

Transiente Absorption zum optischen Schalten  
intramolekularer Transferprozesse

Diplomarbeit  
von  
Ingo Ramsteiner

3. Physikalisches Institut  
Universität Stuttgart

August 2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>7</b>
2.1	Photochromie am Beispiel des Isopropyl-Thiophenfulgids . . . . .	7
2.2	Schaltbarer Energietransfer . . . . .	10
2.3	Schaltbarer Ladungstransfer . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>15</b>
3.1	Verwendete Substanzen . . . . .	15
3.2	Probenpräparation . . . . .	18
3.3	Grundzustandsabsorptionsspektren . . . . .	19
3.4	Transiente Absorption . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Meßergebnisse</b>	<b>30</b>
4.1	Messungen an T-iF . . . . .	30
4.2	Messungen an 9A-T-iF . . . . .	35
4.3	Messungen an CH <sub>3</sub> -O-Cou . . . . .	46
4.4	Messungen an T-iFm-Cou . . . . .	50
4.5	Messungen an 9A-T-iFm-Cou . . . . .	57
4.6	Messungen an F-Ad-F . . . . .	67
4.7	Messungen an S-TIPS <sub>2</sub> . . . . .	73
4.8	Messungen an S-4PyC . . . . .	75
4.9	Messungen an 9A-CH <sub>2</sub> -S-4PyC . . . . .	84
4.10	Messungen an 9A-CH <sub>2</sub> -4PyC . . . . .	86

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	3
<b>5 Diskussion der Meßergebnisse</b>	<b>97</b>
5.1 Die Ringöffnungsreaktion . . . . .	97
5.2 Schaltbarer Energietransfer im 9A-T-iFm-Cou . . . . .	101
5.3 Ladungstransfer in Anthracen-Pyridinium-Systemen . . . . .	109
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>112</b>
<b>7 Ausblick</b>	<b>113</b>

# 1 Einleitung

Im März 2000 erschien eine Ausgabe der Zeitschrift *Chemical Reviews*, die sich ausschließlich mit dem Phänomen der Photochromie und der Verwendung photochromer Moleküle als Schalter- und Speicherelemente beschäftigt [1]. Dies zeigt das hohe Interesse, das zur Zeit an diesem Thema besteht.

Die Entwicklung molekularer Schalter und Speicher sind zwei hochaktuelle technologische Herausforderungen und photochrome Substanzen in dieser Hinsicht äußerst vielversprechende Forschungsobjekte:

- Die Aufzeichnungsdichte herkömmlicher digitaler Speichermedien hat Größenordnungen erreicht, die noch vor wenigen Jahren undenkbar waren. Auch wenn die postulierten physikalischen Grenzen für die erreichbare Speicherkapazität pro Fläche bei magnetischen und magnetooptischen Datenträgern immer weiter nach unten korrigiert werden mußten, scheint nun doch ein Ende in Sicht zu sein, wenn man bedenkt, daß die typische Spurbreite einer heute modernen Festplatte mittlerweile bei 500nm liegt.

Photochrome Moleküle besitzen zwei oder mehr stabile Zustände, zwischen denen sie sich durch Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge reversibel hin- und herschalten lassen. Diese Zustände lassen sich auf ebenfalls optischem Wege eindeutig identifizieren. Denkt man nun daran, bei der optischen Speicherung ein Bit durch sehr wenige, wenn nicht ein einziges Molekül zu repräsentieren, oder gar an dreidimensionale, holographische Speichermedien, so sind photochrome Moleküle hochinteressante Kandidaten für derartige Anwendungen [2]. Spätestens seit dem Siegeszug der CD-R, der beschreibbaren CD sind auch die Bedenken gegen die Verwendung organischer Moleküle zur Datenspeicherung weitgehend ausgeräumt. Im Gegensatz zur CD-R wären photochrome Speichermedien auch wieder zu löschen und erneut zu beschreiben, und dies im Vergleich zur CD-RW nahezu beliebig oft.

- Die rasante Entwicklung in der Computertechnologie, insbesondere der stetige Anstieg der Leistungsfähigkeit von Mikroprozessoren ist nur möglich durch immer kleinere Strukturierung der Halbleiterchips, wodurch immer mehr Elemente auf einem Chip integriert werden können. Aktuelle Prozessoren wie der Pentium III von Intel oder der Athlon von AMD werden derzeit im 180nm-Prozeß gefertigt, in absehbarer Zeit werden hier ebenfalls prinzipielle Grenzen erreicht sein. Ein möglicher Ausweg aus dieser Sackgasse ist die Molekularelektronik. Etwas greifbarer als die kühne Vision von ganzen Schaltungen auf molekularer Ebene wäre hier eine Technologie,

bei der einzelne Funktionen heutiger Halbleiterstrukturen (wie z.B. Feldeffekttransistoren) auf molekulare Funktionseinheiten übertragen werden und so die Integrationsdichte weiter erhöht werden könnte.

Wie später in dieser Arbeit beschrieben wird, eignen sich bestimmte photochrome Moleküle als Schalter, die einen Energie- oder Ladungstransfer zu steuern in der Lage sind.

Von 1986 bis 1997 unterhielt die Deutsche Forschungsgemeinschaft den Sonderforschungsbereich 329 „Physikalische und chemische Grundlagen der Molekularelektronik“ an der Universität Stuttgart [3]. Bei dieser Zusammenarbeit vieler Institute ging es um die Synthese und Untersuchung von Systemen, die als molekulare Schalter, Speicher, organische Leiter oder Logikelemente dienen könnten. Im Rahmen dieses Sonderforschungsbereiches und darüber hinaus beschäftigt sich unsere Gruppe am 3. Physikalisches Institut seit dieser Zeit mit **photochromen Fulgiden**, seit neuestem auch mit **Dithienylethenen**.

Um den gegenwärtigen Wissenstand zu skizzieren seien an dieser Stelle die in diesem Zusammenhang wichtigsten Ergebnisse vorangegangener Arbeiten aufgeführt:

- Photochrome Fulgide eignen sich als optische **Speicher**. Sie besitzen zwei verschiedenfarbige stabile Isomere, zwischen denen man sie mit sichtbarem Licht reversibel hin- und herschalten kann. Dies geschieht mit akzeptabler Effizienz und zumindest in der einen Richtung (Ringschlußreaktion) im Verlauf einzelner Picosekunden [4]. Mit Infrarotlicht können die gespeicherten Informationen zerstörungsfrei ausgelesen werden [5].  
Die Photochromie bleibt erhalten, wenn das Fulgid in eine feste Polymermatrix wie PMMA eingebettet wird, was CD-ähnliche Datenträger erlauben würde. Die Möglichkeit zum lokalen Schalten, auch im Nahfeld, wurde gezeigt [6].
- Ein bestimmtes Fulgid wurde auf der einen Seite mit einem Donator-, auf der anderen Seite mit einem Akzeptormolekül verknüpft [7]. Nach optischer Anregung des Donators fluoreszierte der Akzeptor, die Anregungsenergie war also intramolekular übertragen worden. Dies geschah jedoch nur, wenn sich das Fulgid in einem bestimmten Isomerisierungszustand befand, es wirkte als **Schalter**, der einen **Energietransfer** zu steuern vermochte [8–12].
- Ebenso gelang es kürzlich, mit einem Donator-Akzeptor substituierten Dithienylethen einen **schaltbaren Ladungstransfer** zu realisieren [13].

Trotz dieser motivierenden Erfolge ist die Forschung an den beschriebenen Systemen noch lange nicht abgeschlossen. Die vorliegende Arbeit nutzt die Methode der Transientenabsorption, um verschiedenen noch offenen Fragen nachzugehen:

- Im Zusammenhang mit dem Fulgid als **Speicher** wurde die eine Isomerisierungsreaktion, der sogenannte *Ringschluß* zeitaufgelöst untersucht, die Rückreaktion (*Ringöffnung*) jedoch noch nicht.
- Der **schaltbare Energietransfer** konnte zwar experimentell bestätigt werden, detaillierte Informationen über den Reaktionsablauf und die -geschwindigkeit fehlen jedoch weitgehend. Erste zeitaufgelöste Messungen [14] sind noch unvollständig. Diese Arbeit setzt einen Schwerpunkt auf dieses Thema und beschäftigt sich insbesondere auch mit den Teilkomponenten des schaltbaren Energietransfersystems.
- Der **schaltbare Ladungstransfer** wurde bislang nur in Lösung gezeigt. Er soll nun auch in einer festen Probe, hier in einer Polymermatrix untersucht werden.

## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Photochromie am Beispiel des Isopropyl-Thiophenfulgids

Photochromie ist definiert als eine reversible Photoreaktion einer chemischen Substanz zwischen zwei Formen, die unterschiedliche Absorptionsspektren besitzen [15]. Phänomenologisch kann das bedeuten, daß diese Substanz zunächst farblos ist, bei Bestrahlung mit UV-Licht eine kräftige Farbe annimmt und bei anschließender Bestrahlung mit grünem Licht wieder ausbleicht. Dieser Vorgang läßt sich im Idealfall beliebig oft wiederholen. Auch wenn die Farbänderung verschiedene Ursachen haben kann [16], so wird sie bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Molekülen stets durch eine elektrozyklische Reaktion verursacht. Dies soll im Folgenden an den Fulgiden, speziell am Beispiel des Isopropyl-Thiophenfulgids **T-iF** erläutert werden.

Die ersten Fulgide wurden am Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts von H. Stobbe synthetisiert:

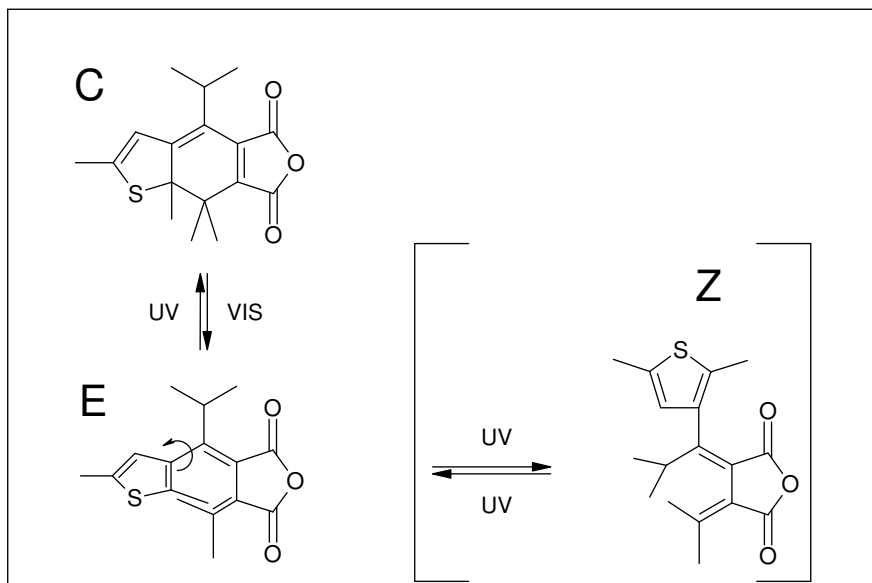
*...Die auf diese Weise gebildeten Buthadiëndicarbonsäureanhydride haben eine viel tiefere Farbe als die zugehörigen Säuren; ihre Krystalle sind gross und prächtig geformt, ausgezeichnet durch einen selten schönen Glanz und einen stark ausgeprägten Pleochroïsmus. Gerade dieser hervorstechenden optischen Eigenschaften wegen habe ich für diese Verbindungen einen besonderen Namen gewählt. Abgeleitet von fulgere (glänzen, leuchten) nenne ich die einfachste Buthadiëndicarbonsäure „Fulgensäure“ und deren Anhydrid „Fulgid“. Die Bezeichnung der Substitutionsproducte erfolgt in üblicher Weise durch Voranstellung der Alkyl- und Arylnamen vor die neu gewählten Silben.*

(H. Stobbe 1906 [17])

Mittlerweile existieren viele hundert Verbindungen, die die Grundstruktur des Fulgids beinhalten. Das T-iF-Molekül besitzt **drei stabile Isomere** (Abb.1):

1. **Das C-Isomer** (von „colored“ oder „closed“), oft auch als geschlossene Form bezeichnet, ist weitgehend planar [18]. Es besitzt ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem, das im sichtbaren Bereich absorbiert (Abb.2). Diese breite Absorptionsbande verleiht ihm eine tiefrote Farbe.
2. **Das E-Isomer**, auch **offene Form** genannt, weist diese Absorptionsbande nicht auf (Abb.2) und erscheint daher farblos. Der Grund dafür ist, daß wie in Abb.1 angedeutet der Thiophenring gegen den Fulgidring verdreht ist, was die  $\pi$ -Konjugation an dieser Stelle unterbricht [19].

3. **Das Z-Isomer** ist genaugenommen nur ein Konformer des E-Isomers und besitzt ein nahezu identisches Absorptionsspektrum, ist also ebenfalls farblos. Wie weiter unten erläutert wird, tritt es bei dem vorliegenden Molekül jedoch so gut wie nicht auf.



**Abbildung 1:** Photochrome Reaktionen am Beispiel des Isopropyl-Thiophenfulgids. Die Z-Isomerisierung ist bei diesem Molekül weitgehend unterdrückt

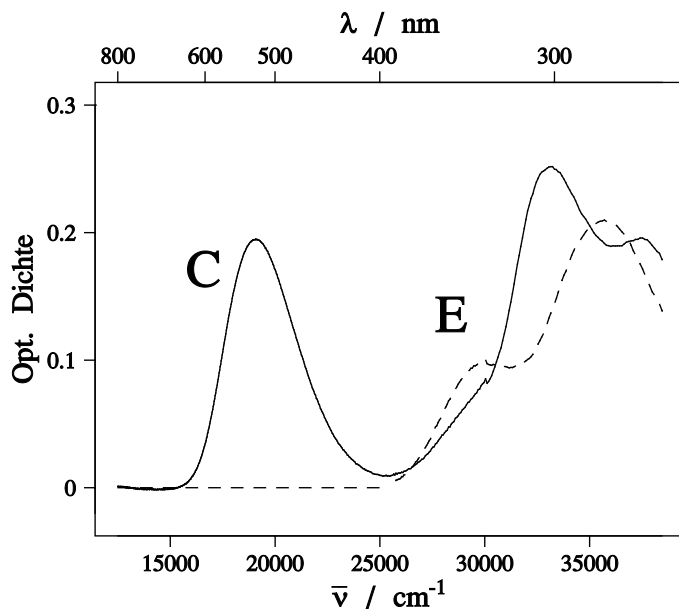
Die Isomere sind thermisch stabil, unter Lichtabschluß konnte auch über Monate hinweg keine Veränderung festgestellt werden.

Wird nun ein Molekül im E-Isomer durch Einstrahlung von UV-Licht (denn nur im UV-Bereich absorbiert es) optisch angeregt, so vollführt es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit eine **Ringschlußreaktion**, liegt danach also im C-Isomer vor. Diese Wahrscheinlichkeit beträgt bei  $T = iF_E$  etwa  $\Phi_{EC}(\lambda=366\text{nm}, \text{C}_2\text{Cl}_4\text{-Lösung, Raumtemperatur})=60\%$  [5], man spricht auch von der *Reaktionsquantenausbeute*.

Umgekehrt kommt es bei Anregung des C-Isomers, die dort auch im sichtbaren Bereich erfolgen kann, mit  $\Phi_{CE}(\lambda=546\text{nm}, \text{C}_2\text{Cl}_4\text{-Lösung})=12\%$  [5] Wahrscheinlichkeit zu einer **Ringöffnungsreaktion** ins E-Isomer, man nennt dies auch **Ausbleichen**.

Als Konkurrenzprozeß zur EC-Ringschlußreaktion existiert noch die **EZ-Isomerisierung**, ein unerwünschter Effekt, denn die Quantenausbeute der Rückreaktion  $\Phi_{ZE}$  ist klein und ZC-Reaktionen wurden bisher nicht beobachtet [20]. Deswegen





**Abbildung 2:** Absorptionsspektren des Isopropyl-Thiophenfulgids in PMMA im photo-stationären Gleichgewicht (—) (siehe Text) und im E-Isomer (-----)

wurde das betrachtete Molekül durch Hinzufügen der voluminösen Isopropylgruppe optimiert, sie unterdrückt durch sterische Wechselwirkung die EZ-Isomerisierung fast völlig [21]. Das System kann also als bistabil betrachtet werden (der Z-Anteil ist stets zu vernachlässigen). Als Nebeneffekt erhöht die Isopropyl-Substitution  $\Phi_{EC}$ , generell lassen sich alle Reaktionsquantenausbeuten durch gezielte Veränderung der Molekülstruktur drastisch beeinflussen [22–24].

**Es ist also festzuhalten, daß das Molekül zwei stabile Zustände besitzt, zwischen denen man es mit Licht geeigneter Wellenlänge reversibel hin- und herschalten kann.**

Ein wichtiger Sachverhalt ist dabei jedoch zu beachten: Die niederenergetische Bande des C-Isomers erlaubt, dieses selektiv anzuregen, Licht mit z.B.  $20000\text{cm}^{-1}$  wird nur von Molekülen im C-Isomer absorbiert. Damit ist es möglich, eine Probe ins reine E-Isomer zu schalten. Eine entsprechende Bande existiert im E-Isomer zumindest bei den Fulgiden aber nicht! Bei allen Wellenlängen zwischen 200 und 800nm, bei denen T-iF<sub>E</sub> absorbiert, absorbiert auch T-iF<sub>C</sub>! Es ist daher unmöglich, allein durch Bestrahlung eine Probe hundertprozentig ins C-Isomer zu schalten. Es ist höchstens ein **photostationäres Gleichgewicht** zu erreichen, in dem sich Ringöffnungen und Ringschlüsse die Waage halten.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß sich das Molekül auch in dieser Beziehung optimieren läßt. Bei Adamantyliden-Furanfulgid z.B. (siehe Kap.4.6) ist die Extinktion des E-Isomers an einer bestimmten spektralen Stelle etwa fünfmal so hoch wie die des C-Isomers.

Besonders interessant sind photochrome Moleküle wie die Fulgide im Hinblick auf die Entwicklung optischer Datenspeicher. Mit sichtbarem bzw. UV-Licht könnte ein solcher Datenträger beschrieben und mit Infrarotlicht ausgelesen werden, denn IR-Licht löst keine Isomerisierungsreaktionen aus, die IR-Spektren von E- und C-Isomer unterscheiden sich jedoch [25]. In unserer Arbeitsgruppe werden unter Einsatz von Nahfeldmikroskopen (SNOM) entsprechende Untersuchungen an photochromen Schichten durchgeführt [6, 26]. Die SNOM-Technik verspricht, Strukturen schreiben und auslesen zu können, deren Abmessungen kleiner als die verwendete Lichtwellenlänge sind. Photochrome Moleküle wären auch vielversprechende Kandidaten für holographische Speichermedien.

Eine zweite Klasse photochromer Moleküle, mit denen sich weltweit mehrere Gruppen einschließlich der unseren befassen, sind die Diaryl- und Dithienylethene, zu deren Entwicklung M. Irie maßgeblich beigetragen hat [27]. Ein Übersichtsartikel, der verschiedene Arbeiten zu diesen vielversprechenden Substanzen vorstellt, findet sich in [28]. In der vorliegenden Arbeit wird ein Dithienylethen untersucht, das einen intramolekularen Ladungstransfer zu schalten vermag, dazu später mehr.

