisch gebildete *C*-Form Moleküle an. Dies wurde durch ein Experiment ohne Voranregeimpuls bestätigt. Hier ist lediglich ein kohärentes Artefakt zu sehen und keinerlei Dynamik erkennbar. Führt man nun das Experiment mit beiden Anregeimpuls durch (zweiter Anregeimpuls bei $\Delta t_2 = 0$), so beobachtet man folgende Absorptionsänderungen (Kreise): Für $\Delta t_2 < 0$ verhält sich das Signal identisch zum Experiment ohne zweiten Anregeimpuls. Zum Zeitpunkt $\Delta t_2 = 0$, der Ankunftszeit des zweiten Anregeimpulses, wird ein zusätzlicher Anstieg der Absorption beobachtet. Diese nimmt anschließend auf der Zeitskala von 10 ps ab. Für $\Delta t_2 > 20$ ps liegen die Kreise unter der Linie, die ohne zweiten Anregeimpuls erhalten wurde. Da zu diesem Zeitpunkt alle Moleküle wieder in den elektronischen Grundzustand zurückgekehrt sind und bei dieser Wellenlänge nur *C*-Form Moleküle absorbieren, bedeutet dies, dass ein gewisser Anteil der gerade durch den Voranregeimpuls gebildeten *C*-Form Moleküle durch den zweiten Anregeimpuls zurück in die offene Form geschaltet wurde.

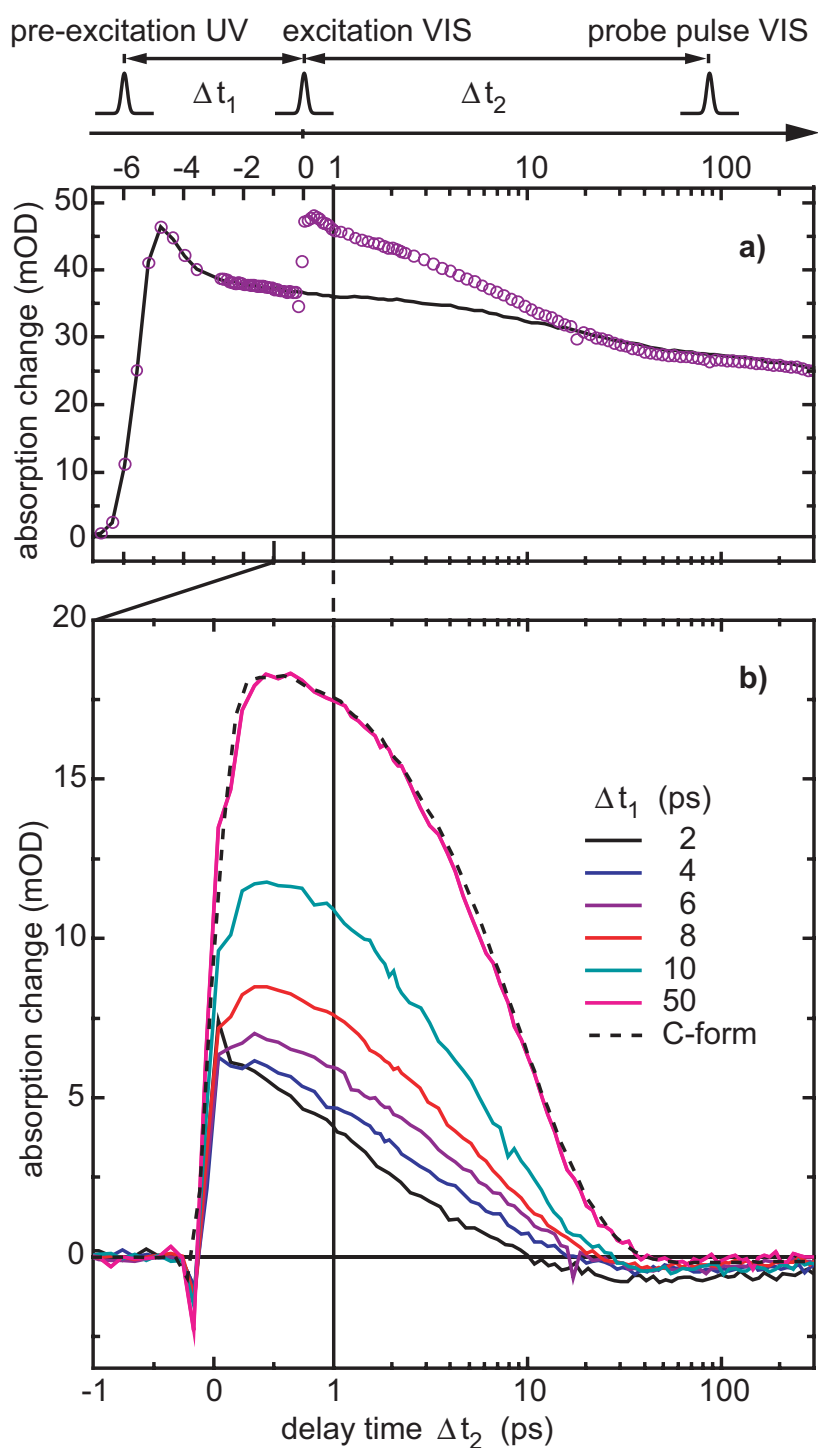


Abbildung 6.5: Transiente Absorptionsänderung der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung abgetastet bei 580 nm. Oben: Impulssequenz und zugehörige Verzögerungszeiten. a) Absorptionsänderung durch den Voranregeimpuls allein ausgelöst (Linie) und bei Voranregung ($\Delta t_1 = 6$ ps) und zweitem Anregeimpuls (Kreise). b) Differenzsignale (Daten nach Voranregung und Anregung minus Daten bei alleiniger Voranregung) für verschiedene Verzögerungszeiten Δt_1 (siehe Legende). Gestrichelte Linie: Absorptionsänderung bei Standard Anrege-Abfrage-Spektroskopie der Ringöffnungsreaktion einer Fulgidprobe im PSS⁴³⁵ (Amplitude mit 0,27 skaliert).

Die transienten Absorptionsänderungen, die durch den zweiten Anregeimpuls hervorgerufen werden, treten deutlicher hervor, wenn die Differenz zwischen den gemessenen Absorptionsänderungen mit und ohne den zweiten Anregeimpuls berechnet wird. In Abbildung 6.5b sind diese Differenztransienten für verschiedene Werte von Δt_1 dargestellt. Für eine große Verzögerungszeit zwischen Voranrege- und Anregeimpuls ($\Delta t_1 = 50$ ps) gleicht die Form des transienten Signals der Form, die im Standard Anrege-Abtast Experiment (gestrichelte Linie) der *C*-Form im PSS⁴³⁵ gemessenen wird. Daraus schließt man, dass spätestens nach 50 ps der Zusatzeffekt, der durch den Voranregimpuls ausgelöst wurde, verschwunden ist. Der Zerfall des Signals auf der Zeitskala von einigen Pikosekunden ist, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, hauptsächlich durch den Zerfall des elektronisch angeregten Zustands aufgrund von Produktbildung und interner Konversion begründet. Das Signal kann durch eine Exponentialfunktion mit einer Zeitkonstante von 9 ps modelliert werden. Wird nun die Verzögerungszeit (Δt_1) reduziert, so beobachtet man interessante Änderungen der Reaktionsdynamik: (i) Das Maximum der Absorptionszunahme ist reduziert. (ii) Der Zerfall des Signals ist beschleunigt, wobei die schnellsten Transienten bei sehr kleinen Verzögerungszeiten beobachtet werden. (iii) Man findet eine stark nichtexponentielle Form mit einem ultraschnellen Zerfall im Bereich von wenigen Pikosekunden. (iv) Die negative Signalamplitude zu langen Verzögerungszeiten ist größer.

Auf die Bedeutung dieser negative Signalamplitude wird nun detailliert eingegangen. Der negative Offset der Absorptionsdifferenz zu langen Verzögerungszeiten spiegelt die Abnahme der Absorption, aufgrund des Verschwindens der *C*-Form bei der Bildung des Produkts (*Z*-Form), wider. Diese Amplitude ist direkt mit der Ringöffnungsquanteneffizienz $QY_{S1}(T)$ verbunden. Während diese Amplitude und die damit verknüpfte Quanteneffizienz für große Werte von Δt_1 (und für Experimente an thermisch-relaxierten *C*-Form Molekülen) klein ist, steigt der Offset stark an, wenn der zweite Anregeimpuls dem Voranregeimpuls direkt folgt.

Bestimmung der Quanteneffizienz der Ringöffnung nach Voranregung

Um die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung zu bestimmen, wurde wie folgt vorgegangen: Die Absorptionsdifferenz aus Abbildung 6.5 wurde in einem Zeitbereich zwischen 60 und 150 ps der Verzögerungszeit Δt_2 zwischen Anrege- und Abtastimpuls, in dem das Signal konstant ist, gemittelt. So erhält man für jede Verzögerungszeit zwischen Voranrege- und Anregeimpuls Δt_1 separat einen relativen Wert für die Quanteneffizienz (in mOD). Als Unsicherheit dieser Größe wurde die Standardabweichung der gemittelten Messwerte eingesetzt.

Die Absorptionsänderung der Ringöffnungsreaktion (gestrichelte Linie in Abbildung 6.5b) wurde unter identischen Justagebedingungen gemessen. Diese verläuft wie in Abschnitt 6.1 bereits erwähnt, für den Bereich, in dem eine große Dynamik zu beobachten ist, identisch zur Absorptionsdifferenz im Experiment mit Voranregung bei einer Verzögerungszeit zwischen Voranrege- und Anregeimpuls von $\Delta t_1 = 50$ ps. Für lange Verzögerungszeiten sind die zeitlich konstanten Signalamplituden der beiden Kurven leicht unterschiedlich, aber innerhalb einer Standardabweichung miteinander vereinbar. Nun wurden die Mittelwerte der relativen Quanteneffizienzen (in mOD) so geeicht, dass die zeitlich konstante Signalamplitude der Ringöffnungstransiente der *C*-Form (gestrichelte Linie in Abbildung 6.5b) die stationär ermittelte Quanteneffizienz von 3,7% ergibt.

Die somit erhaltenen Quanteneffizienzen sind in Abbildung 6.6 als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den beiden Anregeimpulsen Δt_1 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass sie für kleine Werte von Δt_1 fast um den Faktor vier ansteigt. Für die kleinste Verzögerungszeit ($\Delta t_1 = 2$ ps) wird ein Anstieg der Quanteneffizienzen auf 13,5% ermittelt, wohingegen im stationären Experiment ein Wert von 3,7% gemessen wurde.

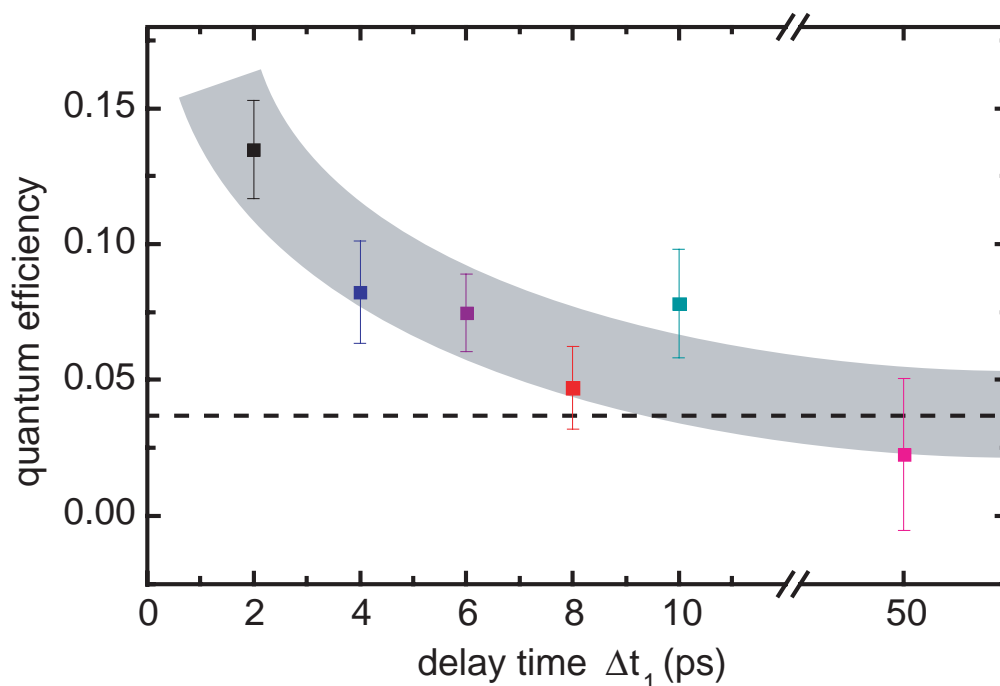


Abbildung 6.6: Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion schwingungsangeregter Moleküle als Funktion der Verzögerungszeit Δt_1 zwischen Voranrege- und Anregeimpuls. Gestrichelte Linie: Quanteneffizienz im stationären Fall.

In der Ringschlussmessung, die in Abschnitt 4 ausführlich beschrieben ist, konnte die Orientierungsrelaxationszeit der Moleküle (130 ps) eindeutig zugeordnet werden. Bei der hier vorgestellten Ringöffnungsreaktion nach Voranregung war die Verzögerungszeit zwischen Voranrege- und Anregeimpuls mit maximal 50 ps kleiner als die bestimmte molekulare Rotationszeitkonstante. Um hier die Quanteneffizienz zu bestimmen, wurde der Offset zwischen 60 ps und 150 ps ausgewertet. Dies liegt im gleichen Zeitbereich wie die Orientierungsrelaxation. Deshalb sollte die Drehung der Moleküle keine, oder nur eine sehr kleine Auswirkung zeigen. Diese sehr kleine Auswirkung sollte jedoch eine erhöhte Quanteneffizienz für längere Verzögerungszeiten vortäuschen, da in der hier verwendeten Polarisationsgeometrie mit der Zeit mehr Dipolmomente der Moleküle in den Abtastbereich hineindrehen, als herausdrehen. Es wurde aber der gegenteilige Effekt beobachtet: Die Quanteneffizienz sinkt mit größerer Verzögerungszeit zwischen Voranrege- und Anregeimpuls. Also sind die gerade vorgestellten Ergebnisse nicht auf einen Rotationseffekt zurückzuführen. Ein solcher Effekt würde sogar deren Amplitude reduzieren.

6.2 Direkte Messung der Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung

Bei der Untersuchung der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung wurden sehr interessante Ergebnisse erzielt. Durch die Messung von kompletten Datensätzen $\Delta A(\lambda, \Delta t_1, \Delta t_2)$ jeweils mit und ohne zweiten Anregeimpuls, konnte die Dynamik und die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung aufgeklärt werden. Folgt der zweite Anregeimpuls früher auf den Voranregeimpuls, so wird die Reaktion schneller und die Quanteneffizienz größer.

Nun stellt sich die Frage, ob es nicht eine Möglichkeit gibt, exklusiv die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung zu messen, ohne dafür einen solchen kompletten transienten Datensatz jeweils mit und ohne zweiten Anregeimpuls aufzunehmen. Hierfür wurde ein Verfahren entwickelt, das ausschließlich diese Quanteneffizienz als Funktion von Δt_1 misst. Damit kann in vergleichbarer Messzeit eine deutlich höhere Genauigkeit erzielt werden.

In Abschnitt 6.1 wurde klar, dass die konstante negative Absorptionsdifferenz zu langen Verzögerungszeiten die Quanteneffizienz widerspiegelt. Deshalb wird in dieser Messung eine konstante Verzögerungszeit von $\Delta t_2 = 100$ ps gewählt und nur der zeitliche Abstand zwischen Voranrege- und Anregeimpuls variiert. Ein zweiter Hauptunterschied zur Methode aus Abschnitt 6.1 liegt in der direkten Messung der Differenztransiente. Hierzu blockt ein Chopper jeden zweiten Anregeimpuls. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird mittels zweier baugleicher Spektrometer referenziert: Der Abtastimpuls wird in zwei identische Impulse aufgeteilt. Der eigentliche Abtastimpuls durchläuft die Probe zur Zeit $\Delta t_2 = 100$ ps. Der sogenannte Referenzimpuls durchläuft die Probe etwa 1 ns früher, also deutlich vor dem Voranrege- und Anregeimpuls und wird zur Referenzierung im zweiten baugleichen Spektrometer detektiert. Diese neue Referenzierungsmethode wird ausführlich in [Dra09a] beschrieben. In [Bru09a] findet sich ein Vergleich der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung von drei unterschiedlich substituierten Fulgiden.

In Abbildung 6.7 ist die transiente Absorptionsdifferenz 100 ps nach dem Anregeimpuls bei einer Abtastwellenlänge von 554 nm in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit Δt_1 zwischen dem Voranrege- und dem Anregeimpuls dargestellt. Ein negatives Signal in Abbildung 6.7 ist mit der Abnahme von *C*-Form Molekülen verbunden, da bei der Abtastwellenlänge 554 nm nur diese absorbieren. Ein positives Signal würde bedeuten, dass aufgrund des Anregeimpulses mehr *C*-Form Moleküle gebildet werden.

Zu negativen Verzögerungszeiten trifft der Anregeimpuls die Probe schon vor dem Voranregeimpuls. Da zu diesem Zeitpunkt lediglich *Z*-Form Moleküle, die nur bei Wellenlängen kleiner als 450 nm absorbieren, im Detektionsvolumen der Probe vorhanden sind, ändert der Anregeimpuls bei 630 nm die Probenzusammensetzung nicht. Durch den Voranregeimpuls wird dann die Ringschlussreaktion ausgelöst. Da allerdings direkt die Differenztransiente gemessen wird und so auf den Effekt des Voranregeimpulses referenziert wurde, verschwindet die Absorptionsänderung zu negativen Verzögerungszeiten. Folgt der Anregeimpuls erst nach dem Voranregeimpuls, so beobachtet man ein negatives Signal. Der Voranregeimpuls regt *Z*-Form Moleküle an, wovon etwa 15% mit einer Zeitkonstante von 0,3 ps in die *C*-Form reagieren. Diese wiederum absorbieren den Anregeimpuls und einige der frisch gebildeten

6.2 Direkte Messung der Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung

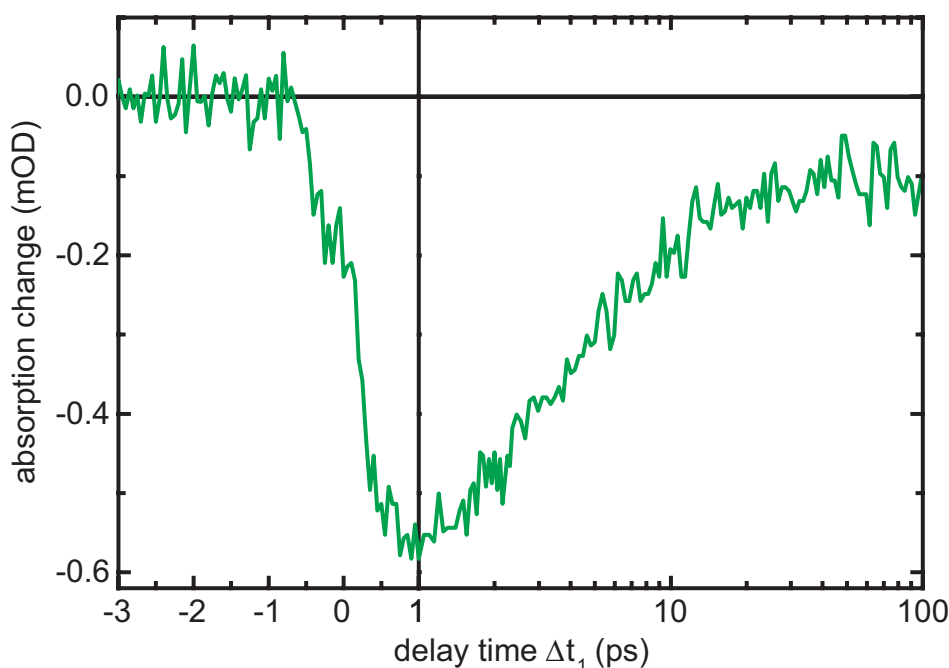


Abbildung 6.7: Transiente Absorptionsdifferenz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung, gemessen zur Zeit $\Delta t_2 = 100$ ps nach dem Anregeimpuls bei einer Abtastwellenlänge von 554 nm in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit Δt_1 zwischen dem Voranrege- und dem Anregeimpuls. Details siehe Text.