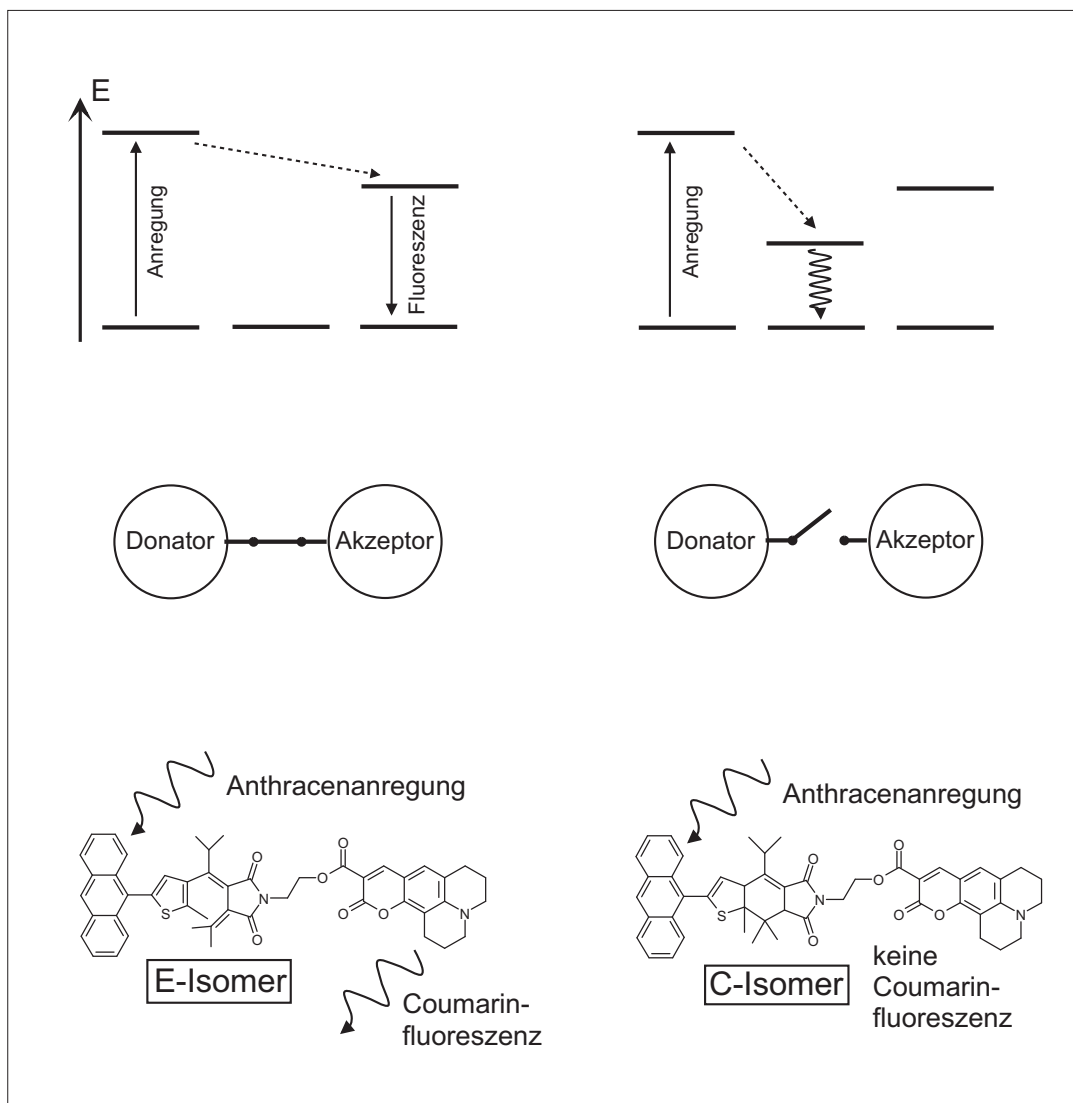
## 2.2 Schaltbarer Energietransfer

Nach umfassenden Untersuchungen zum intramolekularen Energietransfer in verschiedenen verbrückten Donator-Akzeptor-Systemen [29, 30] konnte in unserer Gruppe auch ein solcher Energietransfer durch das in Kap.2.1 beschriebene Fulgid ein- und ausgeschaltet werden.

Nachdem K. Ulrich in seiner Dissertation [8] ein entsprechendes Konzept gemäß den Energieniveauschemata in Abb.3 (oben) vorgeschlagen hatte, wurde zu dessen Realisierung das im Folgenden als **9A-T-iFm-Cou** bezeichnete Molekül von J. Wonner im Rahmen seiner Dissertation [7] synthetisiert (Abb.3 unten). Dabei handelt es sich um eine als **Donator** fungierende Anthrylgruppe (9A), die über das **Schaltermolekül** Isopropyl-Thiophenfulgimid (T-iFm) mit einem als **Akzeptor** wirkenden Coumarinsubstituenten (Cou) verknüpft ist.

Befindet sich das Molekül im E-Isomer, so ist der niedrigste elektronische Anregungszustand auf dem Coumarin lokalisiert. Bei Anregung des Donators Anthracen wird dann die Anregungsenergie auf den Akzeptor Coumarin übertragen, was man an dessen Fluoreszenz erkennen kann.

Liegt das Molekül hingegen im C-Isomer vor, so ist der niedrigste Anregungszustand auf dem Fulgidteil lokalisiert, also erfolgt der Energietransfer dorthin. Die Anregungsenergie wird in diesem Fall strahlungslos abgebaut.



**Abbildung 3:** Schaltbarer Energietransfer an 9A-T-iFm-Cou: Energieniveauschemata (oben) und Strukturformeln (unten) der entsprechenden Isomere

J. Walz wies in seiner Diplomarbeit nach [9,10], daß das Molekül in Lösung tatsächlich das vorausgesagte Verhalten zeigt. Der Nachweis gelang über Anregungsspektren und die Beobachtung unterschiedlich intensiver Coumarinfluoreszenz bei selektiver Anthracenanregung, je nach Isomerisierungszustand. M. Seibold beobachtete die gleichen Effekte bei den in eine Polymermatrix eingebetteten Molekülen [11,12].

Trotz der vielen positiven Ergebnisse sind noch mehrere Fragen ungeklärt:

- **Über welche Reaktionskanäle findet der Energietransfer statt?** Besonderes Interesse gilt in diesem Zusammenhang der genauen Lage des niedrigsten elektro-

nischen Anregungszustands des Fulgimidteils im E-Isomer. Liegt er höher oder niedriger als der des Donators und ist er am Energietransfer im 9A-T-iFm<sub>E</sub>-Cou beteiligt oder erfolgt der Transfer direkt auf das Coumarin?

- **Mit welcher Geschwindigkeit findet der Transfer statt?** M.Hennrich untersuchte ihn erstmalig zeitaufgelöst [14] und gab eine Transferzeit von 0,85ps an, inzwischen sind jedoch durch apparative Verbesserungen genauere Messungen möglich, die neue Aspekte offenbaren (Kapitel 4.5).
- **Nach welchem Mechanismus findet der Transfer statt?** Hierzu wurde unter anderem eine intramolekulare elektronisch-vibronische Kopplung vorgeschlagen [14, 31], wozu jedoch noch keine konkret anwendbaren theoretischen Modelle existieren.

### 2.3 Schaltbarer Ladungstransfer

Parallel zu den Untersuchungen zum intramolekularen Energietransfer wurde in unserer Gruppe auch der intramolekularen Ladungstrennung nachgegangen [32–34]. Jüngster Erfolg dieser Untersuchungen war die Realisierung eines schaltbaren Elektronentransfers. Als Schalter fungiert hierbei ein Dithienylethen (S), ein in seinen photochromen Eigenschaften den Fulgiden ähnliches Molekül. Substituiert sind eine Methylantracen-(9A-CH<sub>2</sub>) sowie eine Pyridiniumgruppe (PyC) (Abb.4 unten). Die CH<sub>2</sub>-Brücke ist nötig, um die Orbitale (HOMO und LUMO) von Anthracen- und S-4PyC-Einheit voneinander zu entkoppeln [32, 35]. Das Molekül wurde von J. Endtner (Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, Gruppe Prof. Effenberger) im Rahmen seiner Dissertation [36] synthetisiert und der Transfer von A. Hartschuh mittels transientser Absorption nachgewiesen [13].

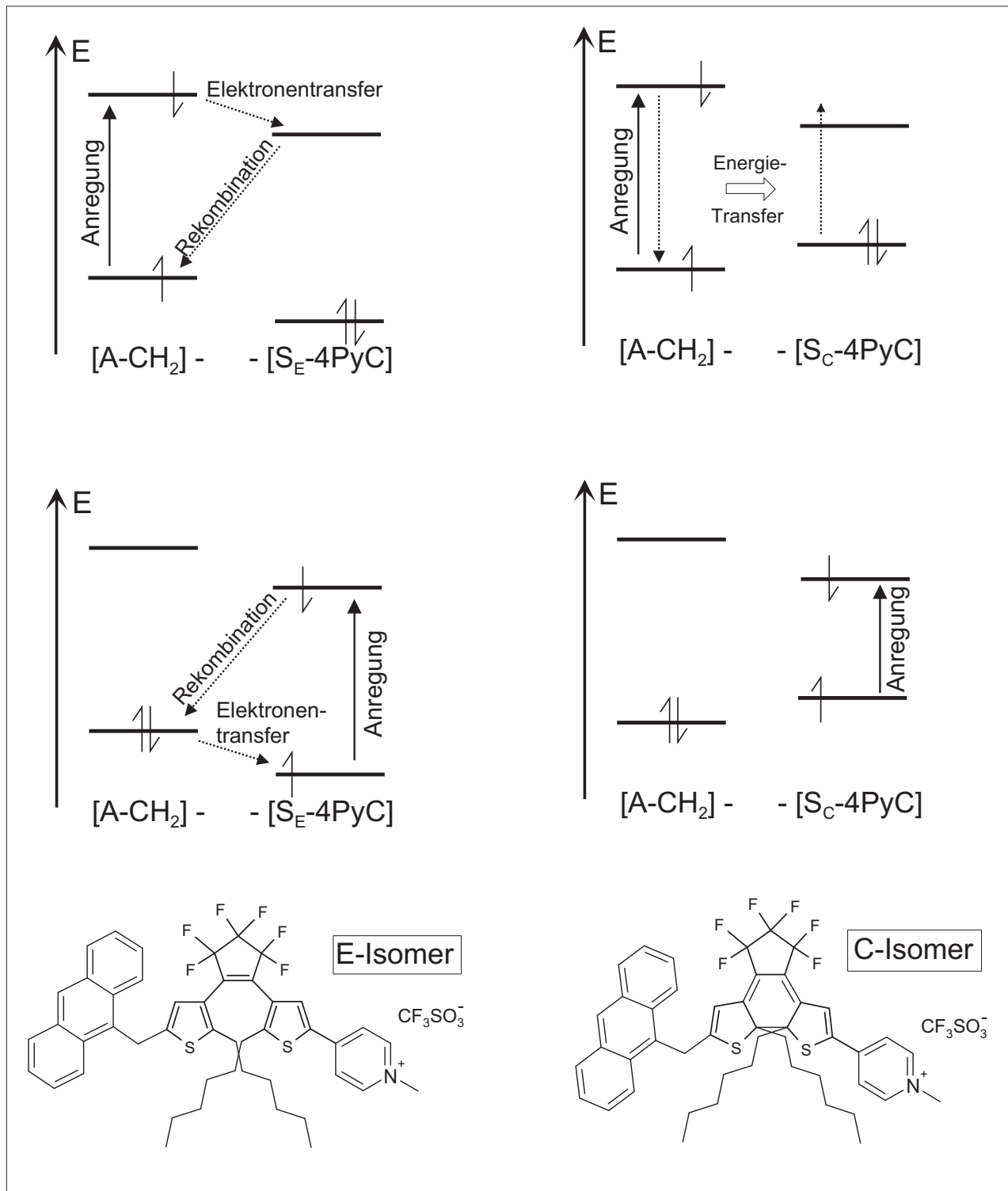
In der Literatur ist häufig die Erwartung anzutreffen, daß intramolekularer Ladungstransfer durch Unterbrechen eines konjugierten Elektronensystems auszuschalten wäre. **Das betrachtete Molekül zeigt jedoch nur im E-Isomer Ladungstrennung**, also ausgerechnet in dem Isomer, in dem das ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensystem unterbrochen ist! Abb.4 (oben und mitte) stellt die im Molekül stattfindenden Prozesse nach Anregung schematisch dar. Bei der folgenden Diskussion ist mit LUMO stets das im *Grundzustand* niedrigste unbesetzte Orbital, mit HOMO das entsprechend im Grundzustand höchste besetzte Orbital gemeint.

Es sei zunächst angenommen, die 9A-CH<sub>2</sub>-Einheit wurde optisch angeregt (Abb.4 oben). Befindet sich das Molekül im **E-Isomer** (oben links), so ist es für das angeregte Elektron energetisch günstig, in das LUMO der S-4PyC-Einheit zu wechseln, es kommt also zur **Ladungstrennung**.

Liegt das Molekül dagegen im **C-Isomer** vor (oben rechts), erscheint vom energetischen Standpunkt aus betrachtet ein Elektronentransfer zunächst auch möglich, als wesentlich günstiger erweist sich jedoch ein Energietransfer von der 9A-CH<sub>2</sub>- auf die S-4PyC-Gruppe. Dieser wird dann auch beobachtet, jedoch **keine Ladungstrennung**.

Nun sei der Fall betrachtet, daß die S-4PyC-Einheit angeregt wurde (Abb.4 mitte). Im **E-Isomer** (mitte links) kommt es dann zu einem Elektronentransfer vom HOMO des nicht angeregten 9A-CH<sub>2</sub>-Substituenten in den freigewordenen Platz im HOMO des S<sub>E</sub>-4PyC, also tritt **Ladungstrennung** auf. Das angeregte Elektron des S<sub>E</sub>-4PyC rekombiniert nach einiger Zeit in das nun nicht mehr voll besetzte HOMO der 9A-CH<sub>2</sub>-Gruppe.

Im **C-Isomer** (mitte rechts) hingegen sind bei Anregung der S-4PyC-Einheit kein Energietransfer und **keine Ladungstrennung** möglich.



**Abbildung 4:** Schaltbarer Elektronentransfer an 9A-CH<sub>2</sub>-S-4PyC: Energieniveauschemata (oben) und Strukturformeln (unten) der entsprechenden Isomere. Dargestellt sind jeweils das HOMO und das LUMO des entsprechenden Teilmoleküls. (nach [13])

## 3 Experimentelles

### 3.1 Verwendete Substanzen

Die im Zusammenhang mit dem Energietransfer untersuchten Moleküle sind in Abb.5 dargestellt:

Das **T-iF** (Isopropylthiophenfulgid) ist das eigentliche Schaltermolekül. Die Isopropylgruppe steigert die Ringschlußquantenausbeute und unterdrückt die Z-Isomerisierung fast völlig (siehe auch Kap.2.1).

Das **9A-T-iFm-Cou** (Anthracen-Coumarin-Thiophenfulgimid) zeigt schaltbaren Energietransfer [9]. Wie seine Teilsysteme **9A-T-iF** (Anthrylthiophenfulgid), **T-iF** (Thiophenfulgid) und **T-iFm-Cou** (Coumarin-Thiophenfulgimid) wurde es von J. Wonner am Institut für organische Chemie der Universität Stuttgart in der Arbeitsgruppe Prof. Effenberger synthetisiert. Aus der Dissertation Wonner [7] wurde auch die hier für diese Verbindungen verwendete Nomenklatur übernommen.

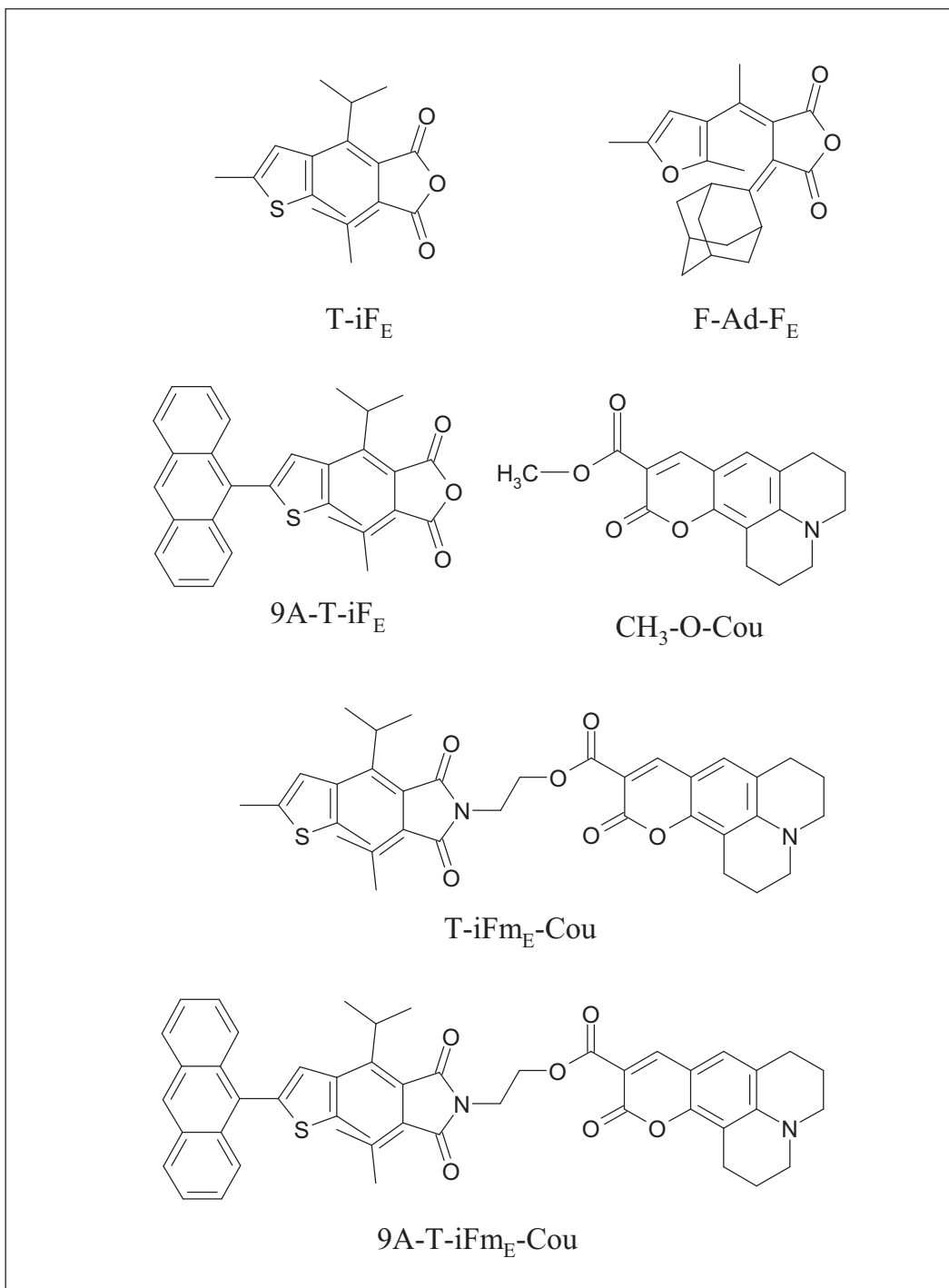
Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Referenz untersuchte **CH<sub>3</sub>-O-Cou** ist ein unter dem Namen Coumarin 343 erhältlicher Laserfarbstoff.

Ebenfalls in Abb.5 abgebildet ist das **F-Ad-F** (Adamantyliden-Furanfulgid), welches bei der Firma Aberchromics Ltd., School of Chemistry and Physics, University of Wales (Cardiff) unter dem Namen Aberchrome 670 kommerziell erhältlich ist. Die Anknüpfung der Adamantylidengruppe führt zu einer besonders hohen Ringöffnungsquantenausbeute  $\Phi_{CE}$  von bis zu 46% (in C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> bei Anregung mit 546nm), was jedoch durch eine verminderte Ringschlußeffizienz von nur ca. 10% erkauft wird [5]. Es ist ideal dafür geeignet, die Ringöffnungsreaktion zeitaufgelöst zu untersuchen (siehe Kap.4.6).