C-Form Moleküle reagieren zurück in die *Z*-Form. Da die Anzahl der *C*-Form Moleküle in der Probe durch den Anregeimpuls abnimmt, ist diese negative Signalamplitude ein Maß für die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung.

Zu großen Verzögerungszeiten $\Delta t_1 > 50$ ps zwischen Voranrege- und Anregeimpuls beobachtet man eine konstante negative Absorptionsdifferenz. Nun sind die durch den Voranregeimpuls gebildeten *C*-Form Moleküle bereits im thermischen Gleichgewicht. Somit kann diese Signalamplitude der stationär gemessenen Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion von 3,7% zugeordnet werden. Für kürzere Verzögerungszeiten Δt_1 steigt der Betrag des Signals an. Die Ringöffnungsreaktion nach Voranregung wird also effizienter. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen des vorherigen Abschnitts 6.1. Um den Zeitpunkt $\Delta t_1 = 0$ treffen der Voranregeimpuls und der Anregeimpuls zeitgleich auf die Probe. Nun regt der Anregeimpuls keine frisch gebildeten *C*-Form Moleküle im elektronischen Grundzustand, sondern *Z*-Form Moleküle im elektronisch angeregten Zustand an. Deshalb kann wegen der Impulslänge des Voranregeimpulses von etwa 1 ps und der Reaktionszeit des Ringschlusses von 0,3 ps im Zeitbereich -1 ps $< \Delta t_1 < -1$ ps sequenzielle Anregung in höher angeregte Zustände stattfinden. In diesem Zeitbereich sind die Daten daher schwierig zu interpretieren.

Die transiente Absorptionsdifferenz aus Abbildung 6.7 wurde in Abbildung 6.8 (Kreise) in die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung umgerechnet. Hierfür wurde der konstanten Signalamplitude zu großen Verzögerungszeiten Δt_1 zwischen Voranrege- und Anregeimpuls die stationär ermittelte Quanteneffizienz von 3,7% zugeordnet. Die gesamte Kurve wurde wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben mit der Amplitude der Ringschlussreaktion,

abgetastet bei 630 nm, skaliert. Somit wird sichergestellt, dass sich die Messdaten immer auf die gleiche Anzahl frisch gebildeter *C*-Form Moleküle beziehen. Die Quadrate in Abbildung 6.8 sind aus Abbildung 6.6 übernommen. Hier wurde die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, für die Verzögerungszeiten $\Delta t_1 = 2, 4, 6, 8, 10$ und 50 ps ermittelt.

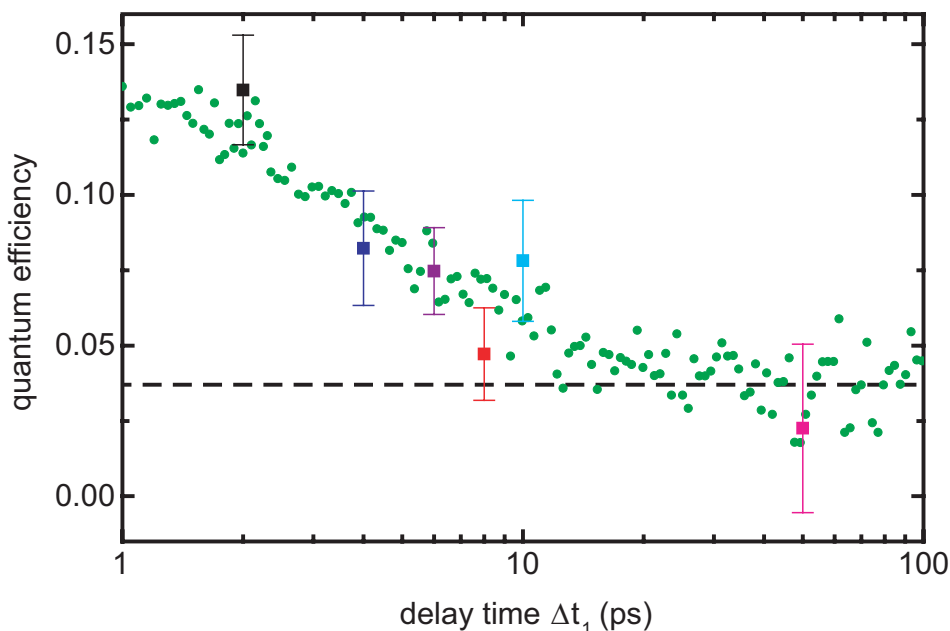


Abbildung 6.8: Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion schwingungsangeregter Fulgid-Moleküle als Funktion der Verzögerungszeit Δt_1 zwischen Voranrege- und Anregeimpuls. Kreise: direkt gemessen, Abtastwellenlänge 554 nm, $\Delta t_2 = 100$ ps. Quadrate: aus Abbildung 6.6. Gestrichelte Linie: Quanteneffizienz im stationären Fall.

Wie man in Abbildung 6.8 erkennen kann, stimmen die Quanteneffizienzen aus beiden verschiedenen Messungen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut überein. Beide Messmethoden finden einen Anstieg der Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung für kurze Verzögerungszeiten zwischen Voranrege- und Anregeimpuls. Diese steigt vom stationären Wert von 3,7% auf mehr als das dreifache an, wenn zwischen den beiden Anregungen etwa 1 bis 2 ps vergehen.

6.3 Simulation der transienten Daten der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung

In Abschnitt 6.1 wurde gezeigt, dass sich bei der Ringöffnungsreaktion aus dem Nichtgleichgewichtszustand des trifluorierten Indolyfulgids die Quanteneffizienz erhöht und die Reaktionszeit verkürzt, wenn die Verzögerungszeit zwischen Voranrege- und Anregeimpuls verkleinert wird. Um dieses Verhalten besser zu verstehen, werden in diesem Abschnitt drei Modelle vorgestellt, um die Beobachtungen unter unterschiedlichen Annahmen zu erklären. Diese

6.3 Simulation der transienten Daten der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung

Modelle unterscheiden sich in der Art und Weise, wie die Dynamik der Schwingungsrelaxation behandelt wird. In allen Modellen wird angenommen, dass die Nichtgleichgewichtspopulation, die durch den Voranregimpuls und die dadurch ausgelöste Ringschlussreaktion erzeugt wurde, durch den Anregeimpuls in den elektronisch angeregten S_1 -Zustand der C -Form übertragen wird. Der weitere Ringöffnungsreaktionsweg folgt nun den zwei aktivierten Kanälen IC und PC, die in Abschnitt 5.3 eingeführt wurden. Des Weiteren setzt man voraus, dass die durch den Voranregeimpuls gelieferte Überschussenergie im Schwingungssystem gespeichert ist. Der Einfachheit halber wird die Schwingungsüberschussenergie durch eine effektive Temperatur beschrieben. Zwar dauert eine solche Thermalisierung einige Pikosekunden, dennoch wird hier diese stark vereinfachte Näherung verwendet, die es erlaubt, qualitative Ergebnisse zu erhalten.

Um zu berücksichtigen, dass die Überschussenergie nur unvollständig umverteilt ist, werden im Folgenden unterschiedliche Situationen diskutiert, in denen in Erwägung gezogen wird, dass es unterschiedliche Gruppen von Schwingungsmoden im Molekül gibt, mit jeweils verschiedenen effektiven Temperaturen $T_i(t)$. In allen diskutierten Fällen wird angenommen, dass die effektiven Temperaturen $T_i(t)$ des Schwingungssystems exponentiell von Starttemperaturen $T_{\text{start},i}(t)$, die durch den Voranregeimpuls erzeugt wurden, mit den Zeitkonstanten $\tau_{\text{cool},i}$ zerfallen und schließlich Raumtemperatur T_{end} erreichen:

$$T_i(t) = (T_{\text{start},i} - T_{\text{end}}) \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{cool},i}}\right) + T_{\text{end}} \quad . \quad (6.1)$$

Dieses Kühlen ist mit Wärmeübertrag auf andere Freiheitsgrade verbunden. Schließlich wird die Überschussenergie an das benachbarte Lösungsmittel abgegeben. Einen Vergleich zwischen den experimentellen Daten und den drei im Folgenden vorgestellten Modellen, die sich nur in der Art, wie die Thermalisierung behandelt wird, unterscheiden, bietet Abbildung 6.9.

In den Simulationen wird die Absorptionsänderung aus den Populationen $N_r(t)$ der beteiligten Zustände $r = Z, C, S_1$ berechnet. Hierbei verwendet man die normierte Änderung der relativen Extinktionskoeffizienten $\Delta\epsilon_Z = 0$, $\Delta\epsilon_C = 1$ und $\Delta\epsilon_{S_1} = 5.3$, die aus den zeitaufgelösten Daten der Ringöffnungsreaktion bei der Abtastwellenlänge 580 nm ermittelt wurden. Details dazu bietet Anhang B. Es wird vorausgesetzt, dass sich die effektiven Temperaturen $T_i(t)$ der Schwingungsmoden in den Molekülen nach dem Voranregeimpuls gemäß Gleichung 6.1 entwickeln. Nach der Verzögerungszeit Δt_1 regt der zweite Anregeimpuls eine Anzahl ΔN_r an C -Form Molekülen aus dem Grundzustand im Nichtgleichgewicht mit Schwingungsmoden bei effektiven Temperaturen $T_i(t)$ in den S_1 -Zustand an. Anschließend wird die zeitabhängige Absorptionsänderung, die aus den verschiedenen Populationen $N_r(t)$ der Zustände Z, C und S_1 herrührt, in Schritten von 10 fs simuliert. Hierbei wird $\Delta N_r(t)$ für jedem Schritt aus einem Ratengleichungssystem berechnet, in dem $N_r(t)$ und die mikroskopischen Raten

$$k_{\text{PC}}(T_i(t)) = A_{\text{PC}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{A,PC}}}{k_B T_i(t)}\right) \quad \text{und} \quad (6.2)$$

$$k_{\text{IC}}(T_i(t)) = A_{\text{IC}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{A,IC}}}{k_B T_i(t)}\right) \quad (6.3)$$

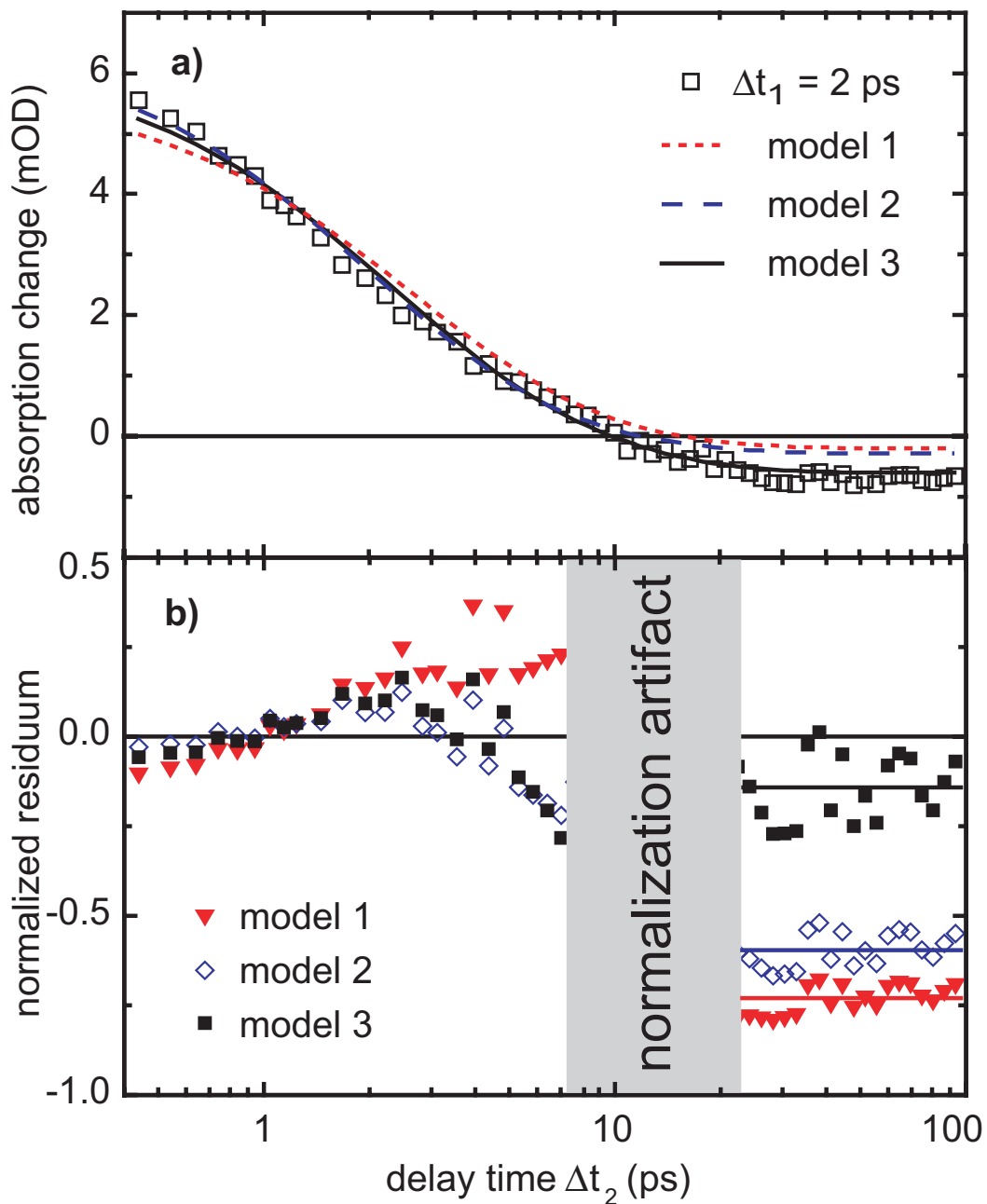


Abbildung 6.9: Vergleich zwischen den drei Modellen und den experimentellen Daten abgetastet bei 580 nm. a) Gemessene transiente Absorptionsänderung für $\Delta t_1 = 2$ ps (Quadrate) und simulierte Absorptionsänderungen (Linien). b) Normalisiertes Residuum zwischen Modellkurven und experimentellen Daten. Die Linien zu langen Zeiten sind Leitlinien.

6.3 Simulation der transienten Daten der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung

mit $E_{A,PC} = 1055 \text{ cm}^{-1}$, $A_{PC} = 0,63 \text{ ps}^{-1}$, $E_{A,IC} = 375 \text{ cm}^{-1}$ und $A_{IC} = 0,63 \text{ ps}^{-1}$ verwendet werden. Die so berechneten Absorptionsänderungen werden in einer globalen Fitprozedur, die auf dem Levenberg-Marquardt Algorithmus [Num] basiert, an das gemessene Absorptionssignal für alle untersuchten Δt_1 und $0,4 \text{ ps} < \Delta t_2 < 100 \text{ ps}$ angepasst, um die freien Fitparameter der im Folgenden beschriebenen Modelle zu ermitteln. Mittels der temperaturabhängigen und somit zeitabhängigen Raten $k_{PC}(T_i(t))$ und $k_{IC}(T_i(t))$ wird versucht den multiexponentiellen Verlauf der Absorptionsdifferenzen aus Abbildung 6.5 nachzubilden.

Modell 1

In diesem einfachsten Modell wird angenommen, dass die Überschussenergie aus der Ringschlussreaktion instantan und vollständig thermalisiert und sich über alle Schwingungsmoden des Moleküls verteilt, siehe Abbildung 6.10a. Da laut DFT-Rechnungen die Grundzustände der *C*- und *Z*-Form nahezu isoenergetisch sind, setzt man voraus, dass die Energie des Anregungsphotons ausschließlich im Schwingungssystem des Moleküls gespeichert ist. Unter diesen Umständen wird der durch die Energie des Voranregeimpulses ($h\nu = 3,1 \text{ eV}$) hervorgerufene Temperaturanstieg nach dem Einstein-Modell [Ada92] aus den Schwingungsfrequenzen des Moleküls berechnet [Ham97]. Diese Schwingungsfrequenzen erhält man in einer Normalmodenanalyse (Gaussian98, B3LYP/6-31G*). In diesem Fall bestimmt man die effektive Starttemperatur nach der Ringschlussreaktion zu $T_{\text{start}} = 810 \text{ K}$. In Modell 1, in dem eine feste Starttemperatur angenommen wird, wird der zeitliche Verlauf der transienten Absorptionsdaten mit einem freien Parameter, der Kühlzeit τ_{cool} , angepasst. Diese ergibt sich zu $\tau_{\text{cool}} = 7,4 \text{ ps}$. Die simulierte Zeitabhängigkeit ist in Abbildung 6.9a (gestrichelte rote Linie) und das normierte Residuum (Differenz zu den gemessenen Daten geteilt durch die gemessenen Daten) in Abbildung 6.9b für die kürzeste gemessene Verzögerungszeit von $\Delta t_1 = 2 \text{ ps}$ gezeigt. Bei den dargestellten Daten findet man eine qualitative Übereinstimmung zwischen Simulation und experimentellen Daten, aber auch zwei beachtliche Unterschiede: Der Zerfall der Absorptionsänderung ist in den experimentellen Daten steiler als in der Simulation. Des Weiteren ist der Offset zu langen Verzögerungszeiten, der ein Maß für die Effizienz der Ringöffnungsreaktion ist, um etwa einen Faktor von 3,5 zu klein. Offenbar erlaubt es ein vollständig ausgeglichenes Schwingungssystem dem Fulgid nicht, die hohe Energiebarriere im photochemisch aktiven Reaktionspfad effizient zu bewältigen. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der speziellen Wahl der Verzweigungsausbeute η , die in Abschnitt 5.3 eingeführt wurde.

Modell 2

Die einfachste Erweiterung von Modell 1 entfernt die Einschränkung einer fixen Starttemperatur, indem zwei Arten von Moden angenommen werden. Es wird vorausgesetzt, dass Moden, die für die Aktivierung der Kanäle IC und PC verantwortlich sind, die gleiche beliebige Starttemperatur T_{start} haben, während eine andere Gruppe von Schwingungsmoden die restliche Überschussenergie aufnimmt, um die Energieerhaltung sicherzustellen. Deshalb werden in Modell 2 zwei Fitparameter verwendet, die Starttemperatur T_{start} zur Zeit des Voranregeimpulses und die Kühlzeit τ_{cool} der Moden. Dieses Modell ergibt eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der gemessenen Zeitabhängigkeit der Absorptionsänderung während der ersten Pikosekunden (siehe hierzu Abbildung 6.9a und b). Für die Fitparameter ergibt sich: $\tau_{\text{cool}} = 5,4 \text{ ps}$ und $T_{\text{start}} = 1160 \text{ K}$. Dennoch kann der Offset zu langen Verzögerungszeiten

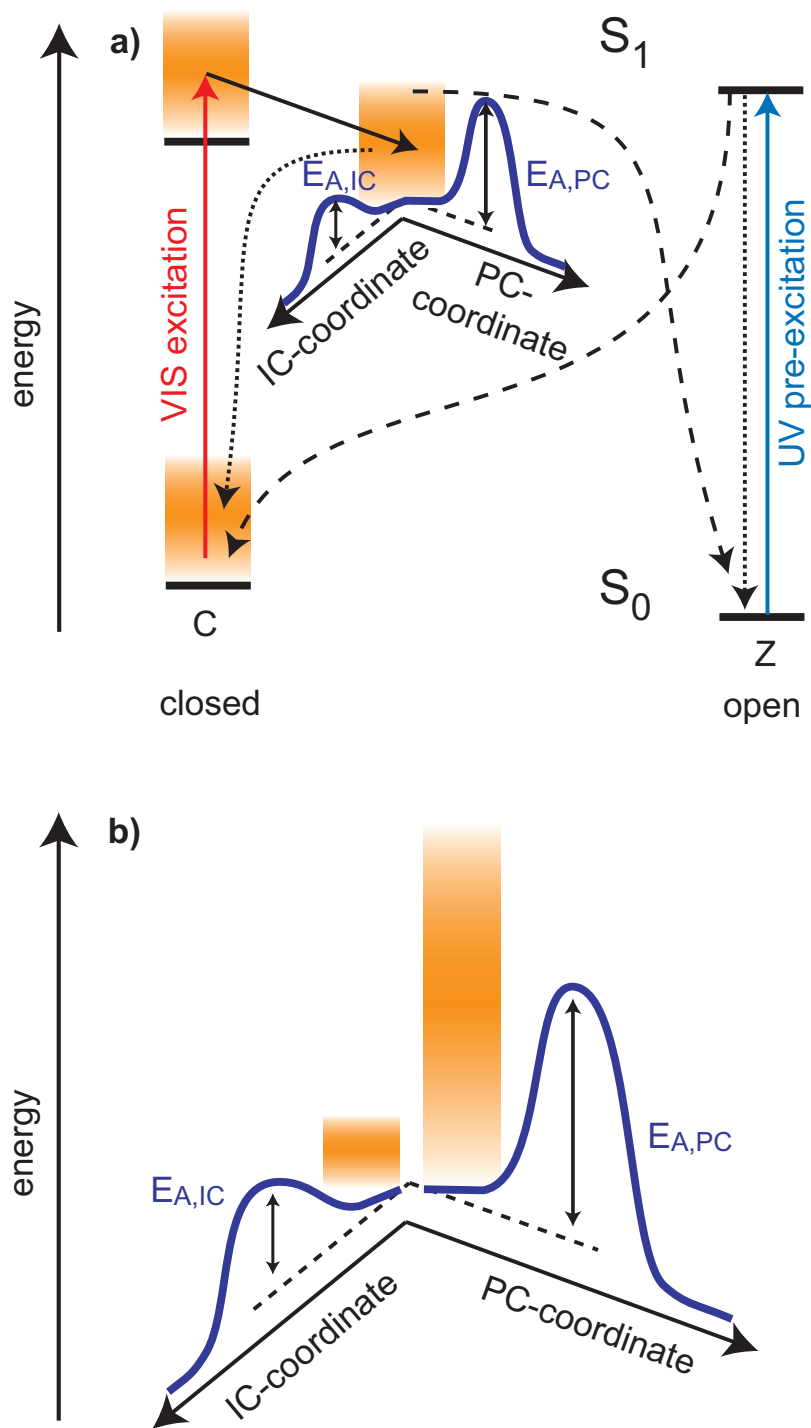


Abbildung 6.10: Reaktionsschema der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung. Mittels einer vorgeschalteten Ringschlussreaktion werden C-Form Moleküle gebildet. Diese befinden sich zunächst in einem Nichtgleichgewichtszustand der Schwingungspopulation. Diese wird durch den Anregeimpuls in den S_1 -Zustand transferiert. Nun verläuft die Reaktion entlang der beiden aktivierten Kanäle PC und IC. a) Fall für Modell 1: Allen Schwingungsmoden wird die gleiche effektive Temperatur zugewiesen. b) Vergrößertes Detail der zwei Energiebarrieren im elektronisch angeregten Zustand für Modell 3. Hier sind photochemisch aktive Schwingungsmoden höher angeregt, als Moden, die an die interne Konversion koppeln. Dies erlaubt eine schnellere und effizientere Ringöffnungsreaktion.

nicht befriedigend simuliert werden. Aus diesem Grund ist auch Modell 2 nicht in der Lage, die im Experiment beobachtete Reaktionsquanteneffizienz zu erklären.

Modell 3

Eine genauere Betrachtung zeigt, dass die Effizienz der Photochemie gegenüber der internen Konversion erhöht werden muss, um die Messdaten zu erklären. Deshalb werden unterschiedliche effektive Temperaturen T_{PC} und T_{IC} für die Moden eingeführt, die an die zwei Reaktionskanäle PC und IC koppeln. Dies ist schematisch in Abbildung 6.10b dargestellt. Man nimmt also an, dass drei verschiedene Gruppen von Schwingungsmoden in diesem Molekül existieren, die anfänglich ungekoppelt sind. Zum einen hat man die photochemisch aktiven Moden mit der effektiven Temperatur T_{PC} , die die Bewegung in Richtung der Ringöffnungsreaktion begünstigen. Zum anderen gibt es die Moden, die an die interne Konversion zurück in den Grundzustand der *C*-Form koppeln. Diesen wird die effektive Temperatur T_{IC} zugeordnet. Die dritte Gruppe nimmt die verbleibende Überschussenergie aus der Ringschlussreaktion auf. Die freien Fitparameter in diesem Modell sind die zwei Starttemperaturen $T_{start,PC}$ und $T_{start,IC}$, sowie die zugehörigen Kühlzeiten $\tau_{cool,PC}$ und $\tau_{cool,IC}$. Der Fit dieses Modells an die experimentellen Daten erzielt eine gute Übereinstimmung (für alle Verzögerungszeiten Δt_1) sowohl für die Zeitabhängigkeit, als auch für den Offset zu langen Zeiten. Dies ist exemplarisch für $\Delta t_1 = 2$ ps in Abbildung 6.9a und b in schwarz dargestellt. In Abbildung 6.11 werden die experimentellen Daten und die Simulation nach Modell 3 für drei verschiedene Verzögerungszeiten Δt_1 gezeigt.

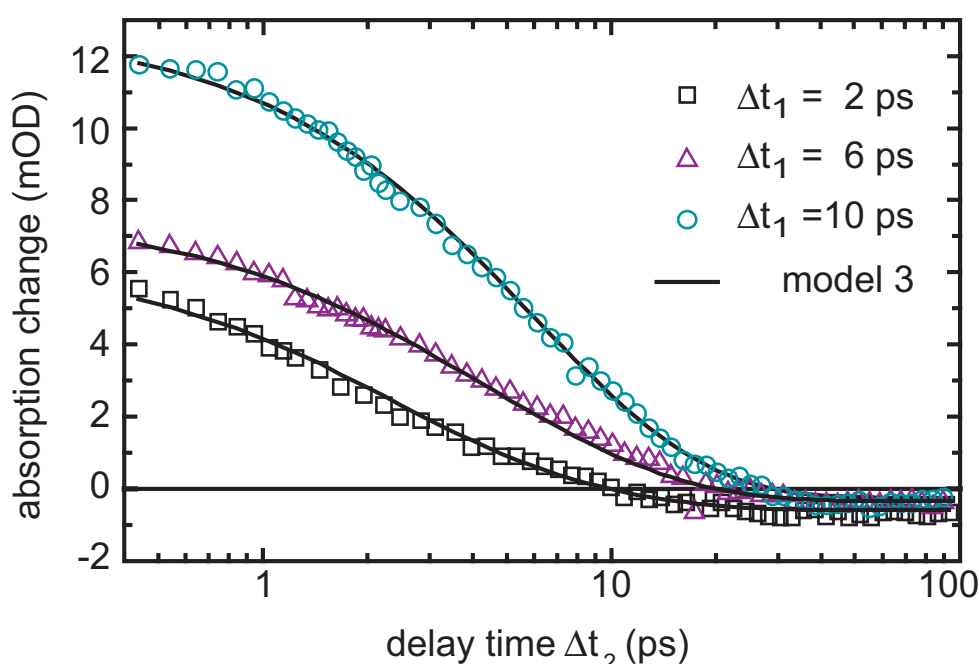


Abbildung 6.11: Vergleich zwischen Modell 3 und den experimentellen Daten abgetastet bei 580 nm. Gemessene transiente Absorptionsänderungen für $\Delta t_1 = 2$ ps, 6 ps, 10 ps (Symbole) und simulierte Absorptionsänderungen (Linien) nach Modell 3.

Die globale Analyse unter Verwendung von Modell 3 ergibt eine hohe Starttemperatur von $T_{start,PC} = 2080$ K für die photochemisch aktiven Moden. Für die Moden der internen Konver-

sion ist die Starttemperatur mit $T_{\text{start,IC}} = 410$ K nahe der Raumtemperatur und nähert sich dieser mit einer Zeitkonstante von 20 ps an. Die Überschussenergie verbleibt für einige Pikosekunden in den photochemisch aktiven Moden. Hierbei erniedrigt sich die hohe Starttemperatur mit der kurzen Zeitkonstante von $\tau_{\text{cool}} = 4,6$ ps. Also behalten die vorangeregten Fulgid Moleküle nur für eine kurze Zeit ausreichende Anregung in den aktiven Moden, um effizient photochemisch zu reagieren. Nach dieser Zeitspanne wird die Überschussenergie an andere Moden weitergeleitet und modenspezifische Reaktionen werden nicht mehr beobachtet. Die aus der Simulation erhaltenen Ergebnisse stimmen vollkommen mit den direkten Beobachtungen aus Abbildung 6.5b überein. Dort nähert sich die Form der Absorptionsänderungskurven bei Voranregung nach einigen Pikosekunden der Form derer ohne Voranregung an.

In der bisher beschriebenen globalen Analyse, wurde die Simulation an die transienten Absorptionsdifferenzen für alle gemessenen Verzögerungszeiten Δt_1 gleichzeitig angepasst. Passt man die Simulation jedoch separat für jede Verzögerungszeit Δt_1 an die transiente Absorptionsdifferenzkurve an, so erhält man die effektiven Temperaturen zum Zeitpunkt des jeweiligen zweiten Anregeimpulses. Diese sind in Abbildung 6.12 für die photochemisch aktiven Moden und die Moden, die an die interne Konversion koppeln, für Modell 3 berechnet, dargestellt. Zusätzlich ist in dieser Abbildung in jeweils der gleichen Farbe der Verlauf der effektiven Temperatur eingezeichnet, die man aus der globalen Anpassung erhält. Dies ist beispielhaft für die zwei verschiedenen Verzweigungsausbeuten von $\eta = 1$ und $\eta = 0,4$ vorgeführt. Hier ist zu erkennen, dass die Verzweigungsausbeute η das qualitative Bild nicht ändert. Man findet, dass die effektive Temperatur der photochemisch aktiven Moden unabhängig von η immer deutlich höher ist und schneller abnimmt als die effektive Temperatur der Schwingungsmoden der internen Konversion. Auch wird die in der globalen Anpassung erhaltene effektive Temperaturkurve gut in den Einzelanpassungen reproduziert. Somit ist nochmals bestätigt, dass die globale Anpassung jede, einzeln gemessene, transiente Absorptionsdifferenz gut wiedergibt und nicht einzelne Transienten durch eine andere Parameterwahl nochmals deutlich besser angepasst werden können.

6.4 Diskussion der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung

Die Messung der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung kann als inkohärentes open loop Kontrollexperiment angesehen werden. Durch Variation der Verzögerungszeit zwischen Voranrege- und Anregeimpuls gelang es, die Quanteneffizienz und Dynamik der Ringöffnungsreaktion zu beeinflussen.

Vergleicht man nun die Ergebnisse der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung mit denen der Experimente bei erhöhter Proben temperatur, so stellt man fest, dass in beiden Fällen die Quanteneffizienz größer, und die Reaktion schneller geworden ist. Dennoch ist es nicht möglich, die Ergebnisse der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung durch eine gleichmäßige Temperaturerhöhung zu erklären. Dies wird erst möglich, indem man unterschiedliche Gruppen von Moden einführt, wie in Modell 3, denen verschiedene effektive Temperaturen zugewiesen werden.

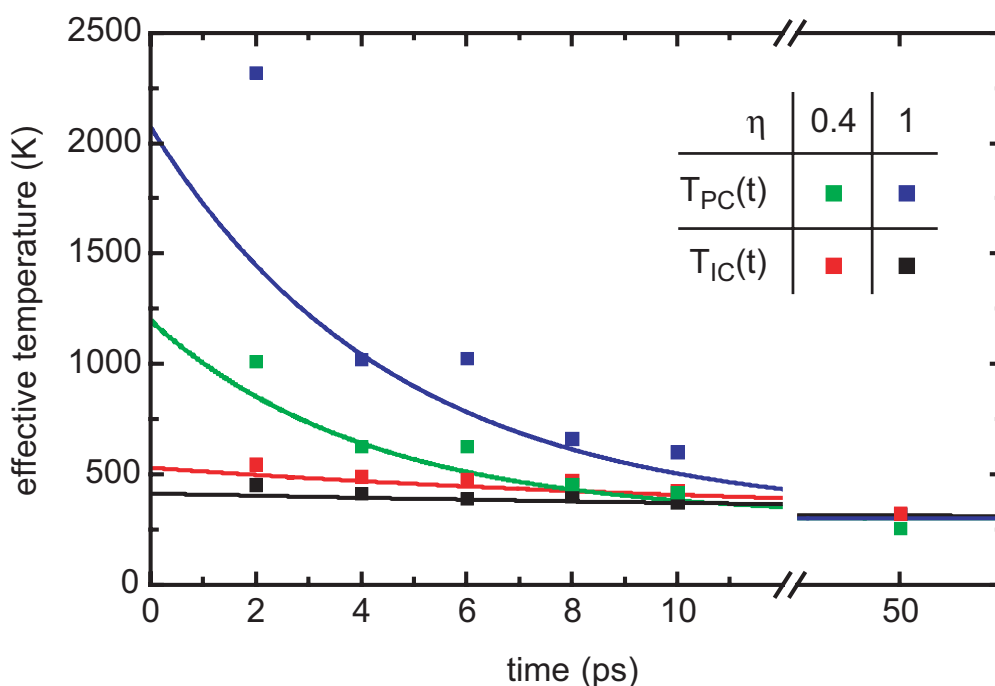


Abbildung 6.12: Effektive Temperaturen der Schwingungsmoden in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Voranregeimpuls. Für eine Verzweigungsausbeute von $\eta = 1$ in blau $T_{PC}(t)$ und in schwarz $T_{IC}(t)$. Für $\eta = 0,4$ in grün $T_{PC}(t)$ und in rot $T_{IC}(t)$. Die aus der globalen Anpassung erhaltenen effektiven Temperaturen sind als Linien eingezeichnet. Die Quadrate markieren die in den Einzelanpassungen ermittelten effektiven Temperaturen.

Die Auswertungen der Beobachtungen innerhalb der drei Modelle aus Abschnitt 6.3 legen nahe, dass die Beschleunigung der Reaktion und Multiexponentialität der Absorptionstransienten zu kurzen Verzögerungszeiten zusammen mit dem Anstieg der Ringöffnungseffizienz nur unter bestimmten Voraussetzungen erklärt werden können. Zum einen sind die Raten k_{PC} und k_{IC} , die den angeregten Zustand entvölkern, zeitabhängig, dadurch wird die multiexponentielle Form des Signals erklärt. Zum andern existieren drei verschiedene Gruppen von Schwingungsmoden. Diese werden in der vorgeschalteten Ringschlussreaktion unterschiedlich populierte. Des Weiteren werden Moden, die an die Ringöffnungsreaktion koppeln, sehr hoch angeregt, siehe Abbildung 6.10b. Während die Moden der internen Konversion nur relativ schwach angeregt werden, kann man der Besetzung der aktiven Moden, bei einer Verzweigungsausbeute von $\eta = 1$, eine effektive Temperatur von etwa 2000 K zuordnen. Und schließlich geschieht die Relaxation aus diesen Ringöffnungsmoden auf einer Zeitskala von etwa 5 ps.

Die Ringöffnungsreaktion nach Voranregung setzt sich aus einer Sequenz von Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion zusammen. Diese sind in den Kapiteln 4 und 5 detailliert beschrieben und in 4.4 und 5.5 ausführlich diskutiert worden. Daraus geht hervor, dass die aktiven Moden der Ringschlussreaktion niederfrequente Moden im Bereich unter 100 cm^{-1} sind. Diese werden also nach der Reaktion verstärkt besetzt sein. Des Weiteren bildet sich bei der Ringschlussreaktion eine neue σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C6 aus (siehe Abbildung 4.8). Diese neue Bindung wird sich allerdings nicht im Gleichgewichtsabstand bilden, sondern

6 Ringöffnungsreaktion nach Voranregung

sie wird zunächst sehr stark schwingungsangeregt sein. Nach der Ringschlussreaktion sind demnach zusätzlich jene Normalmoden stark populiert, an denen die neue Bindung C1-C6 beteiligt ist. Allerdings sind diese Normalmoden nach Abschnitt 5.5 genau die aktiven Moden der Ringöffnungsreaktion. Somit werden durch die vorgeschaltete Ringschlussreaktion vor allem die aktiven Moden der Ringöffnung bevölkert.

Diese die Reaktion begünstigenden Moden sind zum einen niederfrequente Moden, da der präexponentielle Faktor A_{PC} , der in der Arrhenius-Auswertung der temperaturabhängigen Experimente bestimmt wurde, klein ist und somit auf Frequenzen im Bereich von einigen zehn Wellenzahlen hindeutet. Des Weiteren beträgt die Reaktionszeit des Ringschlusses 0,3 ps. Dies könnte man als eine viertel Periode einer aktiven Schwingungsmode ansehen, was wiederum auf den niederfrequenten Bereich hindeutet. Eine Normalmodenanalyse (Gaussian98, B3LYP/6-31G*) des trifluorierten Indolylfulgids legt nahe, dass tatsächlich niederfrequente Torsionsmoden existieren, die an einer ringschluss-/ringöffnungsähnlichen Bewegung beteiligt sind. Allerdings ist ebenfalls von großer Wichtigkeit, dass durch die Ringschlussreaktion die neu gebildete Bindung zu Schwingungen angeregt wird, und somit ebenfalls die aktiven Moden der Ringöffnung stärker besetzt werden.

Als direkte Erklärung für die bevorzugte Besetzung der photochemisch aktiven Moden kann man annehmen, dass bei der Hin- und Rückreaktion eines photochemischen Prozesses, in diesem Fall also Ringschluss und Ringöffnung, hauptsächlich vergleichbare Kernbewegungen und dadurch auch ähnliche aktive Schwingungsmoden involviert sind.