Abb.6 zeigt die im Zusammenhang mit dem schaltbaren Ladungstransfer betrachteten Moleküle:

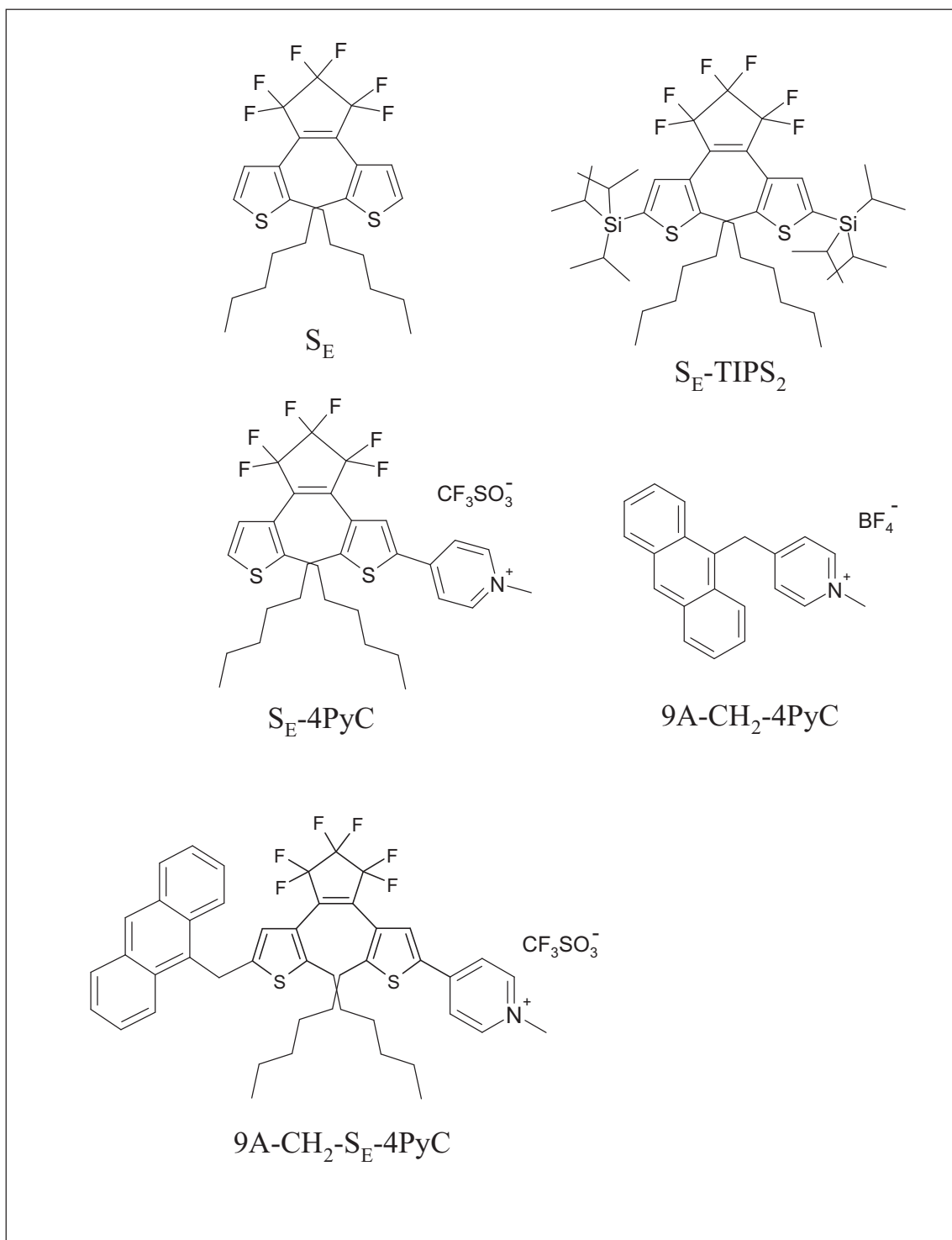
Die Triade **9A-CH<sub>2</sub>-S-4PyC** zeigt in Lösung schaltbaren Ladungstransfer [13]. Sie wurde wie die Diade **S-4PyC**, das Dithienylethen **S** (Schaltermolekül) und das zweifach Triisopropylsilyl-substituierte Dithienylethen **S-TIPS<sub>2</sub>** von J.Endtner (Institut für organische Chemie der Universität Stuttgart, Gruppe Prof. Effenberger) im Rahmen seiner Dissertation [36] synthetisiert.

Das methylverbrückte Donator-Akzeptor System **9A-CH<sub>2</sub>-4PyC** stammt ebenfalls aus der Gruppe Effenberger.



**Abbildung 5:** Das schaltbaren Energietransfer zeigende Supermolekül 9A-T-iFm-Cou, seine Teilkomponenten, sowie das andere untersuchte Fulgid F-Ad-F. Dargestellt sind nur die Strukturformeln der E-Isomere.





**Abbildung 6:** Das schaltbaren Ladungstransfer zeigende Supermolekül 9A-CH<sub>2</sub>-S-4PyC, seine Teilkomponenten, sowie die Referenzverbindungen S-TIPS<sub>2</sub> und 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC. Dargestellt sind nur die Strukturformeln der E-Isomere.

### 3.2 Probenpräparation

Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen waren die zu untersuchenden Moleküle meist in eine Polymermatrix eingebettet. Verwendet wurde fast immer Polymethylmethacrylat (PMMA), in einem Fall auch Polystyrol (PS).

Sowohl das PMMA (Plexiglas 7N, Röhm), als auch das PS (Standard Polystyrol 168 N ohne Stabilisator, Molekulargewicht > 10000, BASF) wurden als Granulat bezogen und lagen in bereits polymerisierter Form vor. In Tabelle 1 sind die relevanten Eigenschaften der beiden Polymere aufgeführt.

	Dichte $\rho[\text{g}/\text{cm}^3]$	Abs.Kante $\lambda_{\text{grenz}}[\text{nm}]$	Brechungsindex n	Diel.konst. $\epsilon$
PS	1,05	280	1,59	2,5
PMMA	1,18	250	1,49	3,6

**Tabelle 1:** Materialeigenschaften der verwendeten Polymere [11]

Das Polymergranulat wird zusammen mit der zu untersuchenden Substanz im Verhältnis 1:9 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst (typischerweise 7,5g PMMA in 60ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und in eine Petrischale mit 90mm Durchmesser gegossen. Anschließend wird die Schale mindestens zwei Wochen im Dunkeln gelagert und während dieser Zeit nicht bewegt. Sie steht auf einer ebenen Unterlage und ist zum Schutz gegen Staub abgedeckt. Nach dem Aushärten wird das Glas zerschlagen, und die entstandene Polymerscheibe mit Druckluft von Splintern befreit. Sie ist planparallel und 1mm dick.

Um sie bei der Messung der Transienten Absorption rotierend zu halten, wird sie in der Mitte durchbohrt.

Steht genügend Substanz zur Verfügung, wird die Konzentration der Probe so eingestellt, daß die optische Dichte bei der Anregungswellenlänge 0,5 oder etwas mehr beträgt. Die dazu nötige Menge wird mittels einer Mikrowaage bestimmt. Typische Konzentrationen sind von der Größenordnung  $10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ , bezogen auf das Volumen des festen Polymers.

### 3.3 Grundzustandsabsorptionsspektren

Grundzustandsabsorptionsspektren wurden mit einem kommerziellen Zweistrahl-Absorptionsspektrometer (Perkin Elmer, Lambda16 UV/VIS) aufgenommen. Flüssige Proben befanden sich in Suprasilküvetten mit 5mm Schichtdicke, Polymerproben, die meist als Scheiben mit 90mm Durchmesser vorlagen, wurden ohne Halter in den Strahlengang gestellt.

Es gelang nicht immer, die Polymerscheiben zu entfernen und wieder in genau der gleichen Position einzubauen. Wiederholte Messungen an der selben Probe ergaben dann zuweilen einen Offset von maximal 0,01 OD, der jedoch nachweislich über den gesamten Spektralbereich konstant und damit sofort zu identifizieren war.

Es wurde grundsätzlich ein Korrekturspektrum mit reinem Lösungsmittel bzw. einer reinen Polymerscheibe aufgenommen und von der eigentlichen Messung abgezogen.

## 3.4 Transiente Absorption

Die Apparatur zur Messung der Transienten Absorption wurde ursprünglich von T. Hirsch im Rahmen seiner Dissertation aufgebaut [32] und seitdem im Detail erweitert und verbessert.

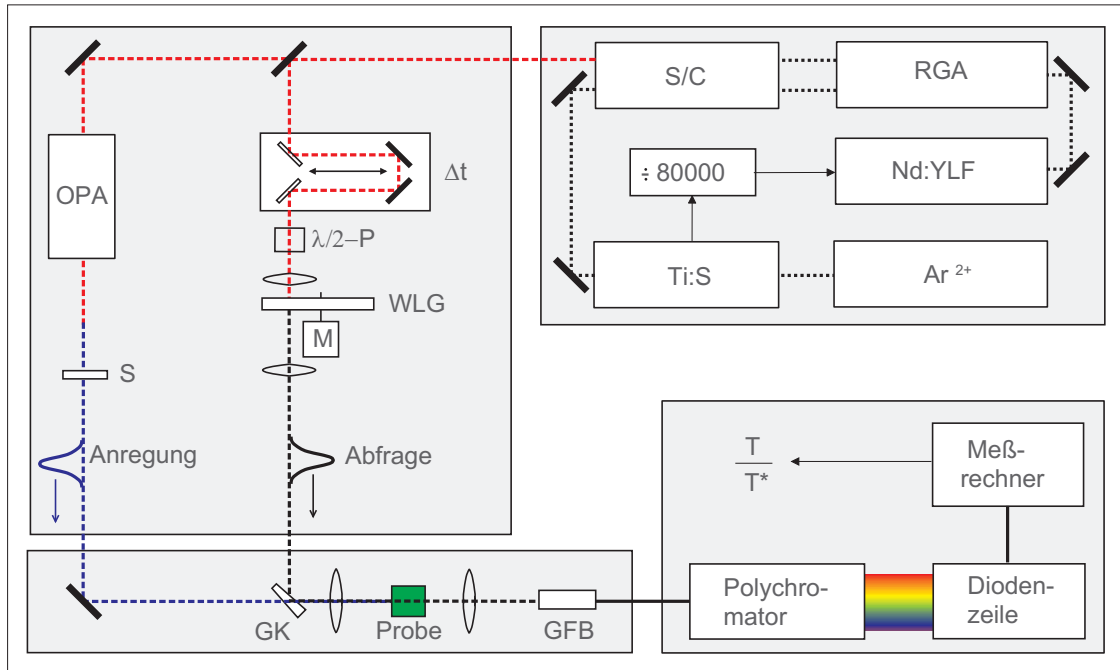
### 3.4.1 Prinzip

Abb.7 zeigt schematisch den Aufbau der Apparatur. Bei der Transienten Absorption wird eine Probe mit einem kurzen monochromatischen Laserpuls angeregt und etwas später mit einem Weißlichtpuls ein Absorptionsspektrum aufgenommen.

Dazu werden ultrakurze energiereiche Pulse (180fs,  $12900\text{cm}^{-1}$ ,  $>400\mu\text{J}$  pro Puls, 950 Pulse pro Sekunde) eines weiter unten beschriebenen Lasersystems durch einen Strahlteiler in einen Anregungs- und einen Abfragepuls aufgespalten. Der **Anregungspuls** wird in einem Optisch-Parametrischen Verstärker (OPA) in die gewünschte Farbe gewandelt oder durch Fokussieren in einen LBO-Kristall zu  $25800\text{cm}^{-1}$  frequenzverdoppelt.

Der **Abfragepuls** durchläuft eine schrittmotorgesteuerte Verzögerungsstrecke, mit der man den zeitlichen Abstand  $\Delta t$  zwischen Anregungs- und Abfragepuls von einigen Femtosekunden bis hin zu mehreren Nanosekunden variieren kann. Die minimale Schrittweite beträgt dabei  $1,8\mu\text{m}$ , was einer Verzögerung von 5,8fs entspricht. Danach wird er in eine Quarzscheibe fokussiert, wodurch er zu einem Weißlichtpuls wird (siehe weiter unten).

Beide Pulse werden durch geeignete Graufilter abgeschwächt, um die gewünschte Anregungs- bzw. Abfrageintensität einzustellen. und danach kollinear durch die Probe geleitet. Hinter der Probe wird das restliche Anregungslicht durch einen Kantenfilter absorbiert, während das transmittierte Licht des Abfragepulses über eine Glasfaser in den Polychromator gelangt, dort spektral zerlegt und auf eine Diodenzeile abgebildet wird. Die Diodenzeile wird vom Meßrechner ausgelesen, man erhält so mit jedem Puls ein komplettes Absorptionsspektrum.



**Abbildung 7:** Schematischer Aufbau der Apparatur zur Messung der Transienten Absorption, Abb. aus [37]

$\text{Ar}^{2+}$	Argonionenlaser	Ti:S	Titan:Saphir-Laser
Nd:Ylf	Neodym:YLF Laser	RGA	Regenerativer Verstärker
S/C	Stretcher/Compressor	$\div 80000$	Frequenzteiler
OPA	Optisch-Parametrischer Verstärker	$\Delta t$	Verzögerungsstrecke
$\lambda/2\text{-P}$	$\lambda/2$ -Plättchen	WLG	Weißlichtgenerator
GK	Glaskeil	GFB	Glasfaserbündel

### 3.4.2 Pulserzeugung

Das Lasersystem besteht aus einem kurze Pulse liefernden Laser und einem regenerativen Nachverstärker. Bei dem Pulslaser handelt es sich um einen Kerrlinsen-modengekoppelten Titan-Saphir-Laser (**Ti:Sa**) des Typs Coherent Mira 900F, der mit einer Repetitionsrate von 76MHz Pulse mit einer mittleren Wellenlänge von 775nm ( $12915\text{cm}^{-1}$ ), 100fs Pulsbreite, und einer Energie von 6,6nJ liefert. Er wird von einem Argonionenlaser (**Ar<sup>2+</sup>**) des Typs Coherent Innova 310 mit einer Leistung von 8,0W (all-line) gepumpt.

Die Pulsrate des Ti:Sa-Lasers wird durch 80000 dividiert und liefert dann mit 950Hz den Systemtakt für die ganze Apparatur.

Die Pulse laufen danach in einen Stretcher-Compressor (**S/C**) des Typs Quantronix 4810,

der sie zeitlich aufweitet, bevor sie in den Verstärker gelangen. Dies ist nötig, um dessen optische Komponenten nicht durch die hohen Pulsleistungen zu zerstören. In dem regenerativen Nachverstärker (**RGA**) vom Typ Quantronix 4800 befindet sich ein weiterer Resonator mit Ti:Sa-Kristall und eine Pockelszelle, die die Ein- und Auskopplung der Laserpulse kontrolliert. Er wird von einem intern frequenzverdoppelten, gütegeschalteten Neodym-YLF-Laser (**Nd:YLF**) vom Typ Quantronix 527 DP-H mit ca. 8,5W gepumpt. Die Güteschaltung (Q-Switch) wird durch den oben erwähnten Systemtakt (950Hz) getriggert.

Nach dem Auskoppeln aus dem Verstärker laufen die Pulse erneut durch die Stretcher-Compressor-Einheit, diesmal, um wieder zeitlich komprimiert zu werden. Sie besitzen nun eine Breite von 180fs und eine Pulsenergie von mehr als  $400\mu\text{J}$  bei einer Repetitionsrate von 950Hz, sowie nach wie vor die mittlere Wellenlänge 775nm.

### 3.4.3 Pulskonversion

Die vom Lasersystem kommenden Pulse werden von dem Strahlteiler im Verhältnis 40:60 in Anregungs- und Abfragepuls zerlegt.

#### Anregungspuls

Der Anregungspuls wird auf eine der zwei folgenden Arten in die gewünschte Wellenlänge konvertiert:

- In einen LBO-Kristall fokussiert wird er mit einer Effizienz von ca. 10% zu  $25830\text{cm}^{-1}$  **frequenzverdoppelt**.
- Außerdem steht ein Optisch-Parametrischer Verstärker (**OPA**) des Typs TOPAS von Light Conversion zur Verfügung. Er wandelt mit Hilfe eines nichtlinearen Kristalls Pulse der Frequenz  $\omega_0$  in Pulse der Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  mit  $\omega_0 = \omega_1 + \omega_2$ , verstärkt eine dieser Wellenlängen und mischt sie danach in einem weiteren Kristall mit der Pumpwellenlänge. Durch Drehen des ersten Kristalls lassen sich  $\omega_{1,2}$  variieren. Das ermöglicht ein nahezu kontinuierliches Durchstimmen der Anregungswellenlänge von  $13000$  bis  $25830\text{cm}^{-1}$  mit Pulsenergien bis zu  $20\mu\text{J}$ .

#### Abfragepuls

Der Abfragepuls wird in eine rotierende Quarzscheibe fokussiert. Durch den Effekt der **Selbstphasenmodulation** wird dabei ein Weißlichtkontinuum generiert. Selbstphasenmodulation tritt auf, wenn ein intensiver Laserpuls mit der Intensität

$$I(t) = \epsilon_0 c \int \|E(\omega, t)\|^2 e^{i(\omega t - kz)} d\omega \quad (1)$$

durch ein Medium mit der intensitäts- und frequenzabhängigen Brechzahl

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I(t) \quad (2)$$

läuft. Die Phase ergibt sich dann zu

$$\varphi = \omega_0 t - kz = \omega_0 t - \omega_0 \frac{n}{c} z = \omega_0 \left( t - \frac{n_0 z}{c} \right) - AI(t) \quad (3)$$

Für die Frequenz des Lichtes gilt dann

$$\omega = \frac{d\varphi}{dt} = \omega_0 - A \frac{dI}{dt}, \quad A = \frac{n_2 \omega_0 z}{c} \quad (4)$$

Auf der ansteigenden Pulsflanke ( $\frac{dI}{dt} > 0$ ) werden also längerwellige Komponenten erzeugt auf der abfallenden Flanke ( $\frac{dI}{dt} < 0$ ) kürzerwellige. Insgesamt entsteht ein Weißlichtkontinuum, wobei der Weißlichtpuls an seiner Front rot und an seinem Ende blau ist, was den Chirpeffekt verursacht (siehe unten).

#### 3.4.4 Abbildungsoptik und Nachweis

Anregungs- und Abfragepuls werden kollinear in die Probe gelenkt. Der Abfragepuls wird dazu von einem Glaskeil (**GK**) auf die Probe reflektiert. Die Keilform verhindert, daß der zeitverzögerte Reflex von der Glasrückseite auch auf die Probe fällt. Der Anregungspuls durchdringt den Glaskeil von hinten. Hinter der Probe wird restliches Anregungslicht durch einen Filter absorbiert (Bei Anregung mit frequenzverdoppeltem Licht z.B. mit einem Kantenfilter Schott KV418).

Das transmittierte Licht des Abfragepuls wird in ein Glasfaserbündel (**GFB**) eingekoppelt und darin in einen **Polychromator** vom Typ Thermo Jarrel Ash 27 geleitet. Dort wird er durch ein Gitter spektral zerlegt und auf eine **Diodenzeile** (Hamamatsu S4801-512Q) mit 512 Pixeln abgebildet. Es stehen drei verschiedene Gitter zur Verfügung, die unterschiedliche Auflösungen und spektrale Breiten besitzen. Die maximale spektrale Auflösung liegt bei 0.5nm. Die Diodenzeile wird in Echtzeit ausgelesen, die Signale werden sofort digitalisiert und verarbeitet.

Einige Pixel am Rand der Diodenzeile werden nicht von dem Weißlichtpuls beleuchtet, liefern aber trotzdem ein schwaches elektronisches Signal. Dieses Dunkelsignal wird zur Korrektur der übrigen Werte verwendet (Offsetkorrektur).

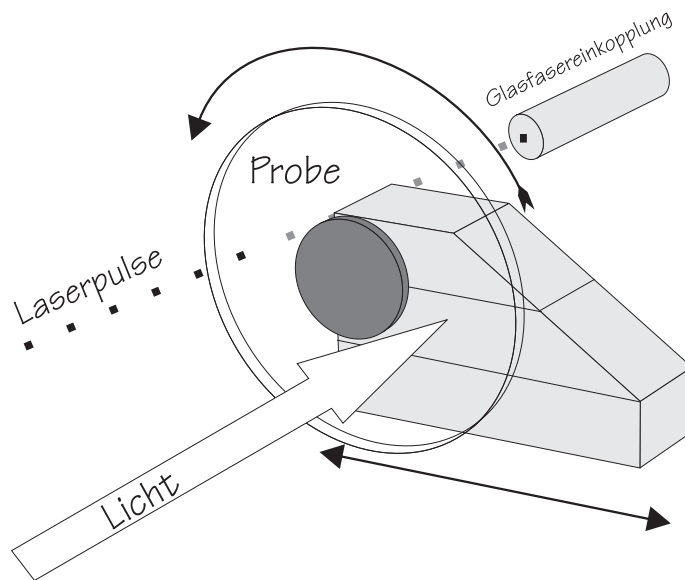
#### 3.4.5 Die Probe

Die Apparatur erlaubt den Einbau völlig verschiedener Probenotypen. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Substanzen sind jedoch meist photochrom, so daß die Laserpulse

die Probe dauerhaft verändern. Es ist daher nötig, das Probenvolumen stets auszutauschen, und zwar so schnell, daß jeder Puls (950Hz) andere Moleküle trifft. Außerdem muß es eine Möglichkeit geben, die Probe anschließend wieder durch Bestrahlen mit Licht geeigneter Wellenlänge in ihren Ausgangszustand zu versetzen.