7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war, eine Methode zu entwickeln, um aktive Moden eines Moleküls selektiv anzuregen und dadurch die Reaktionseffizienz zu erhöhen. Diese Entwicklungen wurden an einem photochromen molekularen Schalter, einem trifluorierten Indolyfulgid, durchgeführt. Dieses Molekül bietet sich für eine solche Untersuchung besonders an, da es reversible perizyklische Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen durchführt. Dies sind Hin- und Rückreaktionen des gleichen photochemischen Prozesses. Das thermisch und photochemisch stabile Fulgid weist getrennte Absorptionsbanden auf, sodass die Reaktionen unabhängig voneinander adressiert werden können.

Zunächst wurde die Reaktionsdynamik der Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion dieses Fulgids mittels transientser Absorptionsspektroskopie aufgeklärt:

Die Ringschlussreaktion ist eine ultraschnelle Reaktion aus dem S_1 ohne langlebige Intermediate auf der Subpikosekunden-Zeitskala. Eine Abhängigkeit von der Temperatur wurde bei ihr nicht beobachtet und auch bei Variation des umgebenden Lösungsmittels wird lediglich ihre Effizienz, nicht aber ihre Dynamik geändert. Die Quanteneffizienz steigt von 10% in polarem Acetonitril ($\epsilon = 35,94$) auf 18% in unpolarem Cyclohexan ($\epsilon = 2,02$) an. Des Weiteren wurden DFT-Rechnungen zu verschiedenen Konformeren der offenen *Z*-Form durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die *Z*-Form frei beweglich um die Einfachbindung zwischen Indolyl- und Trifluormethylgruppe ist, wobei vier Konformere mit minimaler Energie gefunden wurden, ein zyklisierbares Enantiomerenpaar, und ein nicht zyklisierbares. Bei Raumtemperatur befinden sich etwa 42% der Moleküle in einer zyklisierbaren Konformation. Die Quanteneffizienz in 1,4-Dioxan beträgt 15%. Also führen effektiv 35% der zyklisierbaren Moleküle nach Anregung eine Ringschlussreaktion durch. Basierend auf den experimentellen Beobachtungen wurde ein Reaktionsschema der Ringschlussreaktion entwickelt. Hiernach relaxieren die angeregten Moleküle zunächst mit einer Zeitkonstante von etwa 50 fs auf der Potentialfläche des angeregten Zustands. Dann reagieren sie durch konische Durchschneidungen in die verschiedenen Formen des elektronischen Grundzustands, wo die schwingungsangeregten Isomere auf einer Zeitskala von etwa 10 ps kühlen. Als aktive Moden der Reaktion wurden niederfrequente Torsionsmoden im Bereich unter 100 cm^{-1} vorgeschlagen.

Die Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids ist ebenfalls eine ultraschnelle Reaktion. Die Ringöffnungsreaktion verläuft bei Raumtemperatur in 1,4-Dioxan mit einer Zeitkonstante von 9 ps und einer Quanteneffizienz von 3,7%. Allerdings hängen sowohl die Dynamik, als auch die Quanteneffizienz vom verwendeten Lösungsmittel ab. Sinkt die Polarität des Lösungsmittels, so steigt die Quanteneffizienz von 1,0% in polarem Acetonitril auf 6,7% in unpolarem Cyclohexan, und die Reaktion beschleunigt sich von 11 ps in Acetonitril auf 2 ps in Cyclohexan.

Interessante Ergebnisse wurden erhalten, beim Versuch die Ringöffnungsreaktion durch zusätzliche Schwingungsenergie zu beeinflussen. Dabei wurde erstens die Proben temperatur

erhöht und zweitens die Anregungswellenlänge verkürzt. Erhöht man die Proben­temperatur, so erhöht sich die Quanteneffizienz in 1,4-Dioxan von 3,1% bei 12 °C auf 5,0% bei 60 °C und die Reaktionszeit der Ringöffnung nimmt von 10,3 ps bei 12 °C auf 7,6 ps bei 60 °C ab. Daraus kann gefolgert werden, dass die Ringöffnungsreaktion ein thermisch aktivierter Prozess über zwei Barrieren im angeregten Zustand ist. Durch Zuführen von zusätzlicher Schwingungsenergie konnte in beiden Fällen die Reaktionseffizienz erhöht werden.

Eine neue Idee, die Ringöffnungsreaktion zu manipulieren, stellt eine Voranregung der Moleküle dar. Hierbei wird zunächst durch einen Voranregeimpuls die Ringschlussreaktion ausgelöst. In der Zeitspanne von etwa einer bis zehn Pikosekunden nach der Voranregung sind die frisch gebildeten *C*-Form Moleküle noch nicht vollständig thermalisiert. Sie befinden sich in einem Nichtgleichgewichtszustand, in dem, wie die hier vorgestellten Experimente zeigen, aktive Moden bevorzugt besetzt sind. Bei der Untersuchung der Ringöffnungsreaktion dieser so hergestellten *C*-Form Moleküle stellte sich nun heraus, dass die Reaktion schneller verläuft, ihre Dynamik eine größere Multiexponentialität aufweist, und die Quanteneffizienz erhöht ist, wenn der zeitliche Abstand zwischen Voranrege- und Anregeimpuls klein ist.

Diese drei Ergebnisse können nur unter bestimmten Annahmen erklärt werden. Die intramolekulare Schwingungsumverteilung ist nach wenigen Pikosekunden noch nicht abgeschlossen. Verschiedene Gruppen von Schwingungsmoden werden durch die vorgeschaltete Ringschlussreaktion unterschiedlich besetzt, wobei die aktiven Moden der Ringöffnungsreaktion sehr hoch angeregt sind. Schließlich findet die Relaxation aus den aktiven Moden in andere Schwingungsmoden und an das Lösungsmittel auf einer Zeitskala von etwa 5 ps statt. Dies führt dazu, dass die Raten der Photochemie und der internen Konversion zeitabhängig sind.

A Bildung des PSS⁴¹⁴

In vorangegangenen Kapiteln wurde in den Abschnitten 4.1 und 5.1 die Quanteneffizienz der Ringschluss- beziehungsweise der Ringöffnungsreaktion bestimmt. In diesem Kapitel wird nun ein Experiment vorgestellt, bei dem in einer einzigen Messung die Quanteneffizienz aller vier photochromen Reaktionen des trifluorierten Indolyfulgids in Toluol bestimmt werden kann. Dies ist möglich für eine Wellenlänge, bei der alle drei Formen absorbieren und wurde hier für eine Anregungswellenlänge von 414 nm durchgeführt. Stationäre Absorptionsspektren finden sich in Abbildung 2.4

Für die Messung wurde der in Abschnitt 3.1 beschriebene Aufbau und eine Fulgidprobe im PSS^{>570} verwendet. Die Probe wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden bei 414 nm belichtet und dabei im Abstand von einer Sekunde die Absorption bei einer Wellenlänge von 570 nm gemessen (schwarze Kreuze in Abbildung A.1). Aufgrund der verwendeten Lichtintensität und der langen Belichtungsdauer kann bei dieser Messung die Änderung der Konzentration der Eduktmoleküle in der Probe während der Messzeit nicht mehr vernachlässigt werden.

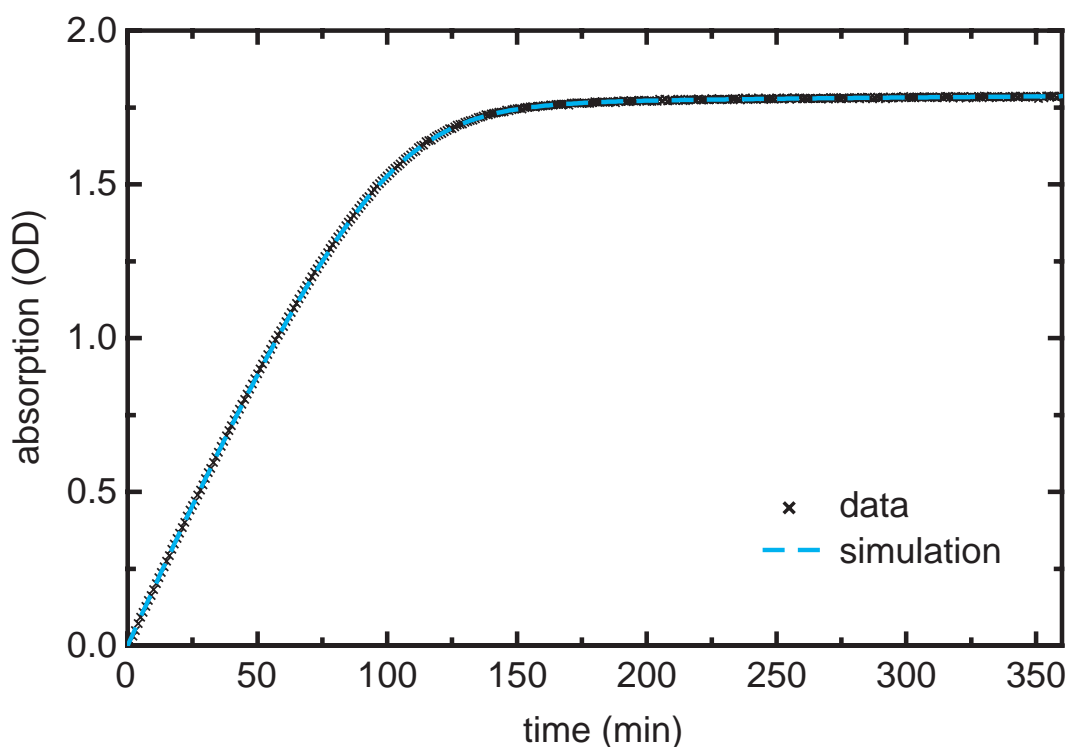


Abbildung A.1: Absorption des trifluorierten Indolyfulgids in Toluol, gemessen bei 570 nm unter Belichtung bei 414 nm. Die Messdaten sind in schwarz und die Ergebnisse der Simulation in blau dargestellt. Zu Beginn befindet sich die Probe im PSS^{>570} und nähert sich mit der Zeit dem PSS⁴¹⁴ an.

Anschließend wurden die Absorptionsdaten in Abhängigkeit von der Belichtungszeit mittels eines Ratenmodells simuliert: Zu Beginn des Experiments befindet sich die Probe im PSS^{>570}, also liegen keinerlei Moleküle in der *C*-Form vor, während sich 98% der Moleküle in der *Z*-Form und 2% in der *E*-Form befinden. Aus den Extinktionskoeffizienten der drei Formen und der optischen Dichte der Probe bei der Anregungswellenlänge, den Anteilverhältnissen der Moleküle und dem Probenvolumen, wird die Anzahl der Moleküle in jeder der drei Formen zu Beginn des Experiments berechnet. Die Anzahl der *C*-Form Moleküle erhöht sich während des Experiments um die Anzahl der *Z*-Form Moleküle, die eine Ringschlussreaktion $Z \rightarrow C$ durchführen. Analog beeinflussen auch die anderen drei Photoreaktionen $C \rightarrow Z$, $Z \rightarrow E$ und $E \rightarrow Z$ das Anteilverhältnis der Moleküle. Direkte Reaktionen zwischen *C* und *E* werden aufgrund der Molekülgeometrie nicht beobachtet [Yok00]. Hierbei wurde auch berücksichtigt, dass während des Experiments durch die Änderung der Anzahl der Moleküle in den drei Formen die optische Dichte bei der Anregungswellenlänge abnimmt, und somit die Anzahl der absorbierten Photonen bei gleichbleibender Belichtungsleistung mit der Zeit sinkt. Mit diesem Ratenmodell wurde die Anzahl der Moleküle in jeder der drei Formen und daraus die Absorptionen der *C*-, *Z*- und *E*-Form Moleküle in der Probe bei der Abtastwellenlänge in Schritten von einer Sekunde simuliert. Dabei wurden die Quanteneffizienten der vier Photoreaktionen variiert, um die gemessene Absorptionsänderung nachzubilden.

Die gemessene Absorption der Probe bei 570 nm gegenüber der Belichtungszeit wird zusammen mit der Simulation des Experiments in Abbildung A.1 gezeigt. Auf dem gesamten Zeitbereich stimmen Messung und Modell gut überein. In Abbildung A.2a sind die ersten 50 Minuten vergrößert dargestellt. Die lineare Anpassung (blaue Linie) berücksichtigt nur die Ringschlussreaktion $QY_{Z \rightarrow C}$ und stellt für kurze Messzeiten eine sehr gute Näherung, die auch in Abschnitt 4.1 verwendet wurde, dar. Nach etwa einer halben Stunde steigt die gemessene optische Dichte langsamer an als die angepasste Gerade. Die Simulation aber folgt dem gemessenen Verlauf exakt. Durch die Ringschlussreaktion reichern sich nach und nach *C*-Form Moleküle in der Probe an. Auch diese absorbieren bei der Anregungswellenlänge 414 nm, wodurch die Ringöffnungsreaktion mit einer Quanteneffizienz $QY_{C \rightarrow Z}$ ausgelöst wird. Auch nach sehr langen Belichtungszeiten ist bei genauer Betrachtung, siehe Abbildung A.2b, noch eine leichte Änderung der optischen Dichte zu beobachten. Da die Quanteneffizienzen der Isomerisierungsreaktionen $QY_{Z \rightarrow E}$ und $QY_{E \rightarrow Z}$ sehr klein sind, dauert es noch länger, bis das photostationäre Gleichgewicht erreicht wird. Das PSS⁴¹⁴ ist erreicht, wenn die Umsätze der Reaktion $Z \rightarrow C$ gleich $C \rightarrow Z$ und $Z \rightarrow E$ gleich $E \rightarrow Z$ sind.

Aus dem an die Messdaten angepassten Ratenmodell ergeben sich die Quanteneffizienzen der vier Photoreaktionen, angeregt bei 414 nm, zu $QY_{Z \rightarrow C} = 20\%$, $QY_{C \rightarrow Z} = 6,4\%$, $QY_{Z \rightarrow E} = 0,95\%$ und $QY_{E \rightarrow Z} = 1,45\%$. Die Quanteneffizienz der Ringschlussreaktion wird hauptsächlich durch den starken Absorptionsanstieg zu kurzen Belichtungszeiten bestimmt. Im mittleren Zeitbereich, in dem die Absorptionskurve eine starke Krümmung aufweist, werden die Auswirkungen der Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion besonders deutlich. Die Absorptionsänderungen zu langen Messzeiten werden im Wesentlichen von den Quanteneffizienzen der *E*/*Z*-Isomerisierungsreaktionen bestimmt. Diese liegen bei ungefähr 1%.

Aus Tabelle 5.3 entnimmt man für die Ringöffnungsreaktion eine Quanteneffizienz von 3,4% bei 10 °C und 4,1% bei 30 °C. Dies mag auf den ersten Blick nicht zu den hier bestimmten 6,4% (Raumtemperatur) passen. Allerdings darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die Effizienz

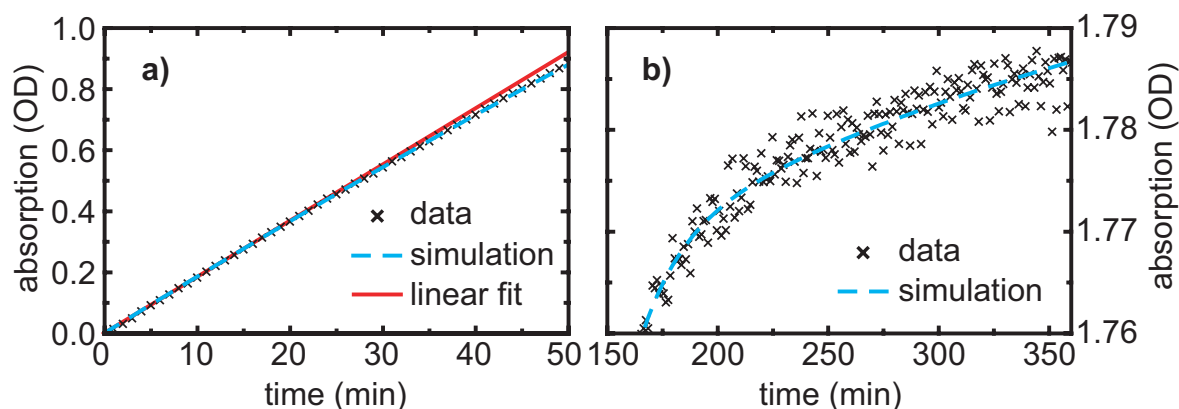


Abbildung A.2: Absorption des trifluorierten Indolyfulgids in Toluol, gemessen bei 570 nm unter Belichtung bei 414 nm. Die Messdaten sind in schwarz und die Ergebnisse der Simulation in blau dargestellt. Detailausschnitte aus Abbildung A.1 a) für kurze Belichtungszeiten (zusätzlich: lineare Anpassung der ersten Minuten in rot). b) für lange Belichtungszeiten.

der Ringöffnungsreaktion mit sinkender Anregungswellenlänge steigt, siehe Abschnitt 5.1.1. Zudem hängt sie stark davon ab, über welchen elektronisch angeregten Zustand die Reaktion verläuft. So ergab sich in [Cor08] die vierfache Ringöffnungseffizienz, indem das Fulgid in den S_2 -Zustand bei 350 nm angeregt wurde. Bei der in diesem Kapitel beschriebenen Messung wurde eine Anregungswellenlänge von 414 nm verwendet, in Tabelle 5.3 waren es 532 nm. Außerdem kann bei 414 nm sowohl der S_1 -, als auch der S_2 -Zustand angeregt werden.

Abschließend soll erwähnt werden, dass es, um die Quanteneffizienz der Ringschlussreaktion zu bestimmen, völlig ausreichend ist, ausschließlich den linearen Bereich am Anfang der Messung auszuwerten, wie es in Abschnitt 4.1 durchgeführt wurde. Dafür ist es nicht nötig, solch ein komplexes Experiment durchzuführen. Um die Quanteneffizienz der Ringöffnung zu bestimmen, läge es näher, eine Probe mit einer hohen Konzentration an *C*-Form Molekülen zu verwenden. Die Reaktionseffizienz der *E/Z*-Isomerisierung könnte genauer an Hand einer *E*-Form Probe bestimmt werden, allerdings war eine solche Probe nicht zugänglich. Möchte man jedoch Aussagen über die Quanteneffizienz der *Z/E*-Isomerisierung treffen, so kann die hier beschriebene Langzeitmessung erste Erkenntnisse liefern.

B Bestimmung des Extinktionskoeffizienten des S_1 -Zustands der C-Form

In Abschnitt 6.3 wurden die Daten der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung bei der Abtastwellenlänge 580 nm simuliert. Im Folgenden werden die dort benötigten normierten Extinktionskoeffizienten berechnet. Diese können aus Abbildung B.1, in der die transiente Absorptionsänderung der Ringöffnungsreaktion bei einer Abtastwellenlänge von 580 nm dargestellt ist, bestimmt werden. Zu diesem Signal tragen das Ausbleichen des Grundzustands (GSB) und die Absorption des angeregten Zustands (ESA) bei.

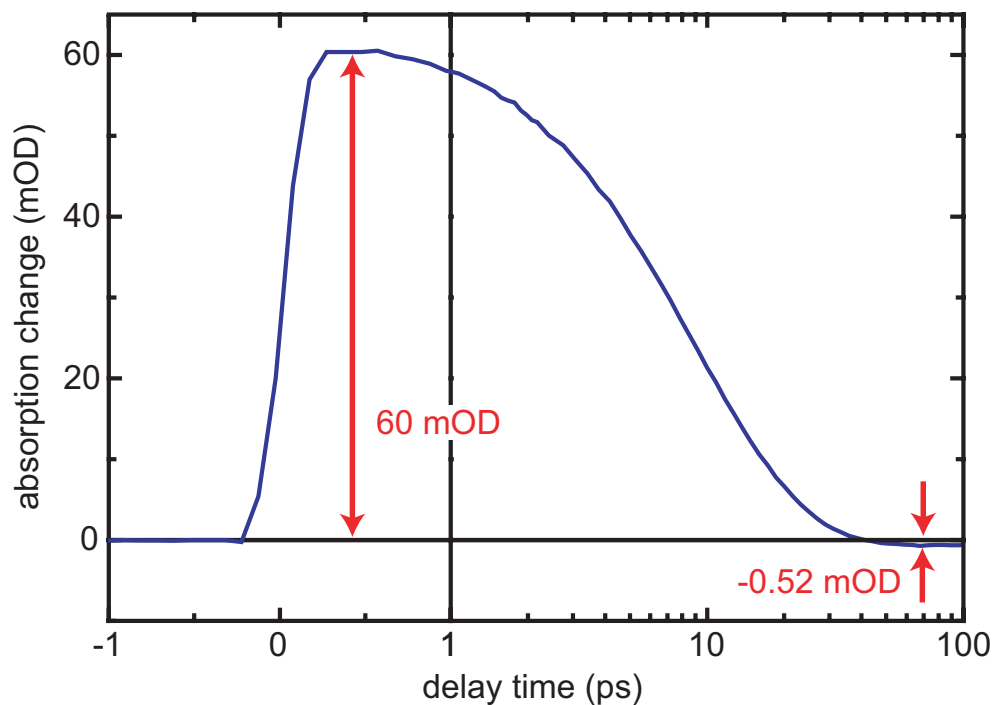


Abbildung B.1: Zeitabhängige Absorptionsänderung der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolylfulgids in 1,4-Dioxan, angeregt bei 630 nm, dargestellt bei der Abtastwellenlänge 580 nm. Die Zeit zwischen Anrege- und Abfrageimpuls ist linear bis zu einer Verzögerungszeit von 1 ps und danach logarithmisch aufgetragen. Die Messdaten dieser Abbildung sind identisch mit den in Abbildung 5.7 bereits dargestellten.

Der negative Offset zu langen Verzögerungszeiten zwischen Anrege- und Abfrageimpuls beläuft sich auf $-0,52$ mOD. Diese Absorptionsänderung wird durch eine Reaktionsquanteneffizienz von 3,7% hervorgerufen. Also muss das instantane Ausbleichen des Grundzustands $-0,52$ mOD/ $0,037 = -14$ mOD betragen. Das Maximale Signal ist 60 mOD. Dieses setzt sich aus dem GSB und der ESA zusammen. Daraus berechnet man, dass die anfängliche ESA

B Bestimmung des Extinktionskoeffizienten des S_1 -Zustands der C-Form

60 mOD + 14 mOD = 74 mOD beträgt. Der Wert des relativen Extinktionskoeffizienten des angeregten S_1 -Zustands ist demnach das $74 \text{ mOD}/14 \text{ mOD} = 5,3$ -fache des Extinktionskoeffizienten des C-Form-Grundzustands. Dies sind absolut etwa $6000 \text{ l}/(\text{mol cm}) * 5,3 = 31800 \text{ l}/(\text{mol cm})$. Die Z-Form absorbiert bei dieser Abtastwellenlänge nicht. Deshalb ist die auf ϵ_C normierte Änderung des Extinktionkoeffizienten, die in Abschnitt 6.3 verwendet wird, $\Delta\epsilon_Z = 0$. Für die C-Form beträgt diese $\Delta\epsilon_C = 1$ und für den elektronisch angeregten S_1 -Zustand bei der Ringöffnungsreaktion $\Delta\epsilon_{S_1} = 5,3$.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Reaktion von 1,3-Cyclohexadien	8
2.2	Strukturformeln von Fulgiden und verwandten photochromen Molekülen . . .	9
2.3	Strukturen der drei Isomere des untersuchten trifluorierten Indolyfulgids . . .	14
2.4	Stationäre Absorptionsspektren des trifluorierten Indolyfulgids in Toluol . . .	15
2.5	Stationäre Absorptionsspektren des trifluorierten Indolyfulgids in 1,4-Dioxan	16
3.1	Aufbau der Quanteneffizienzmessungen	21
3.2	Absorptionsänderung einer Fulgidprobe unter Belichtung	22
3.3	Schematischer Aufbau zur transienten Absorptionsspektroskopie	24
3.4	Schematischer Aufbau zur transienten Absorptionsspektroskopie mit zwei Anregeimpulsen	27
3.5	Impuls- und Reaktionsschema der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung .	28
3.6	Signalentstehung bei der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung	29
4.1	Schema der Ringschlussreaktion	31
4.2	Überblick über die transienten Absorptionsänderungen während der Ring- schlussreaktion angeregt bei 400 nm	33
4.3	Transiente Spektren der Ringschlussreaktion	34
4.4	Amplitudenspektren und zugehörige Zerfallszeiten der Ringschlussreaktion .	34
4.5	Überblick über die transienten Absorptionsänderungen während der Ring- schlussreaktion angeregt bei 480 nm	35
4.6	Transientes Absorptionssignal der Ringschlussreaktion bei 566 nm	36
4.7	Strukturen der vier Konformere der <i>Z</i> -Form des trifluorierten Indolyfulgids .	37
4.8	Schematische Struktur der <i>Z</i> -Form des trifluorierten Indolyfulgids	38
4.9	Mit DFT berechnete gesamte elektronische Energie der <i>Z</i> -Form in Abhängig- keit vom Diederwinkel zwischen Indolyl- und Trifluormethylgruppe	40
4.10	Reaktionsschema der Ringschlussreaktion	42
4.11	Berechnete Infrarotspektren der Konformere <i>M-Zα</i> und <i>P-Zβ</i>	45
5.1	Schema der Ringöffnungsreaktion	47
5.2	Absorption bei 620 nm unter Belichtung bei 532 nm für 12, 36 und 60 °C . . .	48
5.3	Quanteneffizienz als Funktion der Temperatur und Anregungswellenlänge . .	49
5.4	Vereinfachtes Schema der Ringöffnungsreaktion	50
5.5	Quanteneffizienz in verschiedenen Lösungsmitteln (temperaturabhängig) . . .	51
5.6	Überblick über die transienten Absorptionsänderungen während der Ringöff- nungsreaktion.	52
5.7	Transientes Absorptionssignal der Ringöffnungsreaktion bei 490, 580, 700 nm	53
5.8	Transiente Spektren der Ringöffnungsreaktion	54
5.9	Amplitudenspektren und zugehörige Zerfallszeiten der Ringöffnungsreaktion	54

5.10	Vorläufiges Reaktionsschema der Ringöffnungsreaktion	55
5.11	Transiente Absorptionsänderung der Ringöffnungsreaktion für 12, 36, 60 °C .	56
5.12	Schematische Darstellung der Reaktionspfade aus dem relaxierten S_1	58
5.13	Daten der Ringöffnungsreaktion aus temperaturabhängigen Experimenten . .	59
5.14	Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren in Abhängigkeit von der Verzweigungsausbeute η	60
5.15	Daten der Ringöffnungsreaktion in unterschiedlichen Lösungsmitteln	61
5.16	Reaktionsschema der Ringöffnungsreaktion	63
5.17	Berechnetes Infrarotspektrum der <i>C</i> -Form des trifluorierten Indolyfulgids . .	65
6.1	Schema der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung	67
6.2	Schema der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung (Zustände)	68
6.3	Überblick über die zeitabhängigen Absorptionsänderungen der ausschließlich durch den Voranregeimpuls induzierten Ringschlussreaktion	69
6.4	Überblick über die zeitabhängigen Absorptionsänderungen während des Expe- riments mit Voranregung	70
6.5	Transiente Absorptionsänderung der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung	71
6.6	Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion schwingungsangeregter Moleküle	73
6.7	Transiente Absorptionsdifferenz in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen dem Voranrege- und dem Anregeimpuls	75
6.8	Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion schwingungsangeregter Moleküle	76
6.9	Vergleich zwischen den drei Modellen und den experimentellen Daten	78
6.10	Reaktionsschema der Ringöffnungsreaktion nach Voranregung	80
6.11	Vergleich zwischen Modell 3 und den experimentellen Daten	81
6.12	Effektive Temperaturen der Schwingungsmoden in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Voranregeimpuls	83
A.1	Absorption bei 570 nm unter Belichtung bei 414 nm (Messung, Simulation) .	87
A.2	Detailausschnitte aus Abbildung A.1	89
B.1	Transientes Absorptionssignal der Ringöffnungsreaktion bei 580 nm	91

Tabellenverzeichnis

2.1	Maxima der Absorptionsbanden des trifluorierten Indolyfulgids in verschiedenen Lösungsmitteln	17
4.1	Quanteneffizienz der Ringschlussreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln .	32
4.2	Charakteristische Daten der zwei Enantiomerenpaare $M-Z\alpha$, $P-Z\alpha$, $M-Z\beta$ und $P-Z\beta$	38
5.1	Quanteneffizienz und S_1 -Zerfallszeit der Ringöffnungsreaktion in verschiedenen Alkanen	50
5.2	Charakteristische Daten der Ringöffnungsreaktion aus temperaturabhängigen Experimenten	56
5.3	Charakteristische Daten der Ringöffnungsreaktion des trifluorierten Indolyfulgids in verschiedenen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen . .	61

Literaturverzeichnis

- [Ada92] G. ADAM, O. HITTMAIR. *Wärmetheorie*. Vieweg, Braunschweig, 1992. 79
- [Arm62] J. A. ARMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING, P. S. PERSHAN. *Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric*. Phys. Rev. 127(6):1918–1939, 1962. 25
- [Arr89] S. ARRHENIUS. *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*. Z. phys. Chem. 4:226–248, 1889. 2, 58
- [Bai03] E. BAIGAR. *Femtosekundenspektroskopie an Farbstofflösungen: Dynamischer Stokes-Shift, Elektrontransfer und Wellenpaketsbewegungen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2003. 24
- [Bar80] P. F. BARBARA, P. M. RENTZEPIS, L. E. BRUS. *Photochemical Kinetics of Salicylidenaniline*. J. Am. Chem. Soc. 102(8):2786–2791, 1980. 6
- [Bec69] R. S. BECKER, E. DOLAN, D. E. BALKE. *Vibronic Effects in Photochemistry - Competition between Internal Conversion and Photochemistry*. J. Chem. Phys. 50(1):239–245, 1969. 2
- [Bec93a] A. D. BECKE. *Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange*. J. Chem. Phys. 98(7):5648–5652, 1993. 36
- [Bec93b] A. D. BECKE. *A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories*. J. Chem. Phys. 98(2):1372–1377, 1993. 36
- [Ber71] R. C. BERTELSON. *Photochromic Processes by Heterolytic cleavage*. In G. H. BROWN, Herausgeber, *Photochromism*, Seiten 49–431. Wiley-Interscience, New York, 1971. 7
- [Ber00] G. BERKOVIC, V. KRONGAUZ, V. WEISS. *Spiroyrans and Spirooxazines for Memories and Switches*. Chem. Rev. 100(5):1741–1754, 2000. 5
- [BL01] H. BOUAS-LAURENT, H. DÜRR. *Organic photochromism (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem. 73(4):639–665, 2001. 5
- [Bos06] M. L. BOSSI, J. B. RODRIGUEZ, P. F. ARAMENDIA. *Photoinduced changes of absorption and circular dichroism in a chiral nematic phase containing a photochromic fulgide*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 179(1-2):35–41, 2006. 13
- [Bra07a] S. E. BRASLAVSKY. *Glossary of terms used in Photochemistry 3(rd) Edition (IUPAC Recommendations 2006)*. Pure Appl. Chem. 79(3):293–465, 2007. 17

- [Bra07b] M. BRAUN. *Lichtinduzierte ultraschnelle Dynamik in molekularen Systemen: Photochromie molekularer Schalter und intramolekularer Ladungstransfer im Einkristall*. Habilitation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 13, 14
- [Bre06] M. BREUER. *NOPAs bei variabler Pumpwellenlänge und -dauer: innovative Quellen für die Untersuchung der chemischen Primärdynamik*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006. 25
- [Bri03] T. BRIXNER, G. GERBER. *Quantum control of gas-phase and liquid-phase femtochemistry*. ChemPhysChem 4(5):418–438, 2003. 1
- [Bru86] P. BRUMER, M. SHAPIRO. *Control of Unimolecular Reactions Using Coherent Light*. Chem. Phys. Lett. 126(6):541–546, 1986. 1
- [Bru06] T. BRUST. *Ultraschnelle Dynamik molekularer Schalter: Indolylfulgid und Indolylfulgimid*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006. 14
- [Bru08] T. BRUST, S. DRAXLER, S. MALKMUS, C. SCHULZ, M. ZASTROW, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ultrafast dynamics and temperature effects on the quantum efficiency of the ring-opening reaction of a photochromic indolylfulgide*. J. Mol. Liq.: Recent Advances in Laser Spectroscopy and Laser Technology 141(3):137–139, 2008. 14, 55
- [Bru09a] T. BRUST, S. DRAXLER, J. EICHER, W. J. LEES, M. BRAUN, W. ZINTH. *Increasing of the efficiency of the ring-opening reaction of photochromic indolylfulgides by optical pre-excitation*. in preparation, 2009. 74
- [Bru09b] T. BRUST, S. DRAXLER, A. POPP, X. CHEN, W. J. LEES, Z. W., M. BRAUN. *Stability and reaction dynamics of trifluorinated indolylfulgides*. Chem. Phys. Lett. 477(4-6):298–303, 2009. 11, 13, 14
- [Bru09c] T. BRUST, S. MALKMUS, S. DRAXLER, S. A. AHMED, K. RÜCK-BRAUN, Z. W., M. BRAUN. *Photochemistry with thermal versus optical excess energy: Ultrafast cycloreversion of indolylfulgides and indolylfulgimides*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. DOI:10.1016/j.jphotochem.2009.07.012, 2009. 14, 48
- [Cah66] R. S. CAHN, C. INGOLD, V. PRELOG. *Specification of Molecular Chirality*. Angew. Chem. Int. Edit. 5(4):385, 1966. 8
- [Cal90] J. G. CALVERT. *Glossary of Atmospheric Chemistry Terms - (Recommendations 1990)*. Pure Appl. Chem. 62(11):2167–2219, 1990. 17
- [Cel94] P. CELANI, S. OTTANI, M. OLIVUCCI, F. BERNARDI, M. A. ROBB. *What Happens During the Picosecond Lifetime of 2a(1) Cyclohexa-1,3-Diene - a Cas-Scf Study of the Cyclohexadiene Hexatriene Photochemical Interconversion*. J. Am. Chem. Soc. 116(22):10141–10151, 1994. 9

- [Cer97] G. CERULLO, M. NISOLI, S. DE SILVESTRI. *Generation of 11 fs pulses tunable across the visible by optical parametric amplification.* Appl. Phys. Lett. 71(25):3616–3618, 1997. 25
- [Cor07] T. CORDES, B. HEINZ, N. REGNER, C. HOPPMANN, T. E. SCHRADER, W. SUMMERER, K. RUCK-BRAUN, W. ZINTH. *Photochemical Z -> E isomerization of a hemithioindigo/hemistilbene omega-amino acid.* ChemPhysChem 8(11):1713–1721, 2007. 6
- [Cor08] T. CORDES, S. MALKMUS, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, A. NENOV, R. DE VIVIE-RIEDLE, M. BRAUN, W. ZINTH. *Accelerated and Efficient Photochemistry from Higher Excited Electronic States in Fulgide Molecules.* J. Phys. Chem. A 112(51):13364–13371, 2008. 12, 14, 62, 89
- [Cor09] T. CORDES, T. T. HERZOG, S. MALKMUS, S. DRAXLER, T. BRUST, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, M. BRAUN. *Wavelength and solvent independent photochemistry: the electrocyclic ring-closure of indolylfulgides.* Photochem. Photobiol. Sci. 8(4):528–534, 2009. 13
- [Dar81] P. DARCY, H. G. HELLER, P. STRYDOM, J. WHITTAL. *Photochromic heterocyclic fulgides .2. Electrocyclic reactions of (E)-Alpha-2,5-Dimethyl-3-Furylethylidene(Alkyl-substituted methylene)-Succinic Anhydrides.* J. Chem. Soc., Perk. T. 1 (1):202–205, 1981. 10, 11
- [Dob88] J. DOBLER, W. ZINTH, W. KAISER, D. OESTERHELT. *Excited-State Reaction Dynamics of Bacteriorhodopsin Studied by Femtosecond Spectroscopy.* Chem. Phys. Lett. 144(2):215–220, 1988. 6
- [Dür04] H. DÜRR. *IUPAC-Empfehlungen: Organische Photochromie.* Angew. Chem. 116(25):3404–3418, 2004. 5, 7, 11
- [Dür06] H. DÜRR, H. BOUAS-LAURENT, Herausgeber. *Photochromism - Molecules and systems.* Elsevier, first edition 2003, reprinted 2006. 7
- [Dra05] S. DRAXLER. *Lineare und nichtlineare Interferometrie zur Präzisionsvermessung von Mikrostrukturen.* Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, durchgeführt am Max-Planck Institut für Kernphysik Heidelberg, 2005. 25
- [Dra08] S. DRAXLER, T. BRUST, S. MALKMUS, F. O. KOLLER, B. HEINZ, S. LAIMGRUBER, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ultrafast reaction dynamics of the complete photo cycle of an indolylfulgimide studied by absorption, fluorescence and vibrational spectroscopy.* J. Mol. Liq.: Recent Advances in Laser Spectroscopy and Laser Technology 141(3):130–136, 2008. 13, 14, 35
- [Dra09a] S. DRAXLER, T. BRUST, J. EICHER, K. RÜCK-BRAUN, M. BRAUN, W. ZINTH. *Novel detection scheme for application in pump-repump-probe spectroscopy. in preparation,* 2009. 74

- [Dra09b] S. DRAXLER, T. BRUST, S. MALKMUS, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ring-opening reaction of a trifluorinated indolylfulgide: mode-specific photochemistry after pre-excitation*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11(25):5019–5027, 2009. 13, 14
- [Dra09c] S. DRAXLER, S. MALKMUS, T. BRUST, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, M. BRAUN, W. ZINTH. *Photoreaction from a light generated non-equilibrium state*. In P. CORKUM, S. DE SILVESTRI, K. NELSON, E. RIEDLE, R. SCHOENLEIN, Herausgeber, *Ultrafast Phenomena XVI - Proceedings of the 16th International Conference*, Band 92 von *Springer Series in Chemical Physics*. Springer, ISBN: 978-3-540-95945-8, 2009. 13, 14
- [Dvo99] A. S. DVORNIKOV, Y. LIANG, I. V. TOMOV, P. M. RENTZEPIS. *Write, read, erase materials for 3D optical memory devices*. In *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Band 3802, Seiten 192–200. SPIE, 1999. 11
- [Dvo04a] A. S. DVORNIKOV, Y. LIANG, C. S. CRUSE, P. M. RENTZEPIS. *Spectroscopy and kinetics of a molecular memory with nondestructive readout for use in 2D and 3D storage systems*. *J. Phys. Chem. B* 108(25):8652–8658, 2004. 11, 13
- [Dvo04b] A. S. DVORNIKOV, Y. C. LIANG, P. A. RENTZEPIS. *Ultra-high-density non-destructive readout, rewritable molecular memory*. *Res. Chem. Intermed.* 30(4-5):545–561, 2004. 10
- [DW02] V. DE WAELE, U. SCHMIDHAMMER, T. MROZEK, J. DAUB, R. T. EBERHARD. *Ultrafast bidirectional dihydroazulene/vinylheptafulvene (DHA/VHF) molecular switches: Photochemical ring closure of vinylheptafulvene proven by a two-pulse experiment*. *J. Am. Chem. Soc.* 124(11):2438–2439, 2002. 5
- [Dyc62] R. H. DYCK, D. S. MCCLURE. *Ultraviolet Spectra of Stilbene, P-Monohalogen Stilbenes, and Azobenzene and Trans to Cis Photoisomerization Process*. *J. Chem. Phys.* 36(9):2326, 1962. 6
- [Eig71] G. EIGENMANN. *Photochromic Processes by Homolytic cleavage*. In G. H. BROWN, Herausgeber, *Photochromism*, Seite 433. Wiley-Interscience, New York, 1971. 7
- [Els91] T. ELSAESSER, W. KAISER. *Vibrational and Vibronic Relaxation of Large Polyatomic-Molecules in Liquids*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42:83–107, 1991. 42
- [Eng85] R. A. ENGH, J. W. PETRICH, G. R. FLEMING. *Removal of Coherent Coupling Artifact in Ground-State Recovery Experiments - Malachite Green in Water-Methanol Mixtures*. *J. Phys. Chem.* 89(4):618–621, 1985. 69
- [Ern91] N. P. ERNSTING, T. ARTHENENGELAND. *Photochemical Ring-Opening Reaction of Indolinospiropyrans Studied by Subpicosecond Transient Absorption*. *J. Phys. Chem.* 95(14):5502–5509, 1991. 6