Bei flüssigen Proben wird dazu eine Umpumpkuvette von 5mm Dicke verwendet. Nach dem Durchströmen dieser Kuvette gelangt die Probelösung in ein größeres Vorratsgefäß, das von sichtbarem oder UV-Licht durchstrahlt wird und wo die Moleküle in einen definierten Ausgangszustand zurückgeschaltet werden, bevor sie erneut in die Kuvette gelangen.

In Polymer eingebettete Proben liegen als Scheiben mit 90mm Durchmesser und 1mm



**Abbildung 8:** Halterung für Polymerproben: Die Probe befindet sich auf der rotierenden Quarzglasscheibe, die schwarzen Pfeile deuten die Bewegungen während der Messung an, der Pfeil mit der Beschriftung *Licht* bezeichnet die Einstrahlrichtung für das Licht, das die Probe immer wieder in einen definierten Ausgangszustand schaltet.

Dicke vor. Sie werden von einer Halterung auf eine rotierende Quarzscheibe gepreßt, die zusätzlich senkrecht zum Strahlengang hin und her gefahren wird (Abb.8). Der Halter mit den zwei die Scheibe bewegenden Motoren, sowie die Steuerelektronik wurden von M. Hennrich im Rahmen seiner Diplomarbeit [14] angefertigt.

### 3.4.6 Meßvorgang

Die Messungen laufen nach folgendem Schema ab:



1. Zunächst wird allein mit Weißlichtpulsen das Transmissionsspektrum  $T$  ohne vorherige Anregung der Probe aufgenommen.  $T(\bar{\nu})$  ergibt sich nach dem Lambert-Beer-Gesetz bei der Wellenzahl  $\bar{\nu}$  zu

$$T = I_0 \exp \{-n\alpha_0 d\} \quad (5)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha_0(\bar{\nu})$  des Grundzustands, der ursprünglichen Weißlichtintensität  $I_0$ , der Teilchenzahldichte  $n$  und der Schichtdicke  $d$ . Es werden gewöhnlich 2000 Spektren aufgenommen und gemittelt.

2. Nun werden die Weißlichtpulse zusammen mit den Anregungspulsen auf die Probe gegeben. Anregungs- und Abfragepulse besitzen den über die Verzögerungsstrecke eingestellten zeitlichen Abstand  $\Delta t$ , die Diodenzeile sieht also bei  $\bar{\nu}$  das Transmissionsspektrum  $T^*(\Delta t)$  zur Zeit  $\Delta t$  nach Anregung.

$$T^* = I_0 \exp \left\{ -n_0(\Delta t)\alpha_0 d - \sum_i n_i(\Delta t)\alpha_i^* d \right\} \quad (6)$$

$n_0(\Delta t)$  und  $n_i(\Delta t)$  sind hierbei die Besetzungszahldichten des Grundzustands bzw. der angeregten Zustände  $i$  zur Zeit  $\Delta t$  nach Anregung und  $\alpha_i^*$  die Extinktionskoeffizienten dieser angeregten Zustände. Auch  $T^*$  wird über 2000 Pulse gemittelt.

3. Eigentliche Meßgröße ist nun der Quotient  $\frac{T}{T^*}$ , der die relative Transmissionsänderung zur Zeit  $\Delta t$  nach der Anregung gegenüber der Transmission ohne Anregung angibt. Durch Logarithmierung erhält man eine von  $n_i$  linear abhängige Größe, die Änderung der optischen Dichte  $OD$

$$\Delta OD = \log \frac{T}{T^*} = \sum_i n_i(\Delta t)(\epsilon_i^* - \epsilon_0)d \quad (7)$$

mit dem Extinktionskoeffizienten des Grundzustands  $\epsilon_0 = \frac{1}{dn} \log(\frac{I_0}{T})$  und den Extinktionskoeffizienten der angeregten Zustände  $\epsilon_i^*$  analog.

4.  $\frac{T}{T^*}$  wird gespeichert und die Verzögerungsstrecke computergesteuert geändert. Danach beginnt der Meßzyklus von vorn (Punkt 1.).

### 3.4.7 Signalinterpretation

Die bei der Meßmethode der transienten Absorption auftretenden Signale kommen in der Regel durch transiente Absorption, stimulierte Emission oder transientes Ausbleichen zustande. Außerdem treten zuweilen Ramaneffekte auf, was jedoch in einem eigenen Unterkapitel diskutiert wird.

**Transiente Absorption ( $T^* < T$ )**

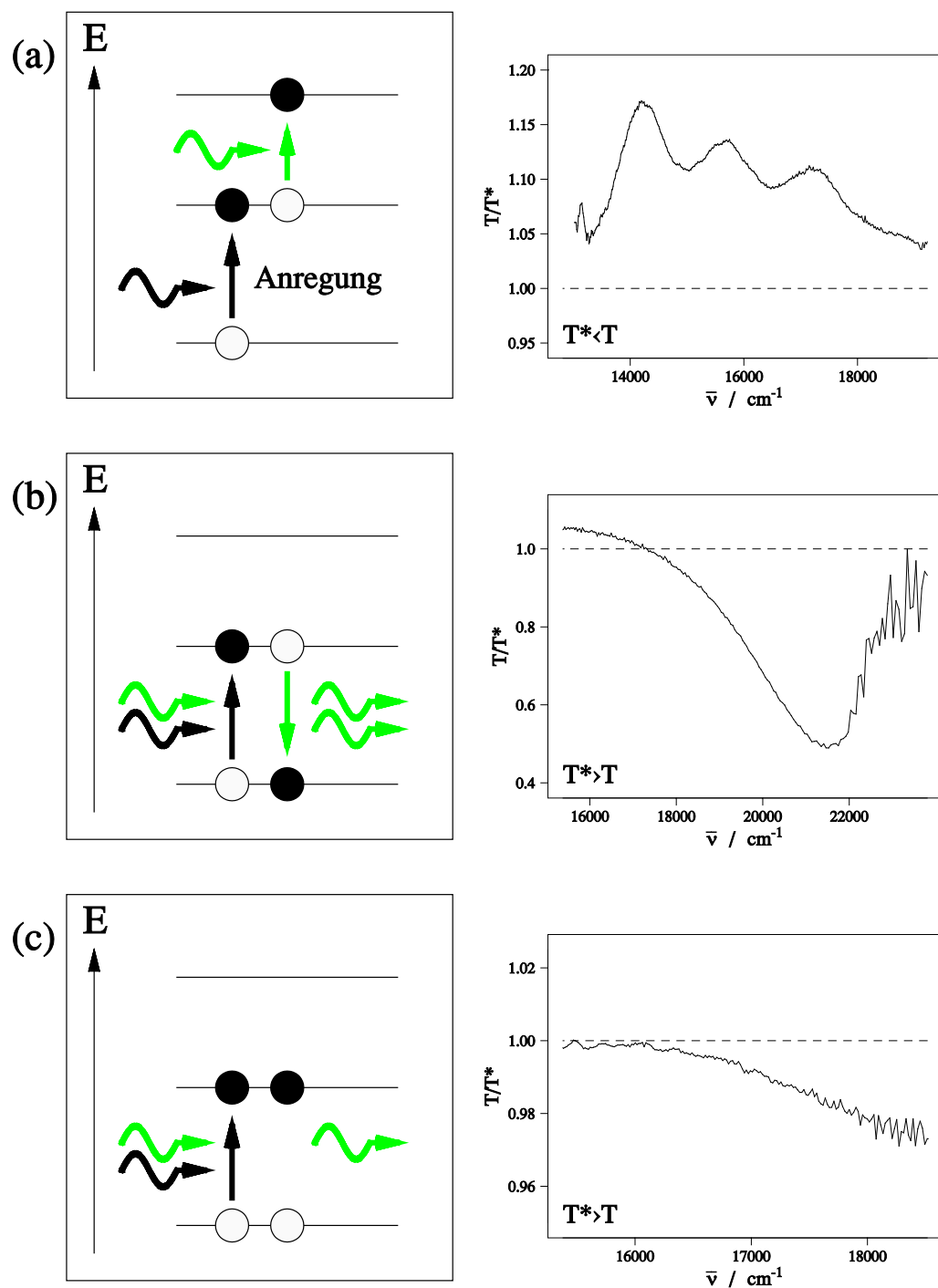
Der Abfragepuls wird von einem bereits angeregten Molekül absorbiert und induziert einen Übergang in einen noch höheren Zustand. Die Transmission  $T^*$  bei der entsprechenden Wellenlänge ist kleiner als bei der Korrekturmessung ohne Anregung  $T$ , also ist  $T/T^*$  größer eins (Abb.9a).

**Stimulierte Emission ( $T^* > T$ )**

Der Abfragepuls induziert einen strahlenden Übergang eines angeregten Moleküls, wird also bei der betreffenden Wellenlänge verstärkt.  $T^*$  ist damit größer als  $T$  und  $T/T^*$  kleiner eins (Abb.9b).

**Transientes Ausbleichen ( $T^* > T$ )**

Moleküle, die bei der Korrekturmessung noch Grundzustandsabsorption zeigten, sind nun angeregt und absorbieren bei der betreffenden Wellenlänge nicht mehr.  $T^*$  ist also größer als  $T$  und  $T/T^*$  kleiner eins (Abb.9c).



**Abbildung 9:** Mögliche Prozesse bei der Messung der transienten Absorption:

(a) transiente Absorption, Beispiel: A-CH<sub>2</sub>-4PyC nach 2ps

(b) stimulierte Emission, Beispiel: CH<sub>3</sub>-O-Cou nach 2ps

(c) transientes Ausbleichen, Beispiel: F-Ad-F<sub>C</sub> nach 3ps

Die schwarzen gewellten Pfeile sind Photonen des Anregungspulses, die grauen gehören zum Abfragepuls

### 3.4.8 Stimulierte Ramanemission und inverse Ramanlinien, Bestimmung der Systemantwort

Wenn sich Anregungs- und Abfragepuls zeitlich überlappen, so kommt es zu stimulierter Ramanemission oder induzierter Absorption (inverse Ramanlinien) [32, 38, 39]. Bei Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde nur stimulierte Emission beobachtet. Der spektral und zeitlich eng begrenzte Peak mit  $T/T^* < 1$  markiert einerseits den Zeitnullpunkt, d.h.  $\Delta t$  zwischen Anregungs- und Abfragepuls gleich Null, andererseits kann er auch genutzt werden, um die Systemantwort zu bestimmen: Seine zeitliche Halbwertsbreite variiert je nach verwendeter Pulskonversionsmethode und Justage des Lasersystems. In der Regel beträgt sie zwischen 300 und 500fs. Die an die Meßdaten anzupassenden Modellfunktionen, meist eine Summe von Exponentialfunktionen, werden nun mit einer Gaußkurve entsprechender Breite numerisch gefaltet, was Zeitaufösungen von ca. 150fs erlaubt.

### 3.4.9 Artefakte und ihre Korrektur

#### Baseline-Korrektur

Ideal wäre, wenn nur durch die Probe transmittiertes Licht des Abfragepulses auf die Diodenzeile treffen würde. Spontane Fluoreszenz der angeregten Moleküle und Streulicht werden jedoch ebenfalls nachgewiesen. Diese störenden Signale müssen gegebenenfalls herauskorrigiert werden:

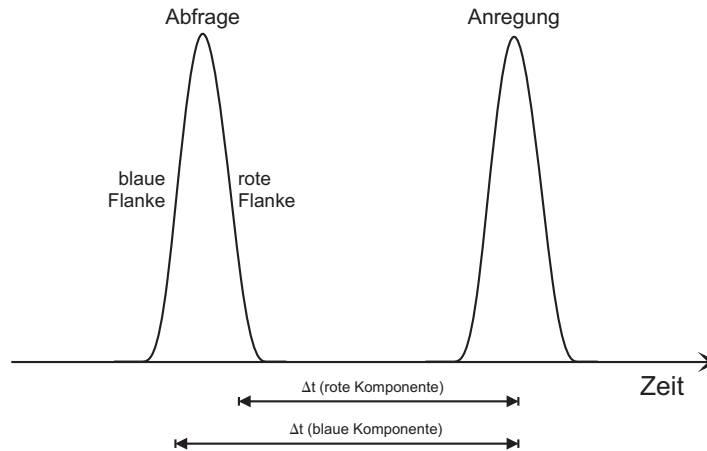
Alle vor dem Zeitnullpunkt von dem Wert eins abweichenden Signale werden als Störsignale eingestuft, da im Falle eines vor dem Anregungspuls eintreffenden Abfragepuls bei allen Wellenlängen  $\frac{T(\lambda)}{T^*(\lambda)} = \frac{T(\lambda)}{T(\lambda)} = 1$  gelten müßte. Statt dessen beobachtet man jedoch  $\frac{T(\lambda)}{S(\lambda)+T(\lambda)}$ , wobei der Term  $S(\lambda)$  alle Störungen enthält. Entsprechend sind auch die späteren Signale mit  $T^* \neq T$  verfälscht, statt  $\frac{T}{T^*}$  mißt man  $\frac{T}{S+T^*}$ . Die Meßdaten müssen also nach folgender Formel korrigiert werden:

$$\underbrace{\frac{S+T^*}{T}}_{\text{Kehrwert der Meßsignale}} - \underbrace{\frac{S+T}{T}}_{\text{Kehrwert der Baseline}} + 1 = \frac{T^* - T}{T} + 1 = \frac{T^*}{T} \quad (8)$$

Durch erneute Kehrwertbildung erhält man dann  $\frac{T}{T^*}$ .

#### Chirpeffekt

Wie bereits in dem Abschnitt zur Pulskonversion erwähnt ist der zur Abfrage verwendete Weißlichtpuls mit einem Chirp behaftet, d.h. er ist an seiner Front rot, am Ende blau. Dies führt dazu, daß die roten Komponenten die Probe früher treffen und dadurch einen kleineren zeitlichen Abstand zum Anregungspuls besitzen als die blauen (Abb.10).



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung der Auswirkungen des Weißlichtchirps

Dieser Effekt verschiebt bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen den den Abfragezeitpunkt um  $1\text{ps}$  pro  $4500\text{cm}^{-1}$  [32], was besonders bei der Betrachtung von Zeiten im Bereich einzelner Picosekunden um den Nullpunkt auffällt. So scheinen instantan ansteigende langwellige Signalbeiträge gegenüber an sich gleichzeitig ansteigenden kurzwelligen zeitlich verzögert.

Da die Zeitverschiebung in guter Näherung linear mit der Wellenzahl zusammenhängt, ist die Korrektur relativ unproblematisch [33], weil dann jedoch die Gestalt der Spektren durch stufige Artefakte leidet (Beispiele z.B. in [5]), werden in dieser Arbeit ausschließlich unkorrigierte Messungen gezeigt.

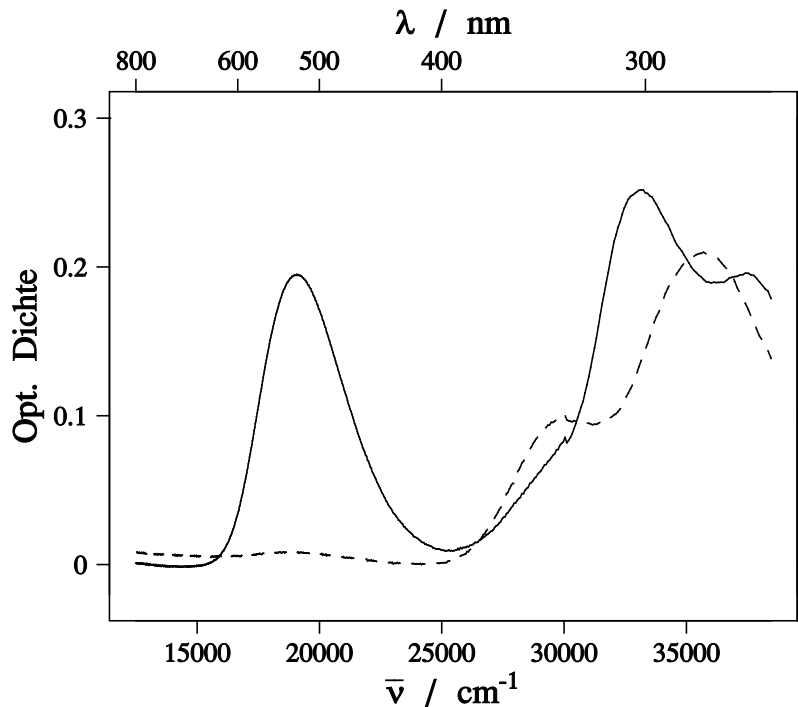
## 4 Meßergebnisse

### 4.1 Messungen an T-iF

#### T-iF<sub>C</sub>

T-iF<sub>C</sub> in PMMA-Matrix wurde als Referenz zu den Untersuchungen am 9A-T-iFm-Cou-Molekül in Transienter Absorption untersucht. Die Anregung erfolgte bei  $19800\text{cm}^{-1}$  in der hochenergetischen Flanke der C-Bande (vgl. Abb.11), es wurde also selektiv das C-Isomer angeregt. Die Probe wurde während der Messungen mit einer Quecksilberlampe mit Bandfilter (Schott UG11) bestrahlt, damit stets ein E/C-Gemisch vorlag.

Die Diodenzeile wurde durch einen vor die Glasfaser gesetzten Kantenfilter (Schott OG530) vor den intensiven Anregungspulsen geschützt.



**Abbildung 11:** Stationäre Absorptionsspektren von T-iF<sub>C</sub> (—) und T-iF<sub>E</sub> (-----) in PMMA

Abbildung 12 zeigt die Transiente Absorption des Moleküls im Zeitbereich von -2 bis 7ps. Man erkennt drei Signalbeiträge:

- Bei ca.  $16500\text{cm}^{-1}$  entsteht eine transiente Absorptionsbande, die nach einigen ps wieder verschwindet, das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis erlaubt keine eindeutige Quantifizierung des Zeitverlaufs durch Modellkurvenanpassung.

- Noch schwächer ist ein Signal kleiner eins niederenergetisch von  $15500\text{cm}^{-1}$ , es könnte sich dabei um stimulierte Emission des Moleküls (vgl. [40]) handeln.
- Deutliche stimulierte Ramanemission bei  $16900\text{cm}^{-1}$  markiert den Zeitnullpunkt.

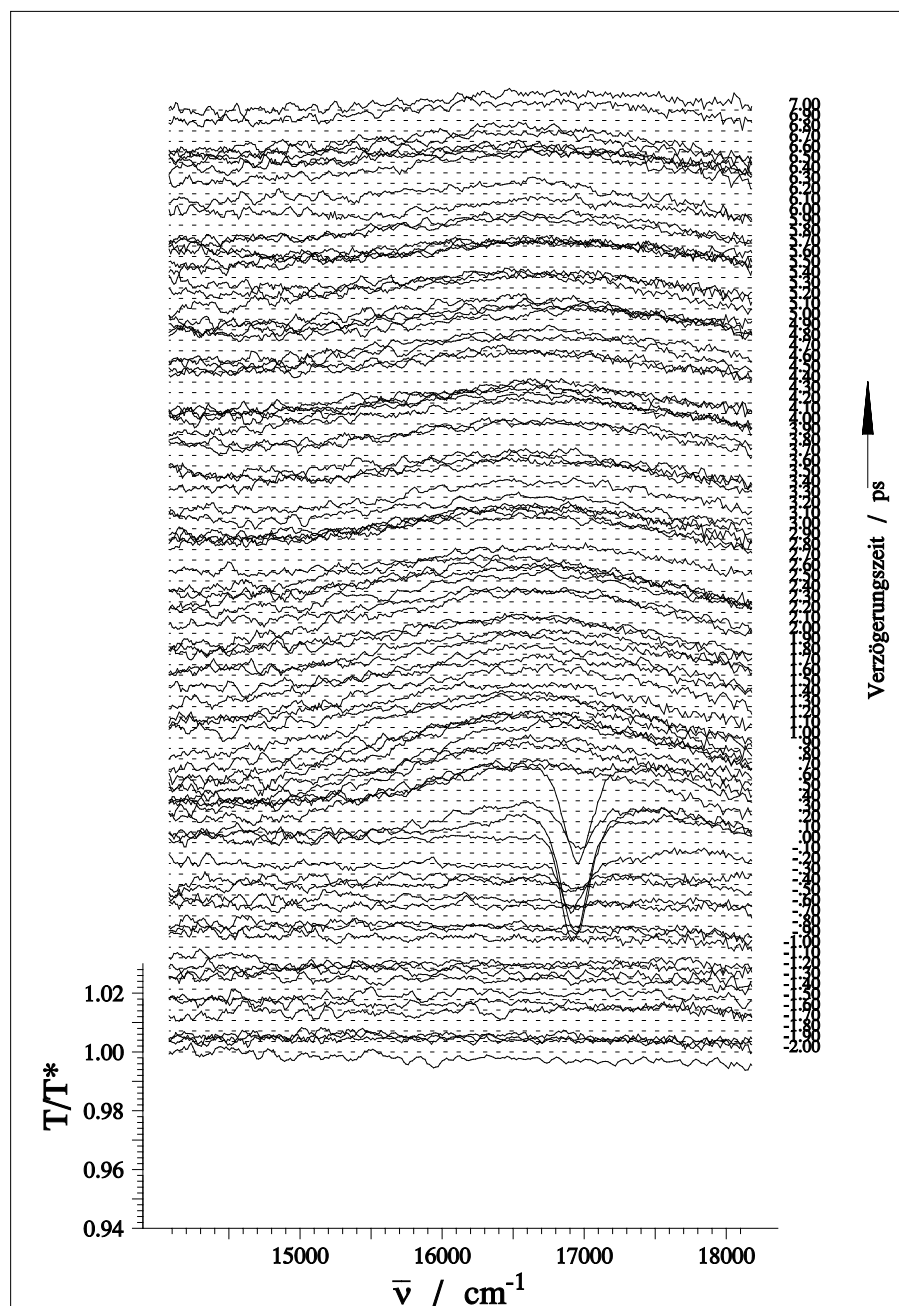
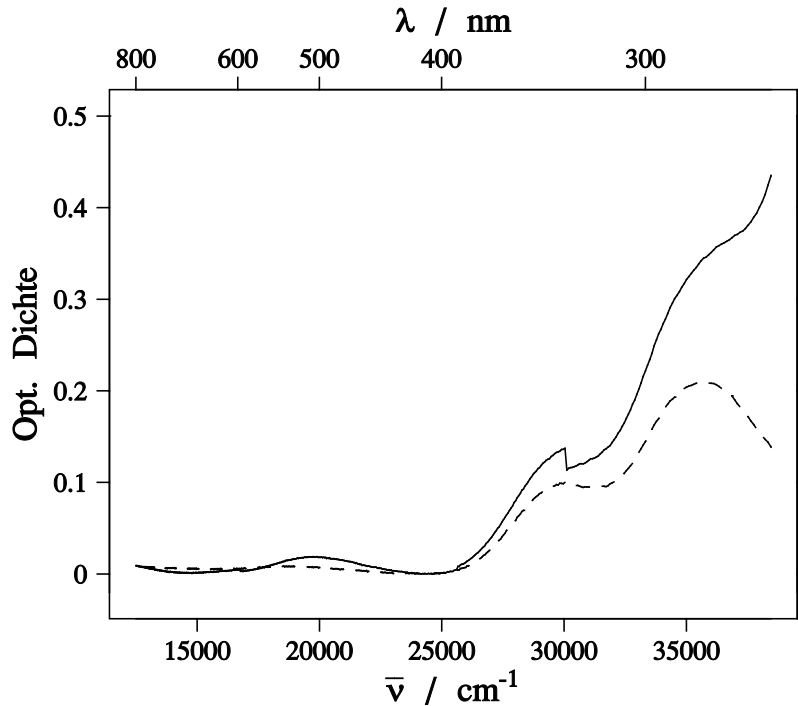


Abbildung 12: Transiente Absorption von T-iF<sub>C</sub> in PMMA bei Anregung mit  $19800\text{cm}^{-1}$

**T-iF<sub>E</sub>**

Die Messung der Transienten Absorption am E-Isomer ist problematischer. Wie man in Abb.11 sieht, absorbiert es bei unserer maximal möglichen Anregungswellenzahl von  $25800\text{cm}^{-1}$  nur minimal. Um ein Transientes Absorptionssignal zu erhalten, mußte mit recht hoher Intensität angeregt werden, was die Probe nach einiger Zeit deutlich schädigte (Abb.13).



**Abbildung 13:** Grundzustandsabsorption der Probe vor (-----) und nach (—) der Transienten Absorptionsmessung. Die Stufe bei  $30000\text{cm}^{-1}$  ist ein reproduzierbares Artefakt des Spektrometers.

Die transiente Absorption des Moleküls ist in Abb.14 dargestellt. Man erkennt drei Signalbeiträge:

- Der Zeitnullpunkt wird durch stimulierte Ramanemission bei  $22700\text{cm}^{-1}$  gekennzeichnet.
- Mit der Systemantwort klingt eine strukturierte Bande mit sechs grob äquidistanten Maxima bei  $17000\text{cm}^{-1}$ ,  $17900\text{cm}^{-1}$ ,  $19000\text{cm}^{-1}$ ,  $20000\text{cm}^{-1}$ ,  $20800\text{cm}^{-1}$  und  $21700\text{cm}^{-1}$  an, die mit einer Zeitkonstante von höchstens 0,4ps wieder zerfällt (Abb.15).



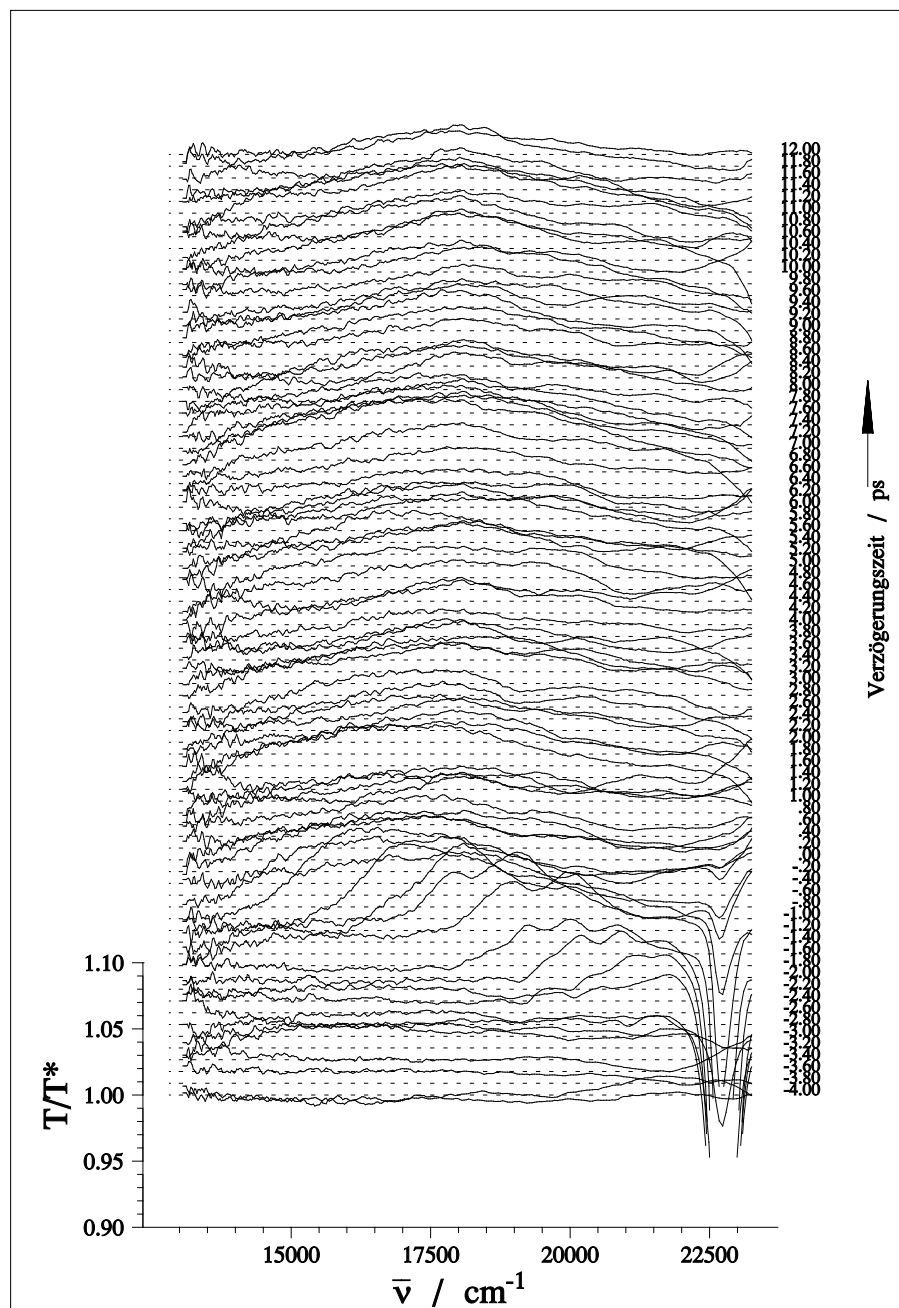
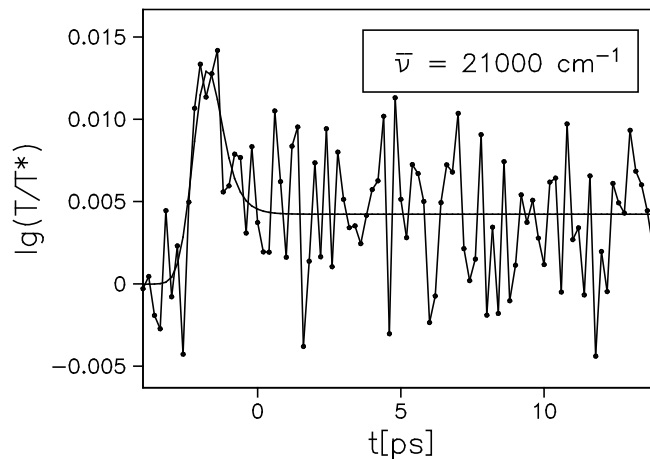


Abbildung 14: Transiente Absorption von T-iF<sub>E</sub> in PMMA bei Anregung mit 25800cm<sup>-1</sup>

- Über dem ganzen betrachteten Spektralbereich liegt eine Bande mit dem Maximum bei ca.  $18000\text{cm}^{-1}$ . Ihr Anstieg ist wegen der Überlagerung durch das zuvor genannte Signal schwer anzufitten, er ist jedoch mindestens genauso schnell wie der Zerfall dieses anderen Signals, also  $0,4\text{ps}$ . Die Lebensdauer ist entweder unbegrenzt oder beträgt zumindest mehrere hundert Picosekunden, in diesem Zeitbereich konnten nur wenige Daten gesammelt werden (siehe unten).

Eine kritische Hinterfragung dieser Messungen ist wegen der oben erwähnten Zerstörung der Probe besonders wichtig. Die gemessenen Signale waren von Anfang an vorhanden und änderten sich von der Form her nicht im Verlauf des Messtages. Bei den letzten Messungen schwankte die Gesamtintensität jedoch immer stärker, so daß eine zuverlässige Betrachtung längerer Zeitbereiche nicht mehr möglich war. Die Grundzustandsabsorption im Bereich der Anregungswellenlänge hatte sich nicht wesentlich geändert, man kann also davon ausgehen, daß nicht primär zerstörte Moleküle angeregt wurden, es ist eher zu vermuten, daß diese überhaupt kein Signal mehr lieferten.



**Abbildung 15:** Zeitverlauf des der Transienten Absorption von T-iF<sub>E</sub> bei  $21000\text{cm}^{-1}$

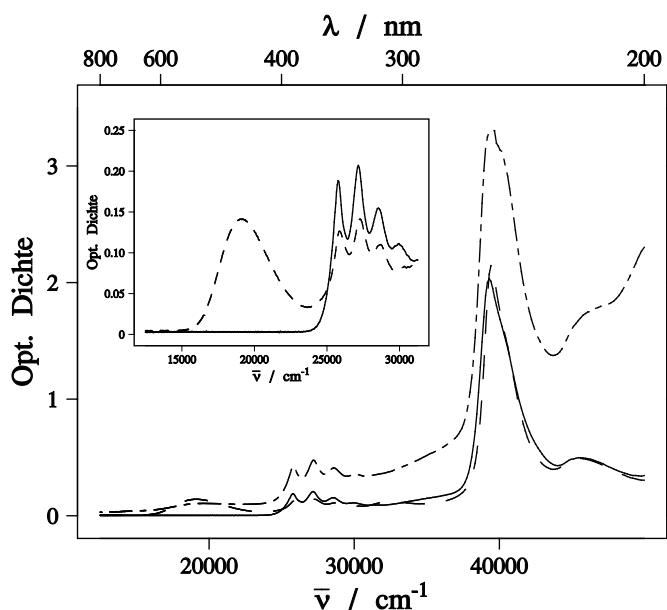
## 4.2 Messungen an 9A-T-iF

Um die Vorgänge beim Energietransfer in dem Gesamtmolekül 9A-T-iFm-Cou besser zu verstehen, wurde das Teilmolekül 9A-T-iF in Transienter Absorption untersucht. Außerdem wurde an diesem Molekül der Frage nachgegangen, ob die Isomerisierungsraten von Fulgiden in Polymermatrix abhängig vom Isomerisierungszustand der Moleküle beim Einbetten in die Matrix sind.

Im Laufe der Arbeit wurde festgestellt, daß die Transiente Absorption des Moleküls im Polymer (PMMA) einer anderen Dynamik folgt als in Lösung. Daher erfolgten ausführliche Messungen in beiden Umgebungen.

### 4.2.1 Stationäre Absorptionsspektren

Die in Acetonitril gelösten Moleküle wurden mehrmals vom E- ins C-Isomer und zurück geschaltet. Das Einfärben erfolgte mit einer Quecksilber-Eichlampe ohne Filter, das Ausbleichen mit einer Halogen-Tischlampe mit KV455-Filter. Die Spektren sind in Abb.16 dargestellt. Quantitative Messungen finden sich in [7] und [9]. Nach längerer



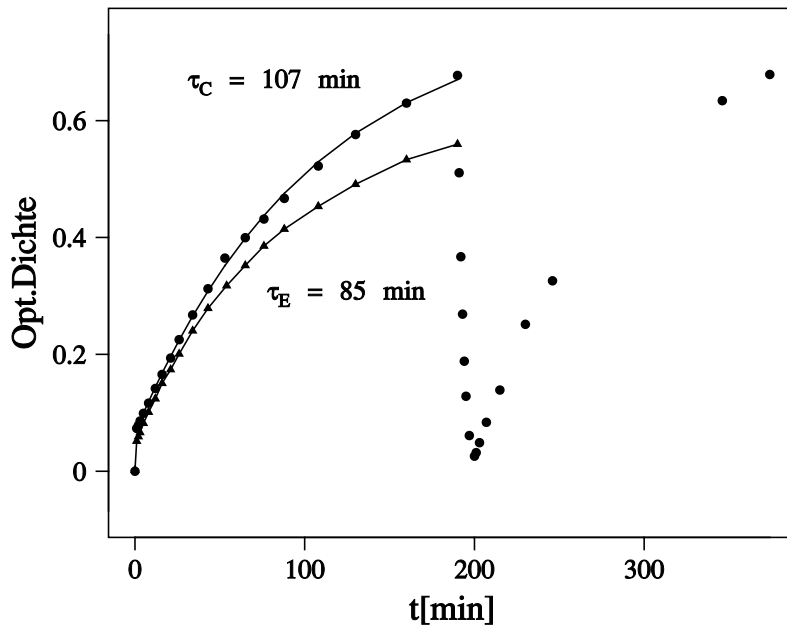
**Abbildung 16:** Absorptionsspektren von 9A-T-iF in Acetonitril im E-Isomer (—), im photostationären Gleichgewicht (-----) und nach mehrstündiger UV-Bestrahlung und anschließendem Ausbleichen (—)

intensiver UV-Bestrahlung mit dem ungefilterten Licht der Hg-Eichlampe verändert sich das Molekül. Es entsteht eine weitere extrem breite Bande, deren Maximum oberhalb

von  $50000\text{cm}^{-1}$  liegen muß, und die dem Produkt dieser Veränderung zuzuschreiben ist.

Weiter wurde eine Probe mit 9A-T-iF<sub>E</sub> und eine mit 9A-T-iF<sub>C</sub> in PMMA hergestellt (Die Absorptionsspektren stimmen mit denen in AcN gut überein). Die Probe mit dem C-Isomer wurde nach dem Aushärten mit sichtbarem Licht ins E-Isomer geschaltet. Beide Proben wurden nun gleichzeitig für gleiche Zeiten mit UV-Licht (366nm) bestrahlt und in regelmäßigen Abständen Absorptionsspektren aufgenommen. Anschließend erfolgte entsprechend schrittweises Ausbleichen und erneutes Einfärben (Abb.17).

Als UV-Quelle wurde wieder eine Quecksilber-Eichlampe verwendet, deren 366nm-Linie mit einem Interferenzfilter (Balzers R-UV 366) selektiert wurde, zum Ausbleichen eine Halogen-Tischlampe mit Langpassfilter GG455. Eine Zerstörung der Moleküle konnte hier nicht festgestellt werden, offenbar sind nur Wellenlängen kürzer als 366nm dazu in der Lage. Die unterschiedlichen absoluten optischen Dichten resultieren aus zwei



**Abbildung 17:** Zeitlicher Verlauf der Absorption von 9A-T-iF in PMMA bei  $19000\text{cm}^{-1}$ . Eine Probe lag beim Aushärten im C-Isomer vor (●), die andere im E-Isomer (▲). Die Konzentrationen sind verschieden.

verschiedenen Probenkonzentrationen, die verschiedenen Anstiegszeiten jedoch zeigen, daß die Isomerisierungsquantenausbeute bei der Probe, bei der die Moleküle während des Aushärtens im E-Isomer vorlagen, etwas höher ist. Bei der Ringöffnungsreaktion zeigt sich qualitativ der gleiche Trend. Eine mögliche Ursache dafür ist, daß den ursprünglich im E-Isomer vorliegenden Molekülen ein größeres Reaktionsvolumen in der Polymermatrix zur Verfügung steht.

### 4.2.2 Transiente Absorption von 9A-T-iF in Lösung

#### 9A-T-iF<sub>E</sub> in Lösung

Zur Messung der transienten Absorption wurde 9A-T-iF in Acetonitril gelöst und durch eine Umpumpküvette geleitet. Das Vorratsgefäß wurde während der Messungen mit Restlicht des Nd:YLF-Lasers (527nm) bestrahlt, um die Probe zurück ins E-Isomer zu schalten.

Abb.18 zeigt die transienten Absorptionsspektren. Man kann vier Signalbeiträge unterscheiden:

- Die auffällige Bande mit Maximum bei  $17200\text{cm}^{-1}$  ähnelt sehr dem transienten Absorptionssignal von 2-(9-Anthryl)-Thiophen (9A-T<sub>1</sub>) (Abb.19b, vgl. auch [30]), dazu weiter unten mehr. Sie klingt instantan mit der Systemantwort an und zerfällt mit einer Lebensdauer von etwa 5ps (Abb.21).
- Mit einer Anstiegszeit von 8 ps wächst ein breites Signal bei  $18500\text{cm}^{-1}$  an, das nicht mehr zurückgeht, dessen Maximum sich jedoch noch etwas verschiebt. Es deckt sich nach einigen hundert ps recht gut mit dem stationären Absorptionssignal des C-Isomers von 9A-T-iF (Abb.19b und 21). Diese Bande trägt übrigens auch zu dem Signal bei  $17200\text{cm}^{-1}$  bei, was beim Anpassen der in Abb.21 gezeigten Fitkurve berücksichtigt wurde.
- Im niederenergetischen Bereich (bis ca.  $15000\text{cm}^{-1}$ ) zeigt sich ein weiterer Signalbeitrag. Sein Anklingen ist wegen der starken Bande bei  $17200\text{cm}^{-1}$  schwer zu ermitteln, es ist jedoch nicht langsamer. Der Zerfall erfolgt mit einer Zeitkonstanten zwischen 200 und 400ps.
- Der Zeitnullpunkt wird durch eine deutlich sichtbare stimulierte Ramanemission bei  $23000\text{cm}^{-1}$  markiert.