- [Eyr35] H. EYRING. *The Activated Complex in Chemical Reactions*. J. Chem. Phys. 3(2):107–115, 1935. 39
- [Fal95] J. FALBE, M. REGITZ, Herausgeber. *Römpf Chemielexikon*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, 1995. 7
- [Fer00] B. L. FERINGA, R. A. VAN DELDEN, N. KOUMURA, E. M. GEERTSEMA. *Chiroptical Molecular Switches*. Chem. Rev. 100(5):1789–1816, 2000. 5
- [Fer03] B. L. FERINGA, Herausgeber. *Molecular switches*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001, 1. Nachdruck 2003. 1, 5, 12, 43
- [Fin86] J. B. C. FINDLAY, D. J. C. PAPPIN. *The Opsin Family of Proteins*. Biochem. J. 238(3):625, 1986. 7
- [Fra61] P. A. FRANKEN, G. WEINREICH, C. W. PETERS, A. E. HILL. *Generation of Optical Harmonics*. Phys. Rev. Lett. 7(4):118–120, 1961. 25
- [Fri67] M. FRITZSCHE. *Note sur les carbures d'hydrogène solides, tirés du goudron de houille*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 64:1035–1037, 1867. 6
- [Fri98] M. FRISCH, G. TRUCKS, H. SCHLEGEL, G. SCUSERIA, M. ROBB, J. CHEESEMAN, V. ZAKRZEWSKI, J. MONTGOMERY, R. STRATMANN, J. BURANT, S. DAPPRICH, J. MILLAM, A. DANIELS, K. KUDIN, M. STRAIN, O. FARKAS, J. TOMASI, V. BARONE, M. COSSI, R. CAMMI, B. MENNUCCI, C. POMELLI, C. ADAMO, S. CLIFFORD, J. OCHTERSKI, G. A. PETERSSON, P. AYALA, Q. CUI, K. MOROKUMA, D. MALICK, A. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, J. ORTIZ, B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. GOMPERTS, R. MARTIN, D. FOX, T. KEITH, M. AL-LAHAM, C. PENG, A. NANAYAKKARA, C. GONZALEZ, M. CHALLACOMBE, P. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. WONG, J. ANDRES, M. HEAD-GORDON, R. E.S., J. POPLE. *Gaussian 98 (Revision A.7)*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998. 36
- [Fus96] W. FUSS, T. SCHIKARSKI, W. E. SCHMID, S. TRUSHIN, K. L. KOMPA. *Ultrafast dynamics of the photochemical ring opening of 1,3-cyclohexadiene studied by multiphoton ionization*. Chem. Phys. Lett. 262(6):675–682, 1996. 6
- [Fus00] W. FUSS, W. E. SCHMID, S. A. TRUSHIN. *Time-resolved dissociative intense-laser field ionization for probing dynamics: Femtosecond photochemical ring opening of 1,3-cyclohexadiene*. J. Chem. Phys. 112(19):8347–8362, 2000. 9
- [Gar97] M. GARAVELLI, P. CELANI, M. FATO, M. J. BEARPARK, B. R. SMITH, M. OLIVUCCI, M. A. ROBB. *Relaxation paths from a conical intersection: The mechanism of product formation in the cyclohexadiene/hexatriene photochemical interconversion*. J. Phys. Chem. A 101(11):2023–2032, 1997. 9
- [Gar01] M. GARAVELLI, C. S. PAGE, P. CELANI, M. OLIVUCCI, W. E. SCHMID, S. A. TRUSHIN, W. FUSS. *Reaction path of a sub-200 fs photochemical electrocyclic reaction*. J. Phys. Chem. A 105(18):4458–4469, 2001. 9

- [Gau88] U. GAUBATZ, P. RUDECKI, M. BECKER, S. SCHIEMANN, M. KULZ, K. BERGMANN. *Population Switching between Vibrational Levels in Molecular-Beams*. Chem. Phys. Lett. 149(5-6):463–468, 1988. 1
- [Gau90] U. GAUBATZ, P. RUDECKI, S. SCHIEMANN, K. BERGMANN. *Population Transfer between Molecular Vibrational Levels by Stimulated Raman-Scattering with Partially Overlapping Laserfields - a New Concept and Experimental Results*. J. Chem. Phys. 92(9):5363–5376, 1990. 1
- [Geo92] D. GEORGIEV, J. HERRMANN, U. STAMM. *Cavity Design for Optimum Nonlinear Absorption in Kerr-Lens Mode-Locked Solid-State Lasers*. Opt. Commun. 92(4-6):368–375, 1992. 24
- [Gep04] D. GEPPERT, L. SEYFARTH, R. DE VIVIE-RIEDLE. *Laser control schemes for molecular switches*. Appl. Phys. B 79(8):987–992, 2004. 9
- [Gep07] D. GEPPERT. *Molekulare Schalter mit Cyclohexadien als photoaktivem Zentrum: Struktur, Dynamik, Kontrolle*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 9
- [Gla92] A. P. GLAZE, H. G. HELLER, J. WHITTALL. *Photochromic Heterocyclic Fulgides .7. (E)-Adamantylidene-1-(2,5-Dimethyl-3-Furyl)Ethylidene Succinic Anhydride and Derivatives - Model Photochromic Compounds for Optical-Recording Media*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (4):591–594, 1992. 11, 12, 49
- [Gre78] K. H. GRELLMANN, P. HENTZSCHEL. *Mechanism of Photo-Chemical Cis Reversible Trans Isomerization of Thioindigo and 6,6'-Diethoxy-Thioindigo in Solution*. Chem. Phys. Lett. 53(3):545–551, 1978. 6
- [Gre07] J. E. GREEN, J. W. CHOI, A. BOUKAI, Y. BUNIMOVICH, E. JOHNSTON-HALPERIN, E. DELONNO, Y. LUO, B. A. SHERIFF, K. XU, Y. S. SHIN, H. R. TSENG, J. F. STODDART, J. R. HEATH. *A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 10(11) bits per square centimetre*. Nature 445(7126):414–417, 2007. 5
- [Ham97] P. HAMM, S. M. OHLIN, W. ZINTH. *Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy*. J. Chem. Phys. 106(2):519–529, 1997. 42, 79
- [Ham00] N. HAMPP. *Bacteriorhodopsin as a Photochromic Retinal Protein for Optical Memories*. Chem. Rev. 100(5):1755–1776, 2000. 5
- [Han97] M. HANDSCHUH, M. SEIBOLD, H. PORT, H. C. WOLF. *Dynamics of the cyclization reaction in photochromic furyl fulgides*. J. Phys. Chem. A 101(4):502–506, 1997. 13
- [Hei] B. HEINZ. private communication. 41, 62

- [Hei07] B. HEINZ, S. MALKMUS, S. LAIMGRUBER, S. DIETRICH, C. SCHULZ, K. RÜCK-BRAUN, M. BRAUN, W. ZINTH, P. GILCH. *Comparing a Photoinduced Pericyclic Ring Opening and Closure: Differences in the Excited State Pathways*. J. Am. Chem. Soc. 129(27):8577–8584, 2007. 13, 14, 35
- [Hei08] B. HEINZ. *Alte Photoreaktionen in neuem Licht - Ultraschnelle Spektroskopie an Fulgimiden und photolabilen Schutzgruppen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2008. 11, 13, 14
- [Hel81a] H. G. HELLER, J. R. LANGAN. *Photochromic Heterocyclic Fulgides .3. The Use of (E)-Alpha-(2,5-Dimethyl-3-Furylethylidene) (Isopropylidene)Succinic Anhydride as a Simple Convenient Chemical Actinometer*. J. Chem. Soc., Perk. T. 2 (2):341–343, 1981. 11
- [Hel81b] H. G. HELLER, S. OLIVER. *Photochromic Heterocyclic Fulgides .1. Rearrangement Reactions of (E)-Alpha-3- Furylethylidene(Isopropylidene) Succinic Anhydride*. J. Chem. Soc., Perk. T. 1 (1):197–202, 1981. 11
- [Her02] J. L. HEREK, W. WOHLLEBEN, R. J. COGDELL, D. ZEIDLER, M. MOTZKUS. *Quantum control of energy flow in light harvesting*. Nature 417(6888):533–535, 2002. 2
- [Hir50] Y. HIRSHBERG. *Photochromie Dans La Serie De La Bianthrone*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 231(18):903–904, 1950. 5
- [Hol90] W. HOLZAPFEL, U. FINKELE, W. KAISER, D. OESTERHELT, H. SCHEER, H. U. STILZ, W. ZINTH. *Initial Electron-Transfer in the Reaction Center from Rhodobacter-Sphaeroides*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 87(13):5168–5172, 1990. 1
- [Hor95] M. L. HORNG, J. A. GARDECKI, A. PAPAZYAN, M. MARONCELLI. *Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics - Coumarin-153 Revisited*. J. Phys. Chem. 99(48):17311–17337, 1995. 42
- [Hub05] R. HUBER, T. KOHLER, M. O. LENZ, E. BAMBERG, R. KALMBACH, M. ENGELHARD, J. WACHTVEITL. *PH-dependent photoisomerization of retinal in pro-teorhodopsin*. Biochemistry 44(6):1800–1806, 2005. 7
- [Hub06] M. HUBER. *Femtosekundenimpulse im Infraroten: Aufbau einer Lichtquelle für 2-dimensionale Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006. 25
- [IE00] M. IRIE (ED.). *Photochromism: Memories and Switches*. Chem. Rev. 100(5):1683–1890, 2000. 1, 5
- [Ilg86] H. D. ILGE, M. KASCHKE, D. KHECHINASHVILI. *Photochemistry of Phenylfulgides .21. Ultrafast Photoisomerization and Radiationless Deactivation Processes in Alpha,Sigma-Di-(4-Alkoxyphenyl)-Fulgides and Alpha,Sigma-Bifluorenylfulgides*. J. Photochem. 33(3):349–358, 1986. 13

- [Ilg87] H. D. ILGE, J. SUHNEL, D. KHECHINASHVILI, M. KASCHKE. *Photochemistry of Phenylfulgides* .22. *Competing Ultrafast Radiationless Deactivation, E-Z Isomerization and Electrocyclic Ring-Closure Reactions*. J. Photochem. 38:189–203, 1987. 13, 14
- [Ina97] T. INADA, S. UCHIDA, Y. YOKOYAMA. *Perfect on/off switching of emission of fluorescence by photochromic reaction of a binaphthol-condensed fulgide derivative*. Chem. Lett. 26(4):321–322, 1997. 11
- [Iri88] M. IRIE, M. MOHRI. *Thermally Irreversible Photochromic Systems - Reversible Photocyclization of Diarylethene Derivatives*. J. Org. Chem. 53(4):803–808, 1988. 6
- [Iri00] M. IRIE. *Diarylethenes for Memories and Switches*. Chem. Rev. 100(5):1685–1716, 2000. 5
- [Ish07] Y. ISHIBASHI, M. MURAKAMI, H. MIYASAKA, S. KOBATAKE, M. IRIE, Y. YOKOYAMA. *Laser multiphoton-gated photochromic reaction of a fulgide derivative*. J. Phys. Chem. C 111(6):2730–2737, 2007. 12
- [Isl08] N. I. ISLAMOVA, X. CHEN, S. P. GARCIA, G. GUEZ, Y. SILVA, W. J. LEES. *Improving the stability of photochromic fluorinated indolylfulgides*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 195(2-3):228–234, 2008. 11, 18
- [JI06] G. JONES II, J.-P. DESVERGNE, H. BOUAS-LAURENT, H.-D. BRAUER, R. SCHMIDT. *Photochromism Based on Pericyclic Reactions: Cycloaddition Reactions*. In H. DÜRR, H. BOUAS-LAURENT, Herausgeber, *Photochromism - Molecules and systems*, Seiten 514–654. Elsevier, first edition 2003, reprinted 2006. 6
- [Jud92] R. S. JUDSON, H. RABITZ. *Teaching Lasers to Control Molecules*. Phys. Rev. Lett. 68(10):1500–1503, 1992. 2
- [Kaf84] M. KAFTORY. *Photochromic and Thermochromic Compounds* .1. *Structures of (E) and (Z) Isomers of 2-Isopropylidene-3-1-(2-Methyl-5-Phenyl-3-Thienyl)Ethylidene Succinic Anhydride, C₂₀H₁₈O₃s, and the Photoproduct 7,7a-Dihydro-4,7,7,7a-Tetramethyl-2-Phenylbenzo B Thiophene-5,6-Dicarboxylic Anhydride (P), C₂₀H₁₈O₃s*. Acta Crystallogr. C 40:1015–1019, 1984. 10
- [Kim01] J. E. KIM, M. J. TAUBER, R. A. MATHIES. *Wavelength dependent cis-trans isomerization in vision*. Biochemistry 40(46):13774–13778, 2001. 49
- [Kob01] T. KOBAYASHI, T. SAITO, H. OHTANI. *Real-time spectroscopy of transition states in bacteriorhodopsin during retinal isomerization*. Nature 414(6863):531–534, 2001. 6
- [Kol] F. O. KOLLER. private communication. 41, 53, 62

- [Kol00] M. KOLBE, H. BESIR, L. O. ESSEN, D. OESTERHELT. *Structure of the light-driven chloride pump halorhodopsin at 1.8 angstrom resolution*. *Science* 288(5470):1390–1396, 2000. 7
- [Kol06] F. O. KOLLER, W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, A. SIEG, S. MALKMUS, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RUCK-BRAUN, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ultrafast structural dynamics of photochromic indolylfulgimides studied by vibrational spectroscopy and DFT calculations*. *J. Phys. Chem. A* 110(47):12769–12776, 2006. 14
- [Kol07a] F. O. KOLLER. *Femtosekunden-Infrarot-Spektroskopie an Propionsäure-Dimeren und an photochromen Fulgiden und Fulgimiden*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 13, 14
- [Kol07b] F. O. KOLLER, W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, S. MALKMUS, S. DRAXLER, T. BRUST, W. J. LEES, M. BRAUN. *Time-Resolved UV/Vis-Pump IR-Probe Spectroscopy on Photochromic Indolylfulgides*. In A. LAUBEREAU, K.-H. MANTEL, W. ZINTH, Herausgeber, *Proceedings of the Thirteenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy*, Seiten 144–146, 2007. 13, 14
- [Kol08] F. O. KOLLER, W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, S. MALKMUS, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RUCK-BRAUN, M. BRAUN. *Ultrafast ring-closure reaction of photochromic indolylfulgimides studied with UV-pump - IR-probe spectroscopy*. *J. Phys. Chem. A* 112:210–214, 2008. 13
- [Kov97] S. A. KOVALENKO, J. RUTHMANN, N. P. ERNSTING. *Ultrafast Stokes shift and excited-state transient absorption of coumarin 153 in solution*. *Chem. Phys. Lett.* 271(1-3):40–50, 1997. 42
- [Kov00] S. A. KOVALENKO, R. SCHANZ, V. M. FARZTDINOV, H. HENNIG, N. P. ERNSTING. *Femtosecond relaxation of photoexcited para-nitroaniline: solvation, charge transfer, internal conversion and cooling*. *Chem. Phys. Lett.* 323(3-4):312–322, 2000. 42
- [Kur90] S. KURITA, A. KASHIWAGI, Y. KURITA, H. MIYASAKA, N. MATAGA. *Pico-second Laser Photolysis Studies on the Photochromism of a Furylfulgide*. *Chem. Phys. Lett.* 171(5-6):553–557, 1990. 13
- [Lan86] J. K. LANYI. *Photochromism of Halorhodopsin - Cis Trans Isomerization of the Retinal around the 13-14 Double-Bond*. *J. Biol. Chem.* 261:14025–14030, 1986. 7
- [Led07] F. LEDERER. *Untersuchung der Ringöffnungsreaktion eines fluorierten Indolylfulgids*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 14, 62
- [Led09] F. J. LEDERER, S. MALKMUS, T. BRUST, S. DRAXLER, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, Z. W., M. BRAUN. *Solvent effects in the excited state reaction dynamics of molecular switches*. in preparation, 2009. 14, 62

- [Len86] C. LENOBLE, R. S. BECKER. *Photophysics, Photochemistry, and Kinetics of Photochromic Fulgides*. J. Phys. Chem. 90(12):2651–2654, 1986. 13
- [Lew44] G. N. LEWIS, M. KASHA. *Phosphorescence and the triplet state*. J. Am. Chem. Soc. 66:2100–2116, 1944. 49
- [Lia02] Y. C. LIANG, A. S. DVORNIKOV, P. M. RENTZEPIS. *Synthesis and properties of photochromic fluorescing 2-indolyl fulgide and fulgimide copolymers*. Macromolecules 35(25):9377–9382, 2002. 11
- [Lia03a] Y. C. LIANG, A. S. DVORNIKOV, P. M. RENTZEPIS. *New near infrared-sensitive photochromic fluorescing molecules*. J. Mater. Chem. 13(2):286–290, 2003. 11
- [Lia03b] Y. C. LIANG, A. S. DVORNIKOV, P. M. RENTZEPIS. *Nonvolatile read-out molecular memory*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 100(14):8109–8112, 2003. 10, 13
- [Lia03c] Y. C. LIANG, A. S. DVORNIKOV, P. M. RENTZEPIS. *A novel non-destructible readout molecular memory*. Opt. Commun. 223(1-3):61–66, 2003. 10
- [Loc98] S. LOCHBRUNNER, W. FUSS, W. E. SCHMID, K. L. KOMPA. *Electronic relaxation and ground-state dynamics of 1,3-cyclohexadiene and cis-hexatriene in ethanol*. J. Phys. Chem. A 102(47):9334–9344, 1998. 9
- [Lue01] H. LUECKE, B. SCHOBERT, J. K. LANYI, E. N. SPUDICH, J. L. SPUDICH. *Crystal structure of sensory rhodopsin II at 2.4 angstroms: Insights into color tuning and transducer interaction*. Science 293(5534):1499–1503, 2001. 7
- [Lut01] I. LUTZ. *Vielkanal-Femtosekunden-Spektroskopie der Primärreaktionen von archaebakteriellen Retinalproteinen im sichtbaren Spektralbereich*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001. 26
- [Mal06] S. MALKMUS, F. O. KOLLER, B. HEINZ, W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, W. ZINTH, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RUCK-BRAUN, M. BRAUN. *Ultrafast ring opening reaction of a photochromic indolyl-fulgimide*. Chem. Phys. Lett. 417(1-3):266–271, 2006. 14
- [Mal07a] S. MALKMUS. *Die photochrome Ringöffnungsreaktion der Indolylfulgide*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 13, 14
- [Mal07b] S. MALKMUS, F. O. KOLLER, S. DRAXLER, T. E. SCHRADER, W. J. SCHREIER, T. BRUST, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *All-Optical Operation Cycle on Molecular Bits with 250-GHz Clock-Rate Based on Photochromic Fulgides*. Adv. Funct. Mater. (17):3657–3662, 2007. 11, 13, 14
- [Mar56] R. A. MARCUS. *Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer*. J. Chem. Phys. 24(5):966–978, 1956. 62