Abb.20 zeigt den Vergleich der Transienten Absorption des Moleküls mit der von reinem Anthracen bzw. Methylanthracen zu frühen Zeiten (einzelne Picosekunden). Wie man sieht, passen die Signale der beiden letztgenannten Substanzen deutlich schlechter zu dem des 9A-T-iF<sub>E</sub> als die in Abb.19a gezeigte Transiente Absorption von 9A-T<sub>1</sub>. Offenbar ist der beobachtete Anregungszustand nicht allein auf dem Anthrylsubstituenten lokalisiert, sondern auch über den Thiophenring des Fulgimids ausgedehnt. Für die weiteren Betrachtungen spielt dies aber nur eine untergeordnete Rolle, so daß im Interesse einer einfachen Darstellung ab sofort von dem A\*-Zustand gesprochen wird.

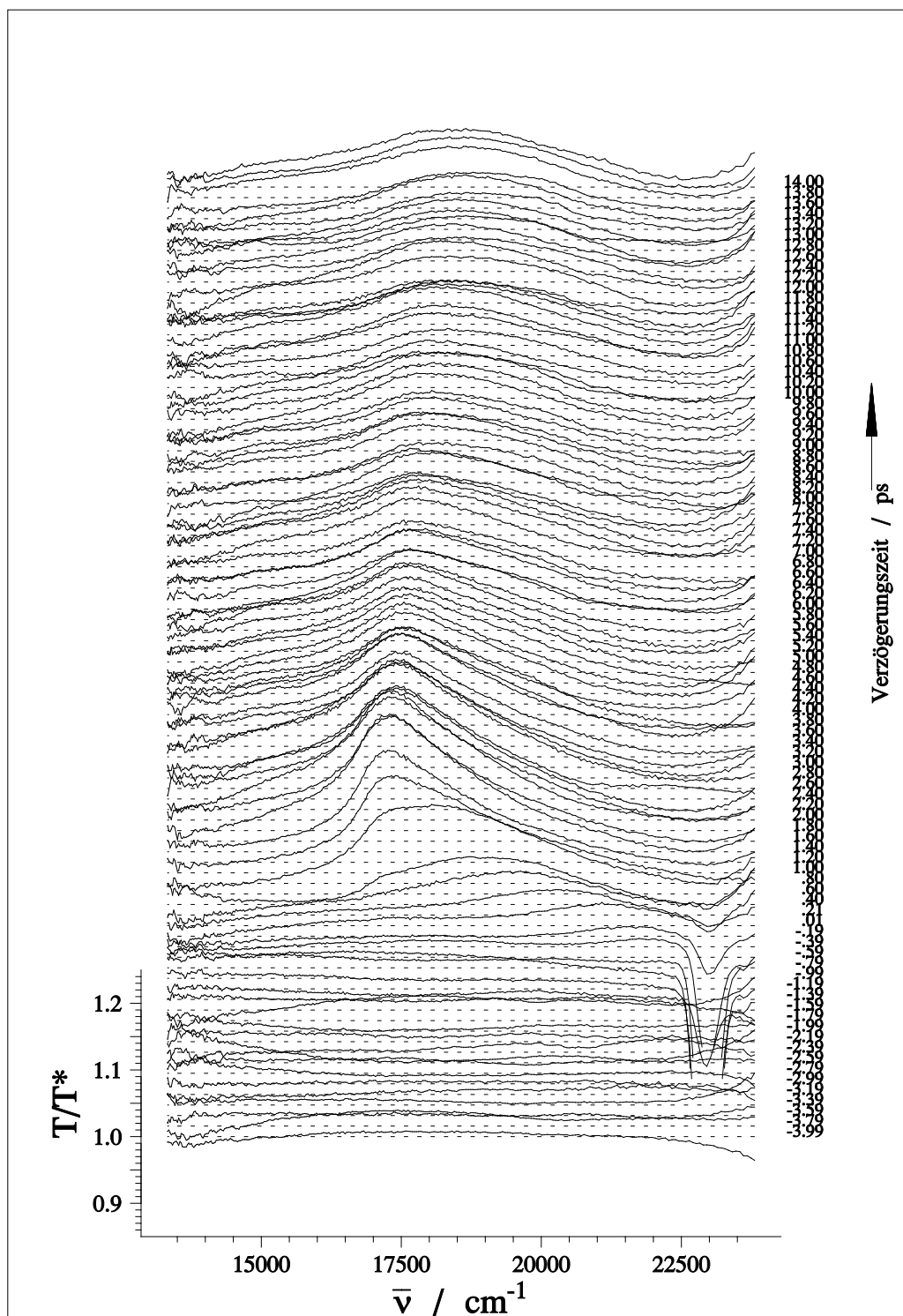
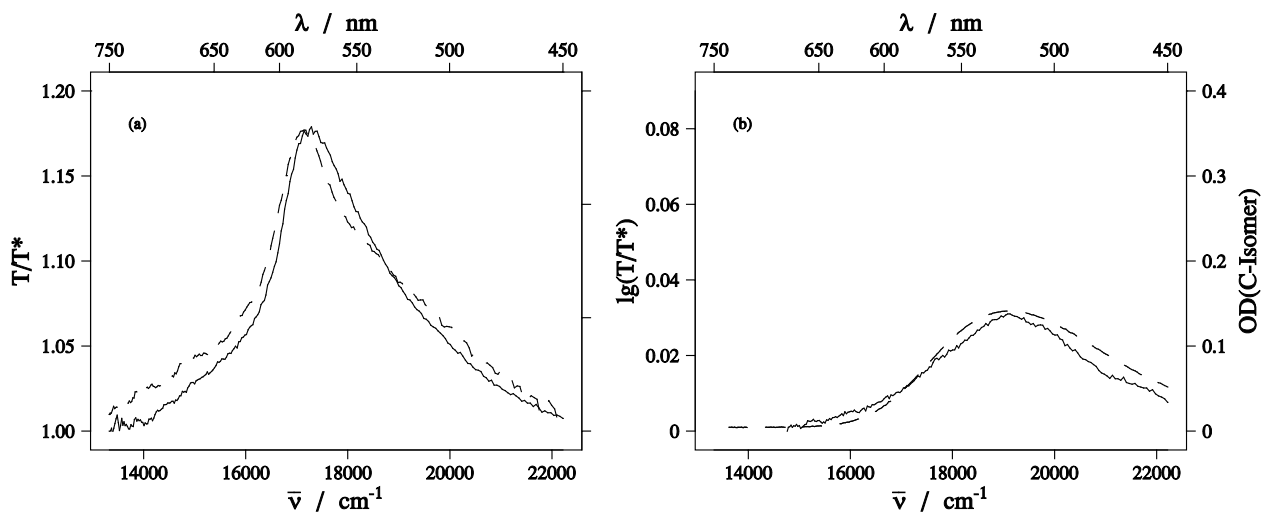
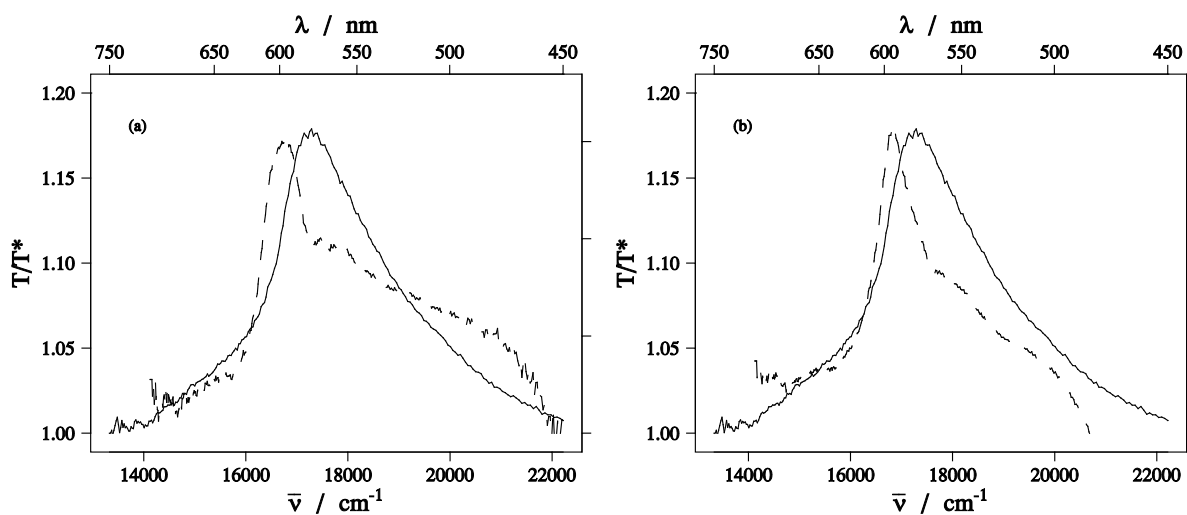


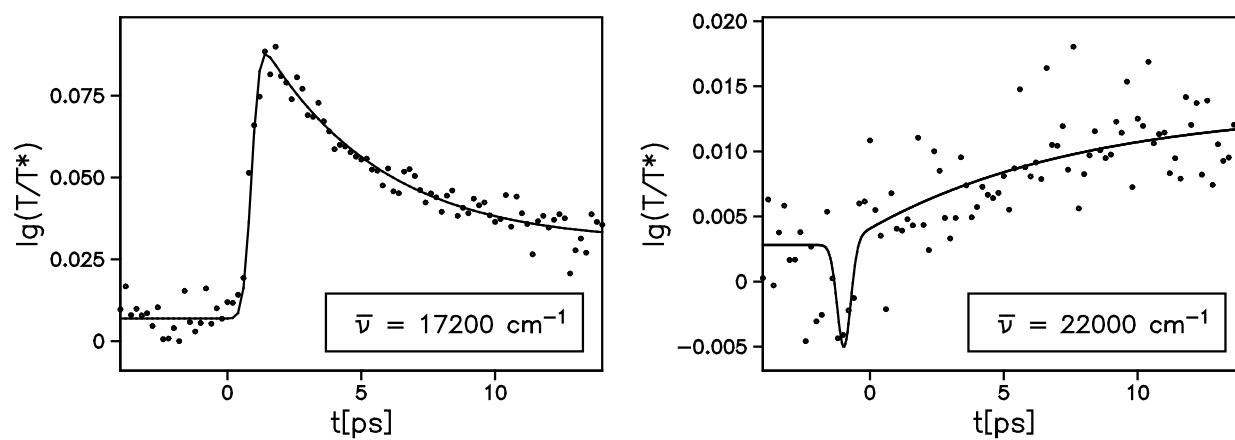
Abbildung 18: Transiente Absorption von 9A-T-iF<sub>E</sub> in AcN mit Anregung bei 25800 $\text{cm}^{-1}$



**Abbildung 19:** — TA-Signal 2 ps (a) und 800 ps (b) nach Anregung  
 ----- Referenz TA(9A-T<sub>1</sub>) nach 2 ps (a) und Opt.Dichte von 9A-T-iF<sub>C</sub>



**Abbildung 20:** Das TA-Signal von 9A-TiF<sub>E</sub> nach 2 ps (—) deckt sich weniger mit dem von reinem Anthracen (a) oder Methylantracen (b) als mit dem von 9A-T<sub>1</sub> (Abb.19). Beide Referenzsubstanzen wurden in AcN gemessen, die Kurven (-----) zeigen das Signal zu frühen Zeiten (2-4ps)



**Abbildung 21:** Zeitverhalten im Maximum der kurzlebigen Bande (links) und Anstieg der CW-Bande des geschlossenen Moleküls



**9A-T-iF<sub>C/E</sub> in Lösung**

Zur Untersuchung von 9A-T-iF im photostationären Gleichgewicht wurde das Vorratsgefäß während der Messungen mit einer Quecksilber-Eichlampe bestrahlt, um die Probe so weit wie möglich ins C-Isomer zu schalten.

Abb.22 zeigt die Entwicklung des transienten Absorptionssignals in den ersten 7ps nach Anregung. Das in der E-Form beobachtete A\*-Signal ist nur sehr schwach zu erkennen. Die Erklärung dafür ist wohl, daß dieses Signal von den wenigen E-Isomeren verursacht wird, während die Anregungsenergie der Anthrylgruppe im C-Isomer zu schnell abgebaut wird, um sie mit der Zeitaufösung der Apparatur zu sehen.

Statt dessen erkennt man mehrere Signalkomponenten: Ein Signal größer eins bei ca.  $16000\text{cm}^{-1}$ , um die  $20000\text{cm}^{-1}$  ein schwaches kleiner eins, und dann noch ein kurzlebiger größer eins bei ca.  $22000\text{cm}^{-1}$ . Hinzu kommt stimulierte Ramanemission bei  $23000\text{cm}^{-1}$ . Die folgende Interpretation wird durch einen erfolgreichen globalen Fit (Anpassung der Modellkurve an Zeitschnitte bei verschiedenen Wellenzahlen und Vergleich der Amplituden) gestützt:

- Über das ganze gemessene Spektrum erstreckt sich ein transientes Absorptionssignal, das mit der Systemantwort ansteigt und mit einer Zeitkonstanten von etwa 3 ps zerfällt. Da es im E-Isomer nicht in diesem Maße detektiert wurde, wird es dem T-iF<sub>C</sub> zugeschrieben.
- Um  $20000\text{cm}^{-1}$  überlagert Ausbleichen der Grundzustandsabsorption des T-iF<sub>C</sub> das Spektrum. Für einen Zeitverlaufsfit ist der Anteil dieser Bande am Gesamtsignal zu schwach. Betrachtet man die Messungen zu späten Zeiten, lassen sich permanente Ringöffnungen erahnen (schwaches nicht abklingendes Signal kleiner eins), in den Zeitschnitten erkennt man jedoch keinen signifikanten Beitrag.

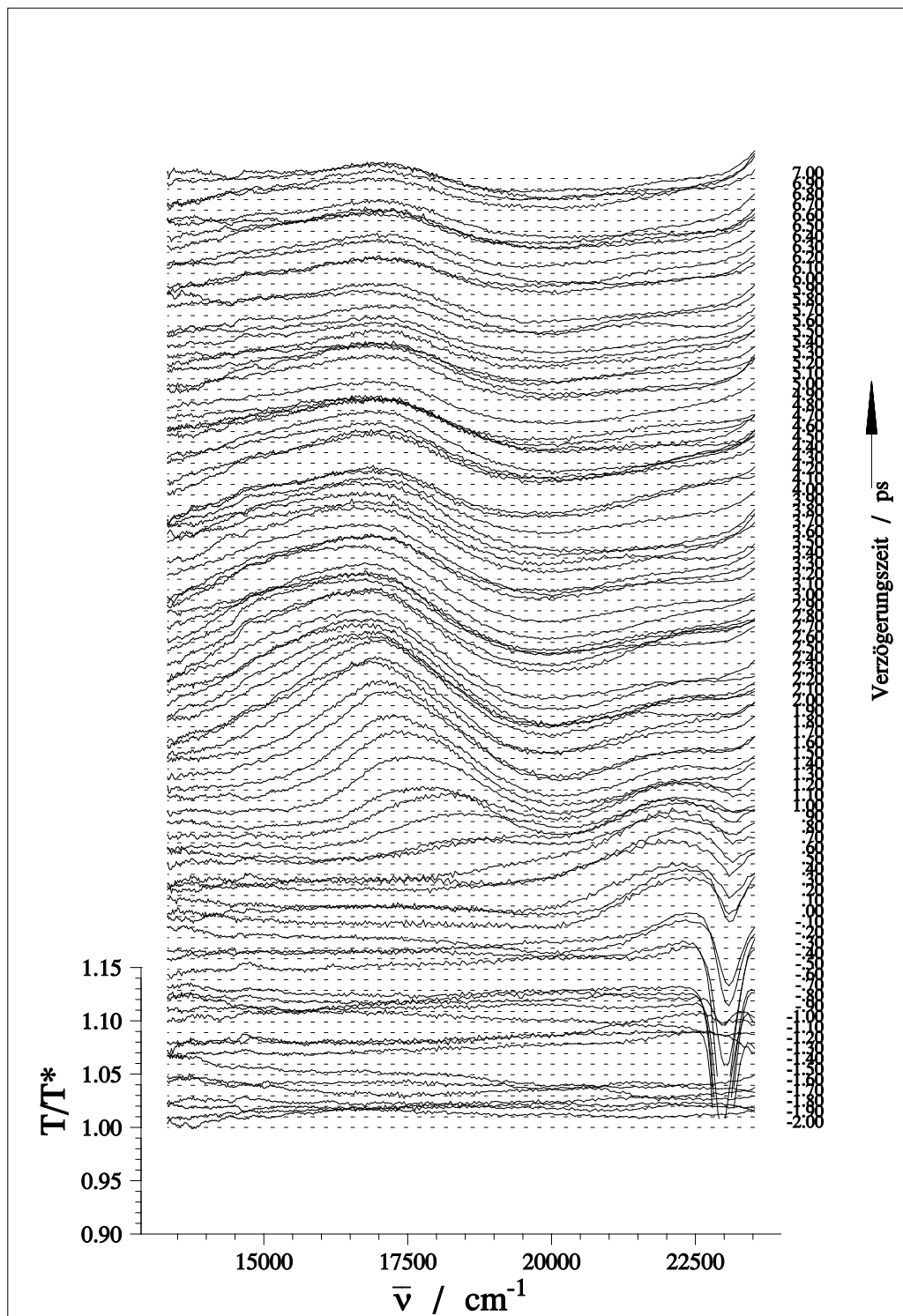


Abbildung 22: Transiente Absorption von 9A-T-iFm<sub>C</sub> in AcN mit Anregung bei 25800 $\text{cm}^{-1}$

### 4.2.3 Transiente Absorption von 9A-T-iF<sub>E</sub> im Polymer

Während der Messungen an 9A-T-iF<sub>E</sub> wurde die rotierende PMMA-Scheibe ständig mit dem Licht einer Halogenlampe ausgebleicht, das durch einen Kantenfilter (Schott GG455) auf Wellenlängen oberhalb von 455nm begrenzt wurde. Die Anregung erfolgte bei 25800cm<sup>-1</sup>.

Die in Abb.23 dargestellten Transienten Absorptionsspektren unterscheiden sich deutlich von den in Lösung aufgenommenen (Abb.18). Man kann zwei Signalbeiträge unterscheiden:

- Bei 17100cm<sup>-1</sup> steigt instantan eine asymmetrische anthracenartige Bande an. Sie zerfällt mit 11ps (Abb.24a), ist also deutlich langlebiger als in Lösung.
- Nach einigen Picosekunden verändert sich die Signalform, die Spitze bei 17100cm<sup>-1</sup> verschwindet und das Maximum wandert zu ca. 18000cm<sup>-1</sup>. Diese Bande klingt auch nach mehreren hundert ps nicht mehr ab und entspricht von ihrer Form her präzise der Grundzustandsabsorption des C-Isomer, liegt allerdings um 1000cm<sup>-1</sup> niederenergetischer als sie (19000cm<sup>-1</sup>, siehe Abb.25). Sie tritt auch zuweilen vor dem Zeitnullpunkt in der Baseline auf, das kann nur bei Signalen geschehen, deren Lebensdauern groß gegen den Pulsabstand von 1ms sind, denn dazu muß der Abfragepuls zufällig eine Stelle der Probe treffen, die ein früherer Anregungspuls verändert hat. Deshalb ist trotz der Energiedifferenz davon auszugehen, daß es sich um die Grundzustandsabsorption des C-Isomer handelt, bei der Diskussion in Kapitel 5.2 wird jedoch noch einmal darauf eingegangen.