- [Mar85] R. A. MARCUS, N. SUTIN. *Electron Transfers in Chemistry and Biology*. Biochim. Biophys. Acta 811(3):265–322, 1985. 62
- [Mar91] M. MARONCELLI. *Computer-Simulations of Solvation Dynamics in Acetonitrile*. J. Chem. Phys. 94(3):2084–2103, 1991. 55
- [Mar96] S. C. MARTIN, N. SINGH, S. C. WALLACE. *Picosecond dynamics of Bragg grating formation in the fulgide E-alpha-(2,5-dimethyl-3-furyl)ethylidene(dicyclopropylmethylene)-2,5-fur andione*. J. Phys. Chem. 100(20):8066–8069, 1996. 13
- [Mat94] F. MATSUI, H. TANIGUCHI, Y. YOKOYAMA, K. SUGIYAMA, Y. KURITA. *Application of Photochromic 5-Dimethylaminoindolylfulgide to Photon-Mode Erasable Optical Memory Media with Nondestructive Readout Ability Based on Wavelength Dependence of Bleaching Quantum Yield*. Chem. Lett. (10):1869–1872, 1994. 12, 49
- [McN97] A. D. MCNAUGHT, A. WILKINSON. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Blackwell Scientific Publications, ISBN 0-9678550-9-8, 1997.
URL <http://goldbook.iupac.org/> 2, 39, 49
- [Met98] N. METZGER. *Regenerative Verstärkung von ultrakurzen Laserimpulsen*. Diplomarbeit, Fachhochschule München, durchgeführt an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 1998. 24
- [Mig05] A. MIGANI, P. L. GENTILI, F. NEGRI, M. OLIVUCCI, A. ROMANI, G. FAVARO, R. S. BECKER. *The ring-opening reaction of chromenes: A photochemical mode-dependent transformation*. J. Phys. Chem. A 109(39):8684–8692, 2005. 49
- [Mos96] G. P. MOSS. *Basic terminology of stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996)*. Pure Appl. Chem. 68(12):2193–2222, 1996. 7
- [Nag97] T. NAGELE, R. HOICHE, W. ZINTH, J. WACHTVEITL. *Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene*. Chem. Phys. Lett. 272(5-6):489–495, 1997. 6
- [Nen] A. NENOV. private communication. 41, 43, 59, 63, 65
- [Nen07] A. NENOV. *Quantenchemische Studien am photochromen Indolylfulgid*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 43, 44, 64
- [Neu08] K. NEUMANN, M. K. VERHOEFEN, I. WEBER, C. GLAUBITZ, J. WACHTVEITL. *Initial reaction dynamics of proteorhodopsin observed by femtosecond infrared and visible spectroscopy*. Biophys. J. 94(12):4796–4807, 2008. 7
- [Num] *Numerical Recipes*. 79
- [Och00] J. W. OCHTERSKI. *Thermochemistry in Gaussian, 2000*.
URL http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm 39

- [Orl75] G. ORLANDI, W. SIEBRAND. *Model for Direct Photoisomerization of Stilbene*. Chem. Phys. Lett. 30(3):352–354, 1975. 6
- [Ott03] B. OTTO, K. RÜCK-BRAUN. *Syntheses and UV/Vis properties of amino-functionalized fulgimides*. Eur. J. Org. Chem. (13):2409–2417, 2003. 15
- [Pal00] K. PALCZEWSKI, T. KUMASAKA, T. HORI, C. A. BEHNKE, H. MOTOSHIMA, B. A. FOX, I. LE TRONG, D. C. TELLER, T. OKADA, R. E. STENKAMP, M. YAMAMOTO, M. MIYANO. *Crystal structure of rhodopsin: A G protein-coupled receptor*. Science 289(5480):739–745, 2000. 7
- [Par59] C. A. PARKER. *Photoreduction of Methylene Blue - Some Preliminary Experiments by Flash Photolysis*. J. Phys. Chem. 63(1):26–30, 1959. 7
- [Par90] D. A. PARTENOPOULOS, P. M. RENTZEPIS. *Transient Spectroscopy of a Photochromic Fulgide*. J. Mol. Struct. 224:297–302, 1990. 13
- [Pei04] A. PEINE. *Schwingungswellenpakete und Elektronentransfer an Oxazin1 - Lösungsmittleinflüsse*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004. 24
- [Pol86] H. J. POLLAND, M. A. FRANZ, W. ZINTH, W. KAISER, E. KOLLING, D. OESTERHELT. *Early Picosecond Events in the Photocycle of Bacteriorhodopsin*. Biophys. J. 49(3):651–662, 1986. 7
- [Pop09] A. POPP. *Reaktionsdynamik eines photostabilen Fulgids*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2009. 13, 14, 23
- [Por05] H. PORT, P. GARTNER, M. HENNRICH, I. RAMSTEINER, T. SCHOCK. *Ultrafast photochromic reactions of fulgide photoswitches*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 430:15, 2005. 13
- [Pre82] V. PRELOG, G. HELMCHEN. *Basic Principles of the Cip-System and Proposals for a Revision*. Angew. Chem. Int. Edit. 21(8):567–583, 1982. 8
- [Pug] I. PUGLIESI. private communication. 44
- [Pul95] S. PULLEN, L. A. WALKER, B. DONOVAN, R. J. SENSION. *Femtosecond Transient Absorption Study of the Ring-Opening Reaction of 1,3-Cyclohexadiene*. Chem. Phys. Lett. 242(4-5):415–420, 1995. 9
- [Pul98] S. H. PULLEN, N. A. ANDERSON, L. A. WALKER, R. J. SENSION. *The ultrafast photochemical ring-opening reaction of 1,3-cyclohexadiene in cyclohexane*. J. Chem. Phys. 108(2):556–563, 1998. 9
- [Rab00] H. RABITZ, R. DE VIVIE-RIEDLE, M. MOTZKUS, K. KOMPA. *Chemistry - Whither the future of controlling quantum phenomena?*. Science 288(5467):824–828, 2000. 1

- [Ram01] I. B. RAMSTEINER, A. HARTSCHUH, H. PORT. *Relaxation pathways and fs dynamics in a photoswitchable intramolecular D -> A energy transfer system.* Chem. Phys. Lett. 343(1-2):83–90, 2001. 11
- [Rap96] M. RAPPON, R. T. SYVITSKI. *Kinetics of photobleaching of Aberchrome 540 in various solvents: Solvent effects.* J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 94(2-3):243–247, 1996. 50
- [Rau06] H. RAU. *Azo compounds.* In H. DÜRR, H. BOUAS-LAURENT, Herausgeber, *Photochromism - Molecules and systems*, Seiten 165–192. Elsevier, first edition 2003, reprinted 2006. 6
- [Ree95] M. K. REED, M. K. STEINERSHEPARD, M. S. ARMAS, D. K. NEGUS. *Microjoule-Energy Ultrafast Optical Parametric-Amplifiers.* J. Opt. Soc. Am. B 12(11):2229–2236, 1995. 25
- [Rei05] C. REICHARDT. *Solvents and solvent effects in organic chemistry.* Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-30618-8, 3. aktualisierte und erweiterte Auflage, 2005. 62
- [Ren06] F. RENTH, M. FOCA, A. PETTER, F. TEMPS. *Ultrafast transient absorption spectroscopy of the photo-induced Z-E isomerization of a photochromic furylfulgide.* Chem. Phys. Lett. 428(1-3):62–67, 2006. 6, 13, 14
- [Rey96] L. REYNOLDS, J. A. GARDECKI, S. J. V. FRANKLAND, M. L. HORNG, M. MARONCELLI. *Dipole solvation in nondipolar solvents: Experimental studies of reorganization energies and solvation dynamics.* J. Phys. Chem. 100(24):10337–10354, 1996. 42
- [Rie00] E. RIEDLE, M. BEUTTER, S. LOCHBRUNNER, J. PIEL, S. SCHENKL, S. SPÖRLEIN, W. ZINTH. *Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR.* Appl. Phys. B 71(3):457–465, 2000. 25
- [Ros91] S. J. ROSENTHAL, X. L. XIE, M. DU, G. R. FLEMING. *Femtosecond Solvation Dynamics in Acetonitrile - Observation of the Inertial Contribution to the Solvent Response.* J. Chem. Phys. 95(6):4715–4718, 1991. 55
- [Sag00] T. SAGISAKA, Y. YOKOYAMA. *Reversible control of the pitch of cholesteric liquid crystals by photochromism of chiral fulgide derivatives.* B. Chem. Soc. Jpn. 73(1):191–196, 2000. 13
- [San68] A. SANTIAGO, R. S. BECKER. *Photochromic Fulgides - Spectroscopy and Mechanism of Photoreactions.* J. Am. Chem. Soc. 90(14):3654–3658, 1968. 10
- [Sch91] R. W. SCHOENLEIN, L. A. PETEANU, R. A. MATHIES, C. V. SHANK. *The 1st Step in Vision - Femtosecond Isomerization of Rhodopsin.* Science 254(5030):412–415, 1991. 1

- [Sch02] W. SCHREIER. *Aufbau eines Systems zur Untersuchung von fs-IR-Absorptionsänderungen in Chromopeptiden*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, 2002. 25
- [Sch06] C. SCHULZ, H. DÜRR, L. W. J., R. GUGLIELMETTI, J. WHITTAL, N. Y. C. CHU. *Photochromism Based on Pericyclic Reactions: Electrocyclization Reactions*. In H. DÜRR, H. BOUAS-LAURENT, Herausgeber, *Photochromism - Molecules and systems*, Seiten 193–513. Elsevier, first edition 2003, reprinted 2006. 6
- [Sch07] T. E. SCHRADER, W. J. SCHREIER, T. CORDES, F. O. KOLLER, G. BABITZKI, R. DENSCHLAG, C. RENNER, M. LÖWENECK, S.-L. DONG, L. MORODER, P. TAVAN, W. ZINTH. *Light-triggered β -hairpin folding and unfolding*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 104(40):15729–15734, 2007. 1, 11
- [Sch08] T. E. SCHRADER. *Strukturdynamik eines photoschaltbaren β -Hairpin Modellpeptids*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2008. 25
- [See97] M. SEEL, E. WILDERMUTH, W. ZINTH. *A multichannel detection system for application in ultra-fast spectroscopy*. Meas. Sci. Technol. 8(4):449–452, 1997. 25
- [Sei96a] M. SEIBOLD, H. PORT. *Mid-infrared recognition of the reversible photoswitching of fulgides*. Chem. Phys. Lett. 252(1-2):135–140, 1996. 10
- [Sei96b] M. SEIBOLD, H. PORT, H. C. WOLF. *Fulgides as light switches for intra-supermolecular energy transfer*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. A 283:75–80, 1996. 11, 13
- [Seo06] H. S. SEO, S. H. BHOO. *Photochromism of phytochromes and Cph1 requires critical amino acids and secondary structure in the N-terminal domain*. J. Microbiol. Biotechnol. 16(9):1441–1447, 2006. 7
- [Sha86] M. SHAPIRO, P. BRUMER. *Laser Control of Product Quantum State Populations in Unimolecular Reactions*. J. Chem. Phys. 84(7):4103–4104, 1986. 1
- [Sob06] C. SOBOTTA. *Retinalbasierte Ionenpumpen - Ultrakurzzeitspektroskopie der Primärreaktion in unterschiedlichen Umgebungen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006. 7
- [Spö01] S. SPÖRLEIN. *Femtosekunden-Spektroskopie schnellster Strukturänderungen in Peptid-Chromophor-Komplexen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001. 26
- [Spe91] D. E. SPENCE, P. N. KEAN, W. SIBBETT. *60-Fsec Pulse Generation from a Self-Mode-Locked Ti-Sapphire Laser*. Opt. Lett. 16(1):42–44, 1991. 24
- [Squ91] J. SQUIER, F. SALIN, G. MOUROU, D. HARTEK. *100-Fs Pulse Generation and Amplification in Ti-Al₂O₃*. Opt. Lett. 16(5):324–326, 1991. 24

- [Sto05] H. STOBBE. *Die Farben der Fulgensäuren und Fulgide*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38:3673–3685, 1905. 9
- [Sto07] H. STOBBE. *Ein Produkt der Lichtwirkung auf Diphenylfulgid und der Polymerisation der Phenylpropionsäure*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40:3372–3382, 1907. 9
- [Sto02] K. STOCK, T. BIZJAK, S. LOCHBRUNNER. *Proton transfer and internal conversion of o-hydroxybenzaldehyde: coherent versus statistical excited-state dynamics*. Chem. Phys. Lett. 354(5-6):409–416, 2002. 49
- [Str07] S. D. STRAIGHT, P. A. LIDDELL, Y. TERAZONO, T. A. MOORE, A. L. MOORE, D. GUST. *All-Photonic Molecular XOR and NOR Logic Gates Based on Photochemical Control of Fluorescence in a Fulgimide-Porphyrin-Dithienylethene Triad*. Adv. Funct. Mater. 17:777–785, 2007. 11
- [Tam92] N. TAMAI, H. MASUHARA. *Femtosecond Transient Absorption-Spectroscopy of a Spirooxazine Photochromic Reaction*. Chem. Phys. Lett. 191(1-2):189–194, 1992. 6
- [Tam00] N. TAMAI, H. MIYASAKA. *Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems*. Chem. Rev. 100(5):1875–1890, 2000. 5
- [Tan85] D. J. TANNOR, S. A. RICE. *Control of Selectivity of Chemical-Reaction Via Control of Wave Packet Evolution*. J. Chem. Phys. 83(10):5013–5018, 1985. 1
- [Tan86] D. J. TANNOR, R. KOSLOFF, S. A. RICE. *Coherent Pulse Sequence Induced Control of Selectivity of Reactions - Exact Quantum-Mechanical Calculations*. J. Chem. Phys. 85(10):5805–5820, 1986. 1
- [Tho01] C. J. THOMAS, M. A. WOLAK, R. R. BIRGE, W. J. LEES. *Improved synthesis of indolyl fulgides*. J. Org. Chem. 66(5):1914–1918, 2001. 15
- [tM76] E. TER MEER. *Dinitroverbindungen der Fettreihe*. Justus Liebigs Ann. Chem. 210(1):81, 1876. 6
- [Tru97] S. A. TRUSHIN, W. FUSS, T. SCHIKARSKI, W. E. SCHMID, K. L. KOMPA. *Femtosecond photochemical ring opening of 1,3-cyclohexadiene studied by time-resolved intense-field ionization*. J. Chem. Phys. 106(22):9386–9389, 1997. 9
- [Uch95] S. UCHIDA, S. YAMADA, Y. YOKOYAMA, Y. KURITA. *Steric Effects of Substituents on the Photochromism of Indolylfulgides*. Bull. Chem. Soc. Jpn. 68(6):1677–1682, 1995. 11
- [Vav22] S. I. VAVILOV. *The dependence of the intensity of the fluorescence of dyes upon the wave-length of the exciting light*. Phil. Mag. 43(254):307–320, 1922. 49
- [Vav27] S. I. VAVILOV. *Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichtes. II*. Z. Physik 42:311–318, 1927. 49

- [Ver96] J. W. VERHOEVEN. *Glossary of terms used in photochemistry*. Pure Appl. Chem. 68(12):2223–2286, 1996. 17
- [Ver07] M. K. VERHOEFEN, S. AMARIE, M. O. LENZ, J. P. KLARE, M. ENGELHARD, J. WACHTVEITL. *Primary reaction of sensory rhodopsin II mutant D75N*. Ultrafast Phenomena XV 88:525–527, 2007. 7
- [Vog97] H. VOGEL, Herausgeber. *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 19. Auflage, 1997. 23
- [Vol90] K. P. C. VOLLHARDT. *Organische Chemie*. VCH Weinheim, ISBN 3-527-26912-6, 1990. 7
- [Wal45] G. WALD. *Human Vision and the Spectrum*. Science 101(2635):653–658, 1945. 7
- [Wal68] G. WALD. *Molecular Basis of Visual Excitation*. Science 162(3850):230–239, 1968. 1
- [Wal93] J. WALZ, K. ULRICH, H. PORT, H. C. WOLF, J. WONNER, F. EFFENBERGER. *Fulgides as Switches for Intramolecular Energy-Transfer*. Chem. Phys. Lett. 213(3-4):321–324, 1993. 11
- [Wan94] Q. WANG, R. W. SCHOENLEIN, L. A. PETEANU, R. A. MATHIES, C. V. SHANK. *Vibrationally Coherent Photochemistry in the Femtosecond Primary Event of Vision*. Science 266(5184):422–424, 1994. 1
- [Wei99] T. C. WEINACHT, J. AHN, P. H. BUCKSBAUM. *Controlling the shape of a quantum wavefunction*. Nature 397(6716):233–235, 1999. 2
- [Wey74] J. WEYER. *Hundert Jahre Stereochemie - Ein Rückblick auf die wichtigsten Entwicklungsphasen*. Angew. Chem. 86(17):604–611, 1974. 7
- [Wik] *Wikipedia - Die freie Enzyklopädie*.
URL <http://wikipedia.org/> 39
- [Wil97] T. WILHELM, J. PIEL, E. RIEDLE. *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter*. Opt. Lett. 22(19):1494–1496, 1997. 25
- [Win88] V. WINTGENS, L. J. JOHNSTON, J. C. SCAIANO. *Use of a Photoreversible Fulgide as an Actinometer in One-Laser and 2-Laser Experiments*. J. Am. Chem. Soc. 110(2):511–517, 1988. 11
- [Wol01] M. A. WOLAK, N. B. GILLESPIE, C. J. THOMAS, R. R. BIRGE, W. J. LEES. *Optical properties of photochromic fluorinated indolylfulgides*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 144(2-3):83–91, 2001. 15
- [Wol02] M. A. WOLAK, R. C. FINN, R. S. RARIG, C. J. THOMAS, R. P. HAMMOND, R. R. BIRGE, J. ZUBIETA, W. J. LEES. *Structural properties of a series of photochromic fluorinated indolyl-fulgides*. Acta Crystallogr. C 58:389–393, 2002. 13