Bei allen Wellenzahlen lassen sich die Zeitschnitte mit monoexponentiellen Modellfunktionen mit einer Zeitkonstanten von 11ps anpassen, Abb.24b zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf bei 19500cm<sup>-1</sup>. Das bedeutet, daß nicht nur die A\*-Bande mit 11ps abklingt, sondern die zweite Bande mit ebenfalls 11ps anwächst.

Es wurde auch versucht, das Molekül im photostationären Gleichgewicht zu untersuchen. Diese Messungen waren von deutlich schlechterer Qualität als die weiter oben ausführlich beschriebenen Versuche an 9A-T-iF<sub>C</sub> in Lösung, deuteten aber abgesehen von der größeren A\*-Lebensdauer auf vergleichbare Ergebnisse hin, daher wird auf die Darstellung dieser Daten hier verzichtet.

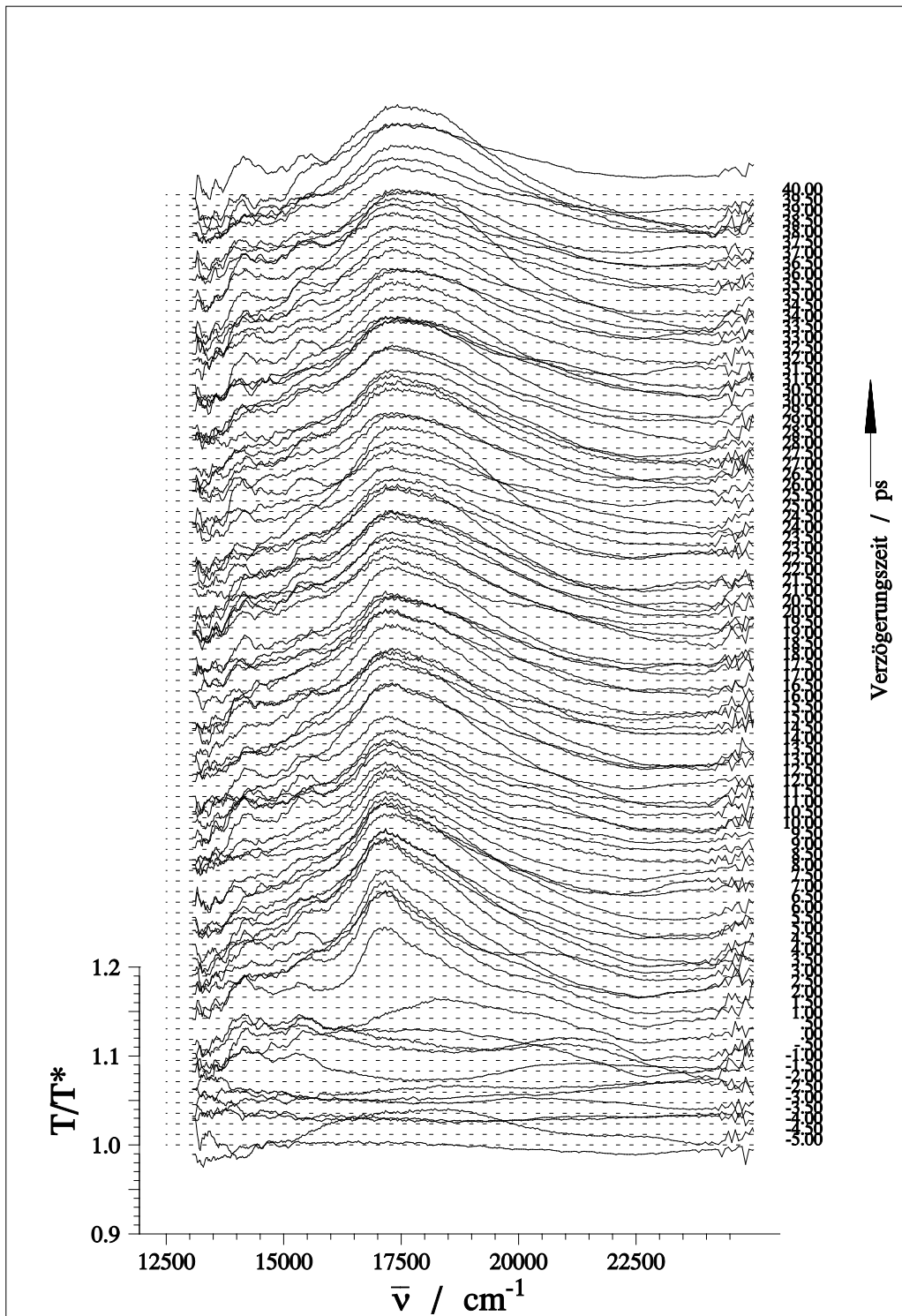


Abbildung 23: Transiente Absorption von 9A-T-iF<sub>E</sub> in PMMA bei Anregung mit 25800 $\text{cm}^{-1}$

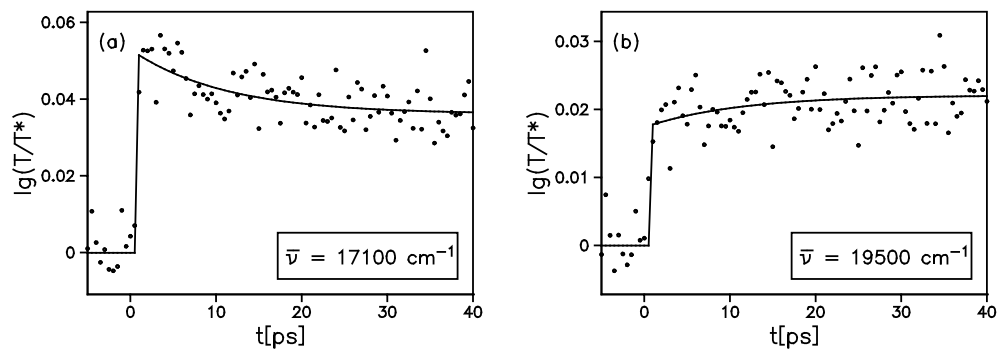


Abbildung 24: Zeitentwicklung des Transienten Absorptionssignals von 9A-T-iF<sub>E</sub> in PMMA

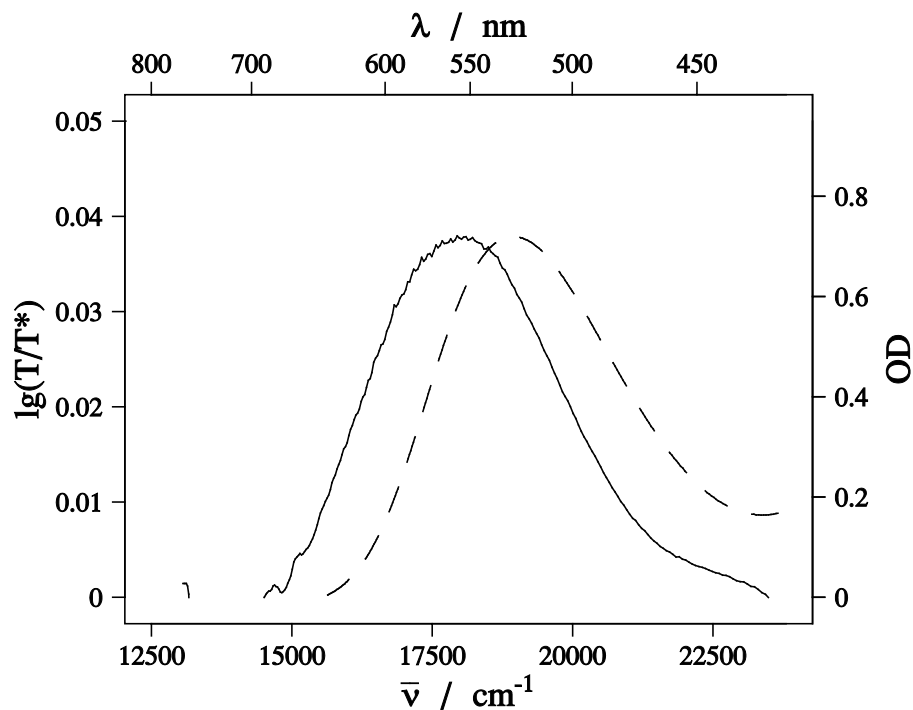


Abbildung 25: Vergleich der Transienten Absorption von 9A-T-iF<sub>E</sub> nach 300ps (—) mit der Grundzustandsabsorption des C-Isomers (-----), jeweils in PMMA

### 4.3 Messungen an CH<sub>3</sub>-O-Cou

Als Referenz zu den Messungen an den Coumarin-substituierten Molekülen wurde CH<sub>3</sub>-O-Cou in PMMA in Transienter Absorption untersucht (Abb.26). Verwendet wurde die selbe Probe wie in [14], jedoch erlauben inzwischen verschiedene Verbesserungen und Optimierungen an der Apparatur genauere Messungen.

Allen Messungen ist eine intensive spontane Emission bei 22000cm<sup>-1</sup> überlagert, die in den Darstellungen herauskorrigiert wurde (siehe auch Kap. 3.4.9).

Ansonsten erkennt man zwei Signalbeiträge:

- Im Niederenergetischen (bis ca. 17000 cm<sup>-1</sup>) steigt ein transientes Absorptionssignal mit der Systemantwort an (Abb.28a). Da es im hochenergetischen Bereich von den weiter unten beschriebenen wesentlich stärkeren Banden überlagert wird, konnte seine spektrale Form nicht ermittelt werden. Es muß sich um Absorption aus einem Anregungszustand handeln.
- Auffälliger ist ein starkes Signal kleiner eins bei 21550cm<sup>-1</sup>. Es kann durch stimulierte Emission oder transientes Ausbleichen verursacht werden.

#### **Spektrale Betrachtung:**

Zum Vergleich wurde die Fluoreszenz des Moleküls in PMMA per Single-Photon-Counting (Beschreibung z.B. in [34]) gemessen und mit der Transienten sowie der stationären Absorption verglichen (Abb.27). Das Übereinanderlegen der drei Kurven zeigt, daß aufgrund der spektralen Lage für das Signal nicht einer der Effekte allein verantwortlich sein kann, sondern sowohl stimulierte Emission, als auch Transientes Ausbleichen beteiligt sein müssen.

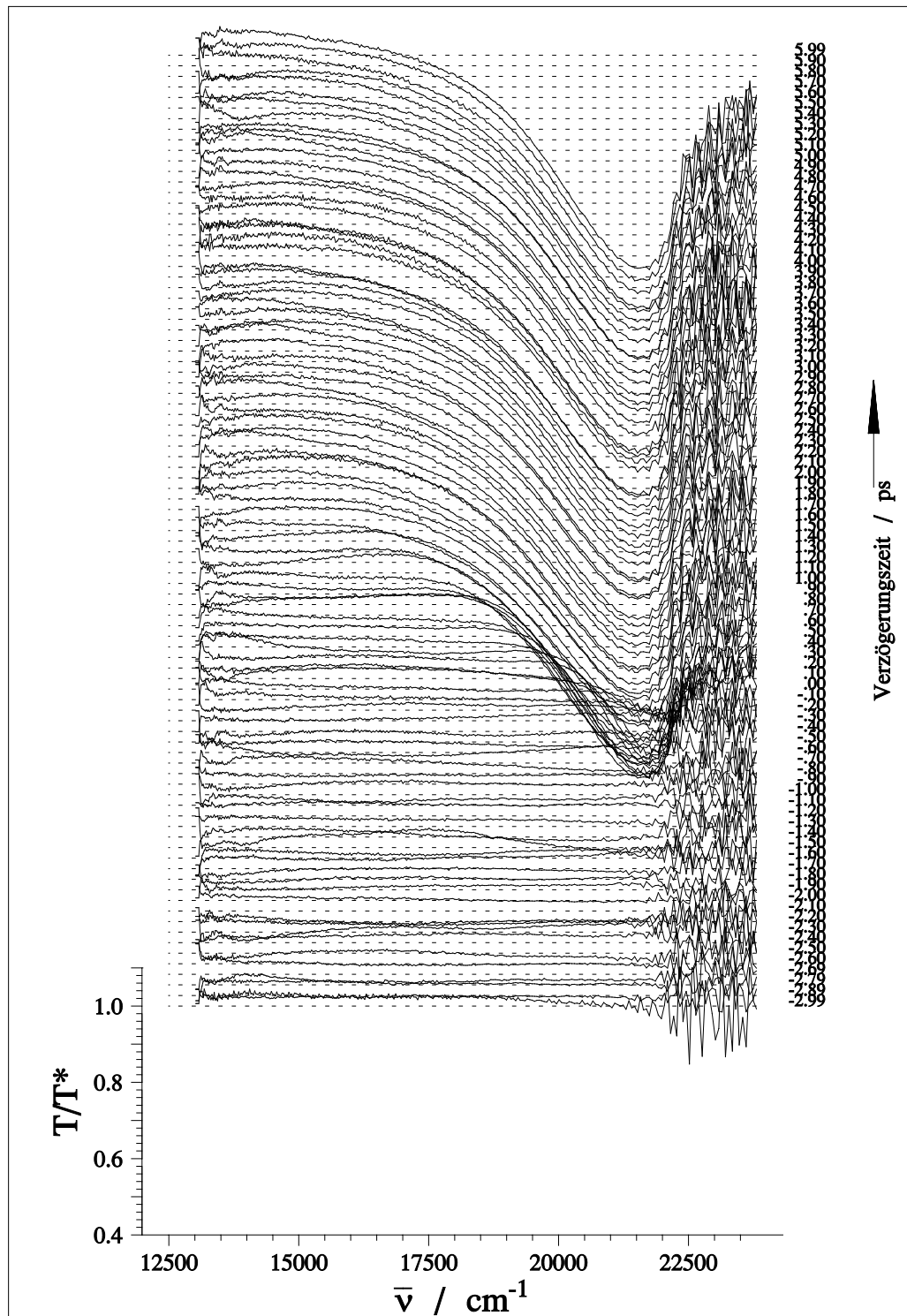
#### **Zeitverhalten:**

Im Maximum klingt das Signal nicht monoexponentiell an, in Abb.28c) wurde es mit einer instantan mit der Systemantwort und einer mit einer Zeitkonstanten von 1,5ps ansteigenden Funktion gefittet. Eine mögliche Erklärung wäre, daß zu dem sicherlich instantan einsetzenden transienten Ausbleichen der verzögerte Anstieg der stimulierten Emission kommt.

Das ganze Signal klingt mit einer Lebensdauer von 2,3ns ab (Abb.28d).

Die Probe hatte eine sehr hohe optische sehr Dichte ( $OD(23500\text{cm}^{-1}) > 3$ ), so daß die Bande im Hochenergetischen (ab ca. 22500cm<sup>-1</sup>) abgeschnitten ist, da dort kein Licht mehr transmittiert wurde.

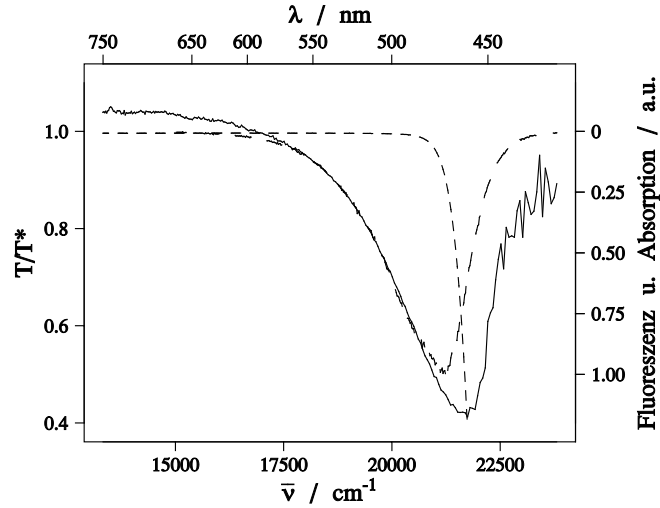
Das Transiente Absorptionsspektrum zeigt im mittleren Zeitbereich (3 bis 30 ps nach Anregung) ein äußerst komplexes Zeitverhalten, alle drei identifizierten Signalbeiträge

Abbildung 26: Transiente Absorption von CH<sub>3</sub>-O-Cou in PMMA

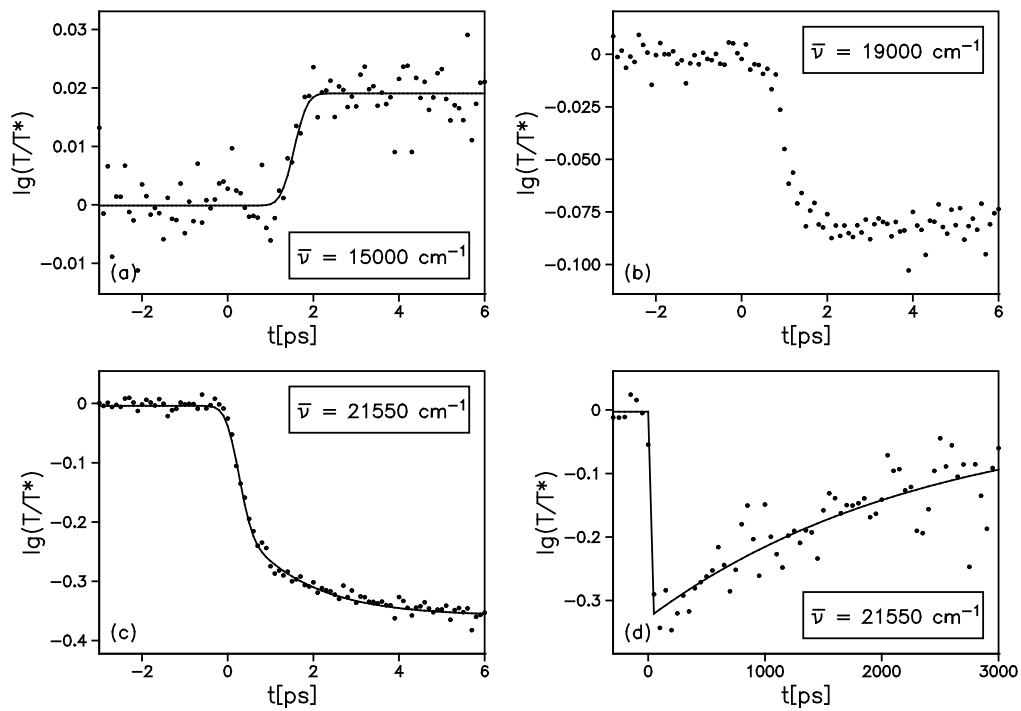
scheinen ihre Breite und spektrale Lage dort etwas zu ändern. Dies führt in den einzelnen Zeitschnitten zu völlig unterschiedlichen Zeitverläufen, Abb.28b zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf in der niederenergetischen Flanke des Signals.

Bereits andere Arbeiten [41] zeigten, daß das Verhalten von Coumarin auf kurzen Zeitskalen äußerst komplex ist. Wie eingangs erwähnt wurden die hier dargestellten Messungen lediglich zum Vergleich mit anderen Coumarin-substituierten Molekülen vorgenommen, nicht, um das Verhalten des Coumarin im Detail zu erklären.





**Abbildung 27:** Vergleich des Transienten Absorptionssignals von CH<sub>3</sub>-O-Cou (—) mit dem nach unten aufgetragenen Fluoreszenzspektrum (---) und der Absorptionskante (-----), alles in PMMA gemessen.