- [Wol03] M. A. WOLAK, C. J. THOMAS, N. B. GILLESPIE, R. R. BIRGE, W. J. LEES. *Tuning the optical properties of fluorinated indolylfulgimides*. *J. Org. Chem.* 68(2):319–326, 2003. 15, 29
- [Woo69] R. B. WOODWARD, R. HOFFMANN. *Conservation of Orbital Symmetry*. *Angew. Chem. Int. Edit.* 8(11):781, 1969. 9, 10
- [Yok88] Y. YOKOYAMA, T. GOTO, T. INOUE, M. YOKOYAMA, Y. KURITA. *Fulgides as Efficient Photochromic Compounds - Role of the Substituent on Furylalkylidene Moiety of Furylfulgides in the Photoreaction*. *Chem. Lett.* (6):1049–1052, 1988. 11
- [Yok91] Y. YOKOYAMA, T. TANAKA, T. YAMANE, Y. KURITA. *Synthesis and Photochromic Behavior of 5-Substituted Indolylfulgides*. *Chem. Lett.* (7):1125–1128, 1991. 12
- [Yok92] Y. YOKOYAMA, Y. KURITA. *Photochromic Fulgides Applicable to Optical Information-Storage - Discovery of New Nondestructive Readout Method*. *NIPPON KAGAKU KAISHI* (10):998–1006, 1992. 49
- [Yok94a] Y. YOKOYAMA, T. INOUE, M. YOKOYAMA, T. GOTO, T. IWAI, N. KERA, I. HITOMI, Y. KURITA. *Effects of Steric Bulkiness of Substituents on Quantum Yields of Photochromic Reactions of Furylfulgides*. *B. Chem. Soc. Jpn.* 67(12):3297–3303, 1994. 11
- [Yok94b] Y. YOKOYAMA, T. IWAI, Y. KURITA. *Helical Chirality and Enantiotopomerization Process of a Photochromic Furylfulgide*. *Chem. Lett.* (2):225–226, 1994. 12
- [Yok94c] Y. YOKOYAMA, K. SUGIYAMA, S. YAMADA, H. TAKIMOTO, Y. KURITA. *Fulgenates - a New Class of Fulgide-Related Thermally Irreversible Photochromic System*. *Chem. Lett.* (4):749–752, 1994. 10
- [Yok95a] Y. YOKOYAMA, M. MIYASAKA, S. UCHIDA. *Cyclic Fulgenates - Enlargement of Quantum Yield of Coloring Reaction of Photochromic Fulgenates*. *Chem. Lett.* (6):479–480, 1995. 10
- [Yok95b] Y. YOKOYAMA, T. SERIZAWA, S. SUZUKI, Y. KURITA. *Fulgenolides - Thermally Irreversible Photochromic Lactones with Large Quantum Yields of Photoreactions*. *Chem. Lett.* (1):17–18, 1995. 10
- [Yok95c] Y. YOKOYAMA, Y. SHIMIZU, S. UCHIDA. *Optical Resolution of a Thermally Irreversible Photochromic Indolylfulgide*. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (7):785–786, 1995. 13, 43
- [Yok96a] Y. YOKOYAMA, K. OGAWA, T. IWAI, K. SHIMAZAKI, Y. KAJIHARA, T. GOTO, Y. KURITA. *Study on the conformation of an isopropyl-substituted furylfulgide. Photochromic coloring reaction and thermal racemization*. *B. Chem. Soc. Jpn.* 69(6):1605–1612, 1996. 12

- [Yok96b] Y. YOKOYAMA, K. TAKAHASHI. *Trifluoromethyl-substituted photochromic indolylfulgide. A remarkably durable fulgide towards photochemical and thermal treatments.* Chem. Lett. (12):1037–1038, 1996. 11, 15
- [Yok97] Y. YOKOYAMA, S. UCHIDA, Y. SHIMIZU. *Photochromism of fulgides possessing chiral properties.* Mol. Cryst. Liq. Cryst. A 297:85–91, 1997. 13
- [Yok00] Y. YOKOYAMA. *Fulgides for memories and switches.* Chem. Rev. 100(5):1717–1739, 2000. 1, 5, 6, 10, 11, 88
- [Zew00] A. H. ZEWEIL. *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical bond using ultrafast lasers - (Nobel lecture).* Angew. Chem. Int. Edit. 39(15):2587–2631, 2000. 1
- [Zha95] K. H. ZHAO, H. SCHEER. *Type-I and Type-II Reversible Photochemistry of Phycoerythrocyanin Alpha-Subunit from Mastigocladus-Laminosus Both Involve Z-Isomerization, E-Isomerization of Phycoviolobin Chromophore and Are Controlled by Sulfhydryls in Apoprotein.* Biochim. Biophys. Acta 1228(2-3):244–253, 1995. 7
- [Zim58] G. ZIMMERMAN, L. Y. CHOW, U. J. PAIK. *The Photochemical Isomerization of Azobenzene.* J. Am. Chem. Soc. 80(14):3528–3531, 1958. 6

Veröffentlichungen

Zeitschriftenartikel und Buchkapitel

1. F. O. KOLLER, W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, S. MALKMUS, S. DRAXLER, T. BRUST, W. J. LEES, M. BRAUN. *Time-Resolved UV/Vis-Pump IR-Probe Spectroscopy on Photochromic Indolylfulgides*. In A. LAUBEREAU, K.-H. MANTEL, W. ZINTH, Herausgeber, *Proceedings of the Thirteenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy*, Seiten 144–146, 2007.
2. S. MALKMUS, F. O. KOLLER, S. DRAXLER, T. E. SCHRADER, W. J. SCHREIER, T. BRUST, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *All-optical operation cycle on molecular bits with 250-GHz clock-rate based on photochromic fulgides*. *Adv. Funct. Mater.* 17:3657–3662, 2007.
3. S. DRAXLER, T. BRUST, S. MALKMUS, F. O. KOLLER, B. HEINZ, S. LAIMGRUBER, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ultrafast reaction dynamics of the complete photo cycle of an indolylfulgimide studied by absorption, fluorescence and vibrational spectroscopy*. *J. Mol. Liq.: Recent Advances in Laser Spectroscopy and Laser Technology* 141(3):130–136, 2008.
4. T. BRUST, S. DRAXLER, S. MALKMUS, C. SCHULZ, M. ZASTROW, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ultrafast dynamics and temperature effects on the quantum efficiency of the ring-opening reaction of a photochromic indolylfulgide*. *J. Mol. Liq.: Recent Advances in Laser Spectroscopy and Laser Technology* 141(3):137–139, 2008.
5. S. DRAXLER, S. MALKMUS, T. BRUST, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, M. BRAUN, W. ZINTH. *Photoreaction from a light generated non-equilibrium state*. In P. CORKUM, S. DE SILVESTRI, K. NELSON, E. RIEDLE, R. SCHOENLEIN, Herausgeber, *Ultrafast Phenomena XVI - Proceedings of the 16th International Conference*, Band 92 von *Springer Series in Chemical Physics*. Springer, ISBN: 978-3-540-95945-8, 2009.
6. T. BRUST, S. DRAXLER, A. RAUH, M. V. SILBER, P. BRAUN, W. ZINTH, M. BRAUN. *Mutations of the peripheral antenna complex LH2 - correlations of energy transfer time with other functional properties*. *Chem. Phys.* 357(1-3):28–35, 2009.
7. T. CORDES, T. T. HERZOG, S. MALKMUS, S. DRAXLER, T. BRUST, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, M. BRAUN. *Wavelength and solvent independent photochemistry: the electrocyclic ring-closure of indolylfulgides*. *Photochem. Photobiol. Sci.* 8(4):528–534, 2009.
8. S. DRAXLER, T. BRUST, S. MALKMUS, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ring-opening reaction of a trifluorinated indolylfulgide: mode-specific photochemistry after pre-excitation*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11(25):5019–5027, 2009.

9. T. BRUST, S. DRAXLER, A. POPP, X. CHEN, W. J. LEES, Z. W., M. BRAUN. *Stability and reaction dynamics of trifluorinated indolylfulgides*. Chem. Phys. Lett. 477(4-6):298–303, 2009.
10. T. BRUST, S. MALKMUS, S. DRAXLER, S. A. AHMED, K. RÜCK-BRAUN, Z. W., M. BRAUN. *Photochemistry with thermal versus optical excess energy: Ultrafast cycloreversion of indolylfulgides and indolylfulgimides*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. DOI:10.1016/j.jphotochem.2009.07.012, 2009.
11. F. J. LEDERER, S. MALKMUS, T. BRUST, S. DRAXLER, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *Solvent effects in the excited state reaction dynamics of molecular switches*. in preparation, 2009.
12. T. BRUST, S. DRAXLER, J. EICHER, W. J. LEES, M. BRAUN, W. ZINTH. *Increasing of the efficiency of the ring-opening reaction of photochromic indolylfulgides by optical pre-excitation*. in preparation, 2009.
13. S. DRAXLER, T. BRUST, J. EICHER, K. RÜCK-BRAUN, M. BRAUN, W. ZINTH. *Novel detection scheme for application in pump-repump-probe spectroscopy*. in preparation, 2009.

Beiträge auf Konferenzen

1. S. DRAXLER. *Fulgides and fulgimides - dynamics and yields tuned by vibrational excess energy*. Second Symposium of the SFB 749, 30. März-1. April 2009 Wildbad Kreuth, Vortrag.
2. S. DRAXLER, T. BRUST, S. MALKMUS, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ringöffnungsreaktion eines trifluorierten Indolylfulgids: Modenspezifische Photochemie nach Voranregung*. 73. Jahrestagung der DPG und DPG Frühjahrstagung der Sektion AMOP, 2.-6. März 2009 Hamburg, Vortrag.
3. A. POPP, T. BRUST, S. DRAXLER, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion eines neu synthetisierten trifluorierten Dicyclopropylfulgids*. 73. Jahrestagung der DPG und DPG Frühjahrstagung der Sektion AMOP, 2.-6. März 2009 Hamburg, Vortrag.
4. T. BRUST, S. DRAXLER, A. RAUH, M. V. SILBER, P. BRAUN, W. ZINTH, M. BRAUN. *Energietransfer B800-B850 in mutierten LH2-Antennenkomplexen*. 73. Jahrestagung der DPG und DPG Frühjahrstagung der Sektion AMOP, 2.-6. März 2009 Hamburg, Vortrag.
5. S. DRAXLER, S. MALKMUS, T. BRUST, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, M. BRAUN, W. ZINTH. *Photoreaction from a light generated non-equilibrium state*. UP 2008 - Conference on Ultrafast Phenomena, 9.-13. Juni 2008 Stresa, Vortrag.
6. S. DRAXLER, S. MALKMUS, F. KOLLER, T. BRUST, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *Photochrome Fulgide als molekulare Bits - Optischer Speicher mit 250 GHz Taktrate*. DPG Frühjahrstagung des AMOP und der Fachverbände Hadronen und Kerne, Umweltphysik, 10.-14. März 2008 Darmstadt, Vortrag.
7. T. BRUST, S. DRAXLER, S. MALKMUS, W. ZINTH, M. BRAUN. *Einfluss thermischer und optischer Überschussenergie auf die ultraschnelle Photochemie von Indolylfulgiden*. DPG Frühjahrstagung des AMOP und der Fachverbände Hadronen und Kerne, Umweltphysik, 10.-14. März 2008 Darmstadt, Vortrag.

8. F. LEDERER, S. MALKMUS, T. BRUST, S. DRAXLER, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *Solvent effects in the excited state reaction dynamics of molecular switches*. DPG Frühjahrstagung des AMOP und der Fachverbände Hadronen und Kerne, Umweltphysik, 10.-14. März 2008 Darmstadt, Vortrag.
9. F. LEDERER, S. DRAXLER, T. BRUST, S. MALKMUS, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *Beeinflussung der Ringöffnungsdynamik eines Indolylfulgids*. DPG Frühjahrstagung des AMOP, 19.-23. März 2007 Düsseldorf, Vortrag.
10. M. BRAUN, S. DRAXLER, T. BRUST, S. MALKMUS, F. O. KOLLER, B. HEINZ. *Ultrafast ring-opening and ring-closure reaction of photochromic molecular switches - indolylfulgides*. DPG Frühjahrstagung des AMOP, 19.-23. März 2007 Düsseldorf, Hauptvortrag, invited.
11. S. DRAXLER, S. MALKMUS, C. CORDES, T. BRUST, J. A. DIGIROLAMO, W. J. LEES, W. ZINTH, M. BRAUN. *Photochemische Reaktionspfade nach Anregung in unterschiedliche elektronische Zustände: fluorierte Indolyl-Fulgide*. DPG Frühjahrstagung des AMOP, 19.-23. März 2007 Düsseldorf, Vortrag.
12. T. BRUST, S. MALKMUS, S. DRAXLER, F. LEDERER, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ultraschnelle photochrome Schalter: Indolylfulgide und Indolylfulgimide*. DPG Frühjahrstagung des AMOP, 19.-23. März 2007 Düsseldorf, Poster.
13. F. O. KOLLER, T. E. SCHREIER, W. SCHRADER, S. MALKMUS, S. DRAXLER, T. BRUST, W. J. LEES, M. BRAUN, W. ZINTH. *Time-Resolved UV/Vis-Pump IR-Probe Spectroscopy on Photochromic Indolylfulgides*. Thirteenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy TRVS XIII, 19.-25. Mai 2007 Freising, Poster.
14. S. DRAXLER, S. MALKMUS, T. BRUST, F. KOLLER, B. HEINZ, M. BRAUN, W. ZINTH. *Ultrafast Reaction Dynamics of an Indolylfulgimide*. Marie Curie Chair Conference 2007 Recent Advances on Laser Spectroscopy and Laser Technology, 29.-31. Mai 2007 Łódź, Vortrag.
15. T. BRUST, S. MALKMUS, S. DRAXLER, F. LEDERER, M. BRAUN, W. ZINTH. *Ultrafast Photochromism of Molecular Switches: Indolylfulgides and Indolylfulgimides*. Marie Curie Chair Conference 2007 Recent Advances on Laser Spectroscopy and Laser Technology, 29.-31. Mai 2007 Łódź, Poster.
16. M. BRAUN, S. DRAXLER, T. BRUST, S. MALKMUS, F. O. KOLLER, B. HEINZ. *Ultrafast photochromism of molecular switches - indolylfulgides*. Femtochemistry and Femtobiology 8, 22.-27. Juli 2007 Oxford, Poster.
17. T. BRUST, S. MALKMUS, S. DRAXLER, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ultraschnelle Dynamik eines molekularen Schalters: Fulgide*. DPG Frühjahrstagung des AMOP, 13.-17. März 2006 Frankfurt, Vortrag.
18. S. DRAXLER, S. MALKMUS, F. O. KOLLER, T. BRUST, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH, M. BRAUN. *Ultraschnelle Dynamik der Ringöffnungs-Reaktion eines Indolyl-Fulgimids*. DPG Frühjahrstagung des AMOP, 13.-17. März 2006 Frankfurt, Vortrag.

19. S. DRAXLER, S. MALKMUS, T. BRUST, F. O. KOLLER, B. HEINZ, M. BRAUN, W. ZINTH. *Ultrafast Reaction Dynamics of Molecular Switches - Fulgides and Fulgimides*. ESF Summer School Ultrafast Reaction Dynamics and Applications, 1.-4. Juni 2006 Vilamoura, Poster.
20. T. BINHAMMER, S. DRAXLER, U. MORGNER. *Hochauflösende Nichtlineare Optische Kohärenz-Tomographie*. "Physik seit Einstein" Jahrestagung der DPG, 04.-09. März 2005 Berlin, Poster.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Simone Draxler

geboren am 26.03.1980 in Heidelberg

ledig, keine Kinder

Ausbildung und Tätigkeiten

1986 - 1990	Grundschule Heiligkreuzsteinach
1990 - 1999	Kurpfalz-Gymnasium Schriesheim
06/1999	Allgemeine Hochschulreife
10/1999 - 01/2005	Studium der Physik (Diplom) an der Universität Heidelberg
03/2002 - 06/2002	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Forschungsstelle Archäometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften; Thema: Erweiterung einer Auswertungssoftware zur Altersbestimmung von Sedimenten
07/2002 - 08/2002	Praktikum am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg; Teilnahme an einer Messkampagne in Oberitalien zur Messung von Spurengasen in der Troposphäre; Thema: Betreuung der optischen Messinstrumente
01/2004 - 01/2005	Diplomarbeit am MPI für Kernphysik, Heidelberg; Arbeitsgruppe: Femtosekunden-Laserphysik, Prof. Dr. Uwe Morgner, Thema: „Lineare und nichtlineare Interferometrie zur Präzisionsvermessung von Mikrostrukturen“
01/2005	Diplom
01/2005 - 05 2005	Wissenschaftliche Hilfskraft am MPI für Kernphysik, Heidelberg; Thema: Erweiterung eines Messplatzes zur Charakterisierung sättigbarer Halbleiterspiegel
seit 07/2005	Dissertationsstudium (Physik) an der Ludwig-Maximilians-Universität München / Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik bei Prof. Dr. Wolfgang Zinth, Thema: „Ultraschnelle photochrome Reaktionen eines Indolyfulgids und deren Steuerung durch Schwingungsanregung“

Danksagung

Abschließend möchte ich allen danken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen und mich in dieser Zeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Wolfgang Zinth für die Möglichkeit, die Promotion an seinem Lehrstuhl durchführen zu können, für sein großes Interesse an den Ergebnissen dieser Arbeit und für seine zahlreichen Ideen, die aus tiefgreifender Erfahrung hervorgehen.

PD Dr. Markus Braun für die exzellente Betreuung, seine Begeisterungsfähigkeit, seinen Optimismus und seine Zeit wenn es mal schnell etwas zu diskutieren gab.

Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle für die Rechnungen, die entscheidend zur Aufklärung der Reaktionswege von Fulgiden beigetragen haben, und für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Watson J. Lees und Jessica A. DiGirolamo für die Synthese der trifluorierten Indolylfulgide in ausreichenden Mengen, die schnelle Antwort auf Fragen und das zügige und konstruktive Korrekturlesen der Veröffentlichungen.

Thomas Brust für die große Unterstützung bei der regelmäßigen Justage und Reparatur des Lasersystems sowie bei den zahlreichen Experimenten und beim Verfassen von Veröffentlichungen.

Dr. Stephan Malkmus und Dr. Constanze Sobotta für die sehr gute Zusammenarbeit.

den Diplomanden und Praktikanten im Z18: Thomas Brust, Florian Lederer, Andrea Rauh, Alexander Popp, Jonas Eicher, Markus Huber und Stefan Maier für ihre tatkräftige Mithilfe.

den Kollegen: Dr. Thorben Cordes (UV), Dr. Björn Heinz (Fluoreszenz), Teja Herzog (UV), Dr. Florian Koller (IR) und Dr. Stefan Laimgruber (UV) für ergänzende Messungen, die unser Bild über Fulgide abgerundet haben.

Artur Nenov für die Berechnung der konischen Durchschneidungen des trifluorierten Indolyl- und Phyrlylfulgids und viele fruchtbare Diskussionen.

Dr. Tobias Schrader für viele Diskussionen und hilfreiche Hinweise.

Markus Breuer und Dr. Karl-Heinz Mantel für die Wartung unseres Computernetzwerks.

dem Sekretariat und der Werkstatt: Alexandra Michaelis, Marianne Widmann-Diermeier, Barbara Podolski, Ines Haame, Rudolf Schwarz, Alfons Stork, Christian Hausmann, Harald Hoppe, Isabell Kalbe und Jörg Krebs für die schnelle Hilfe in vielen Dingen.

allen am Lehrstuhl für das gute Arbeitsklima.

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Sonderforschungsbereiche 533 und 749 sowie die Exzellenzcluster *MAP* und *CIPSM*.

meiner Familie und meinen Freunden. Vielen Dank, dass Ihr immer für mich da wart! Ganz besonders danken möchte ich meinen Eltern, die mich stets in jeder Hinsicht unterstützt haben.