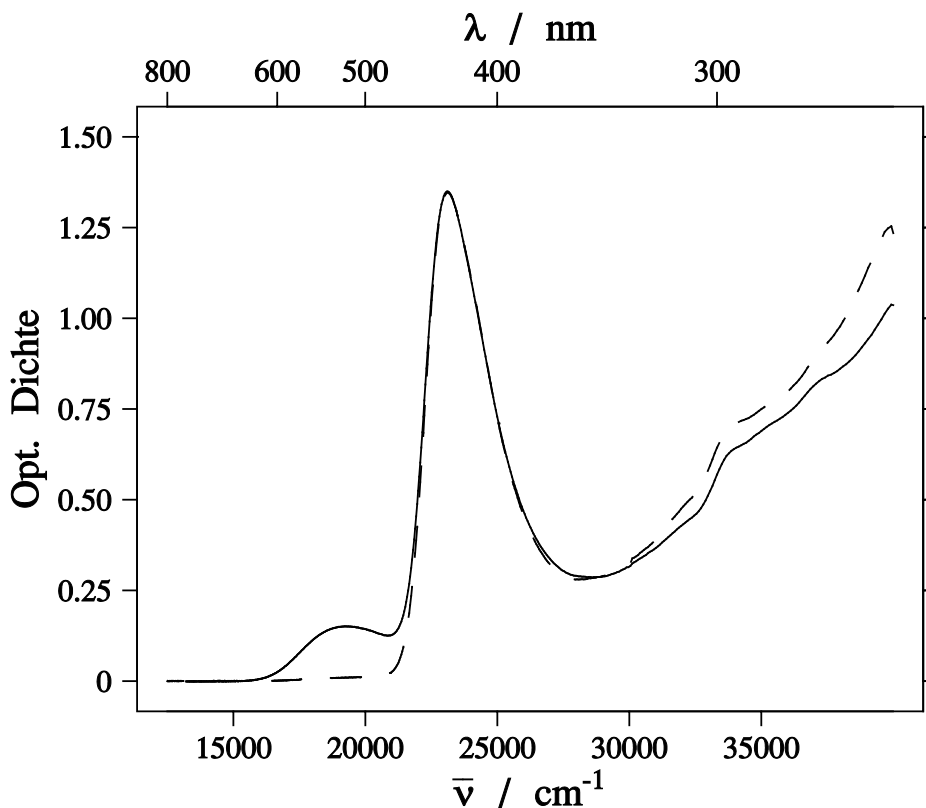
**Abbildung 28:** Zeitentwicklung des Transienten Absorptionssignals von CH<sub>3</sub>-O-Cou in PMMA bei verschiedenen Wellenzahlen

## 4.4 Messungen an T-iFm-Cou

T-iFm-Cou wurde als Teilmolekül von 9A-T-iFm-Cou sowohl in stationärer, als auch erstmalig in transienter Absorption eingehend untersucht. Bei allen Messungen war die Substanz in PMMA eingebettet.

### 4.4.1 Stationäre Absorption

Die Absorptionsspektren von T-iFm-Cou im C- bzw. im E-Isomer sind in Abb.29 dargestellt. Sie werden stark von den Coumarin-Banden dominiert, man erkennt jedoch klar die Bande des T-iFm<sub>C</sub>-Anteils bei  $19200\text{cm}^{-1}$ .

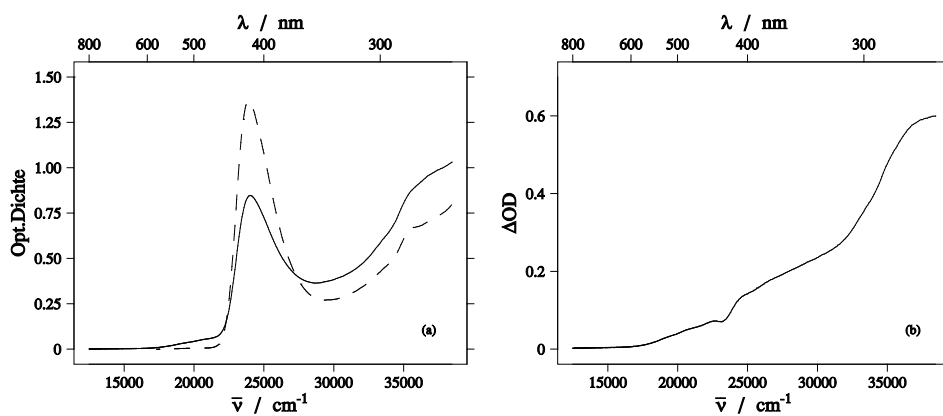


**Abbildung 29:** Absorptionsspektrum der selben Probe (T-iFm-Cou in PMMA) im E-Isomer (---) und im C/E-Gemisch(—)

Während der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Messungen wurde die Probe intensiver UV-Bestrahlung durch das ungefilterte Licht einer Quecksilber-Eichlampe ausgesetzt, um die Moleküle ins C-Isomer zu schalten. Dabei veränderte sich die Probe

nach einiger Zeit irreversibel, was in Abb.30a dargestellt ist. Die Banden des T-iFm<sub>E</sub>-Cou sind in der veränderten Probe zurückgegangen, während an anderen Stellen des Spektrums verstärkt Absorption auftritt. Geht man davon aus, dass sich das Spektrum der veränderten Probe additiv aus dem der verbleibenden intakten Moleküle und dem eines Reaktionsproduktes zusammensetzt, so läßt sich das Absorptionsspektrum dieses Reaktionsproduktes rekonstruieren. Dazu wird das geeignet skalierte Spektrum der unveränderten Moleküle von dem gemessenen abgezogen. Das Ergebnis ist in Abb.30b dargestellt. Man sieht die niederenergetische Flanke einer extrem breiten (>20000cm<sup>-1</sup>) Bande bei 40000cm<sup>-1</sup> oder mehr.

Die UV-Bestrahlungen wurden erst bei den letzten Messungen an der Probe vorgenommen und es traten keine neuen Signalbeiträge in der transienten Absorption auf, ein Einfluß der irreversiblen Veränderung auf die in diesem Kapitel dargestellten Messungen kann also ausgeschlossen werden.



**Abbildung 30:** Stationäre Absorption von T-iFm<sub>E</sub>-Cou in PMMA  
 links: veränderte (—) und intakte (---) Probe  
 rechts: Differenz (siehe Text)

#### 4.4.2 Transiente Absorption

##### T-iFm<sub>E</sub>-Cou

Während der Messung der Transienten Absorption von T-iFm<sub>E</sub>-Cou in PMMA wurde die Probe mit Restlicht des Nd:YLF-Lasers (527nm) bestrahlt, um die Moleküle vor jedem Messvorgang möglichst vollständig ins E-Isomer zu schalten. Die Anregung erfolgte mit 25800cm<sup>-1</sup>, hiermit wird überwiegend das Coumarin angeregt, da der T-iFm-Anteil dort nur wenig absorbiert [9]. Die Spektren sind in Abb.31 dargestellt. Man erkennt sofort große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Messungen an CH<sub>3</sub>-O-Cou. Zum Vergleich sind in Abb.32 die Spektren nach 5.5ps übereinandergelegt. Die Diskrepanz der Signale auf der hochenergetischen Flanke ist darauf zurückzuführen, daß die Coumarin-Probe in diesem Spektralbereich lichtundurchlässig war, was die Messungen verfälschte (siehe auch Kapitel 4.3). Ansonsten deckt sich das Spektrum von T-iFm<sub>E</sub>-Cou mit dem von CH<sub>3</sub>-O-Cou, wobei das Signal im Niederenergetischen (bis ca. 17000cm<sup>-1</sup>) signifikant verstärkt ist, offenbar kommt hier ein Beitrag des T-iFm hinzu.

Das starke Signal kleiner eins bei 22000cm<sup>-1</sup>, offensichtlich stimulierte Emission und transientes Ausbleichen des Coumarin-Substituenten (vgl. Kapitel 4.3) steigt wie im CH<sub>3</sub>-O-Cou teils instantan und teils zeitverzögert an, wobei diese Anstiegszeit 2,2ps beträgt, mit der beim CH<sub>3</sub>-O-Cou (1,5ps) also im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmt. Ebenso verhält es sich mit der Lebensdauer von etwa 2ns (2,3ns beim CH<sub>3</sub>-O-Cou). Die Zeitverläufe zeigen die Abbildungen 33c,d.

Das niederenergetische Signal steigt signifikant zeitverzögert mit ca. 1,5ps an und zerfällt mit 2,1ns, wobei der Signalhub hier so gering ist, daß besonders die Anstiegszeit nur ungefähr bestimmt werden kann (Abb.33a,b). Das Signal könnte durchaus auch der Dynamik dessen bei 22000cm<sup>-1</sup> folgen.

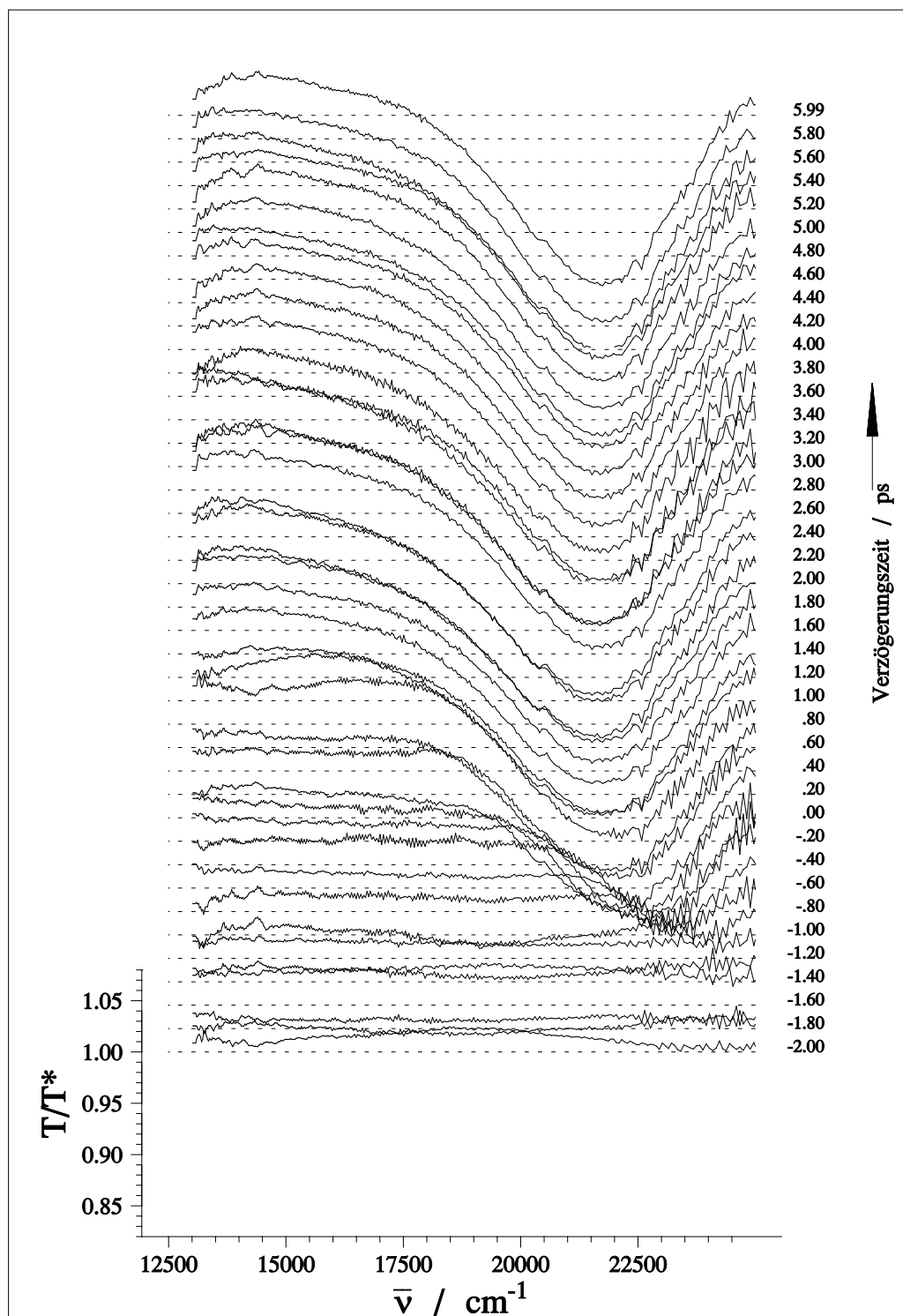


Abbildung 31: Transiente Absorption von T-iFm<sub>E</sub>-Cou in PMMA bei Anregung mit  $25800\text{cm}^{-1}$

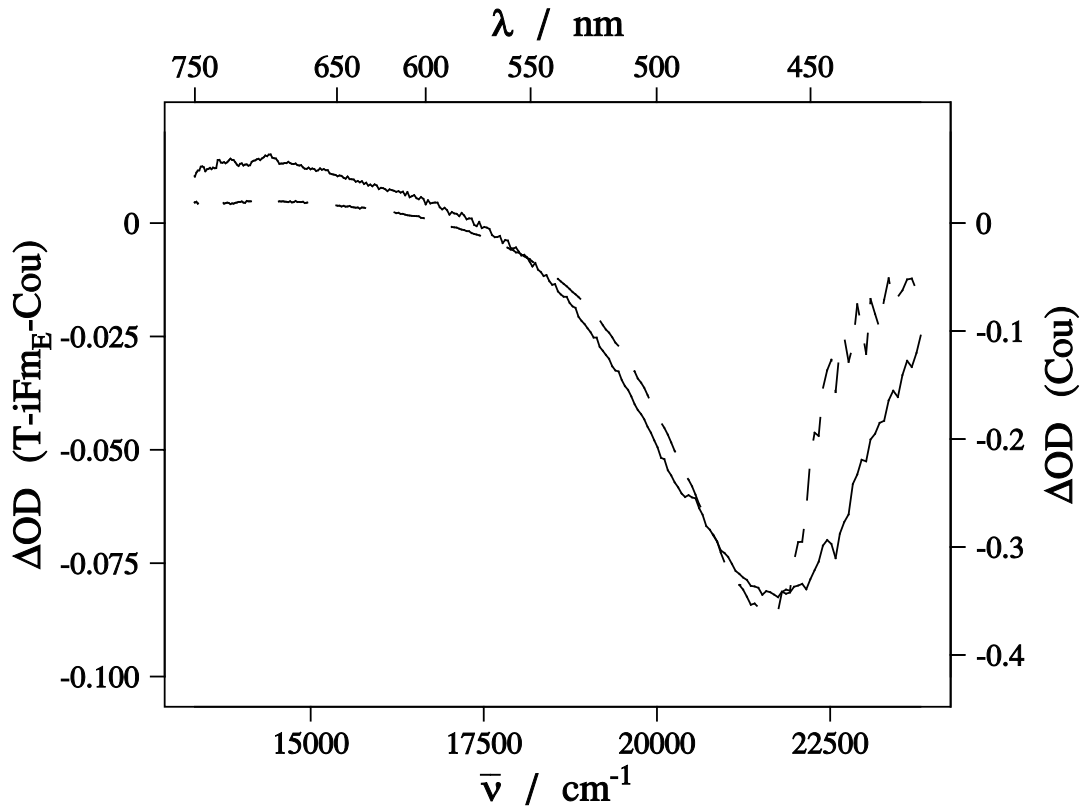


Abbildung 32: Vergleich der transienten Absorption von T-iFm<sub>E</sub>-Cou (—) mit der von CH<sub>3</sub>-O-Cou (- - -) jeweils in PMMA nach 5,5 ps

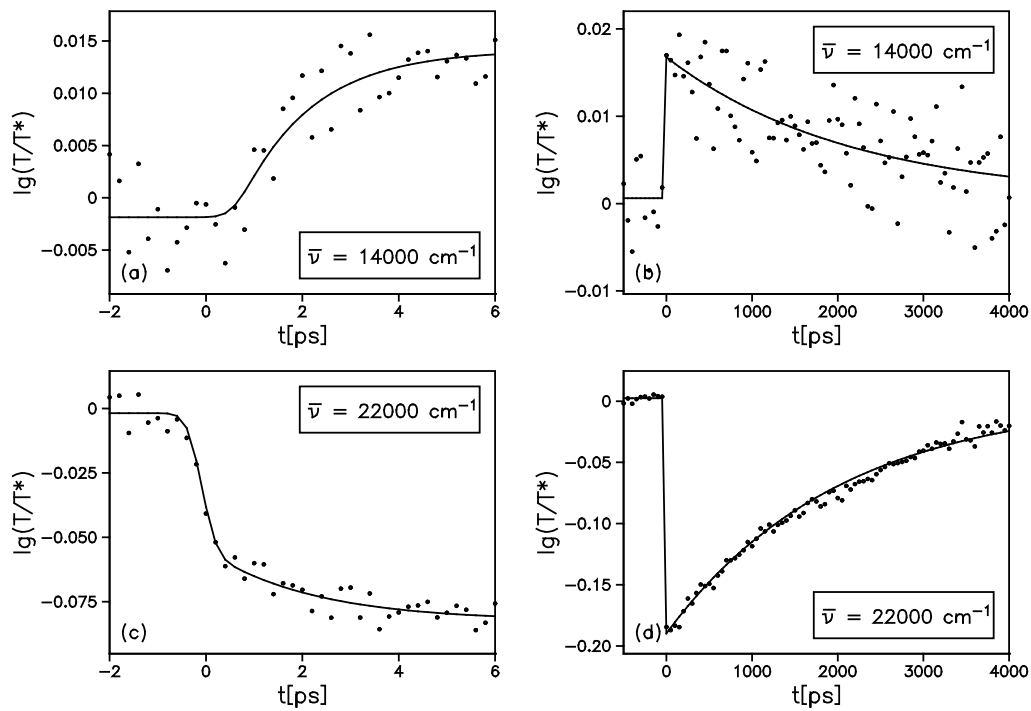
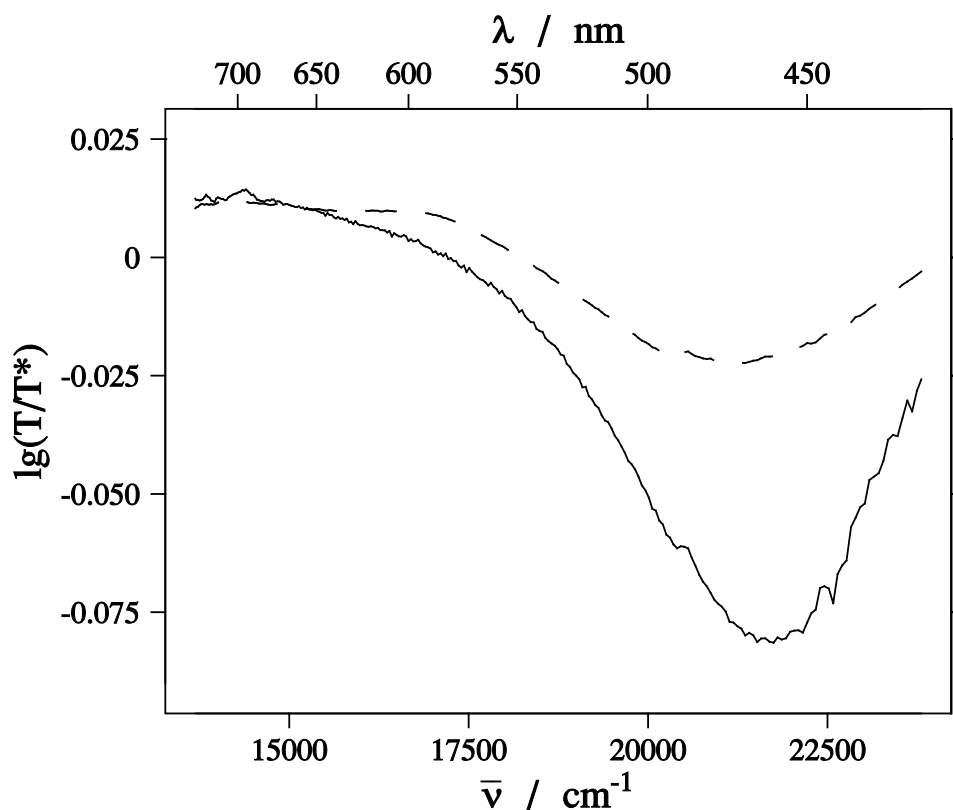


Abbildung 33: Zeitentwicklung der transienten Absorption von T-iFm<sub>E</sub>-Cou in PMMA

**T-iFm<sub>C/E</sub>-Cou**

Weiterhin wurde auch das C/E-Gemisch in transienter Absorption untersucht. Dazu wurde die Probe während der Messungen mit einer Quecksilber-Eichlampe bestrahlt, so daß sie sich immer im photostationären Gleichgewicht befand.



**Abbildung 34:** Vergleich der transienten Absorption von T-iFm-Cou in PMMA nach ca. 5ps im E-Isomer (—) und im photostationären Gleichgewicht (---)

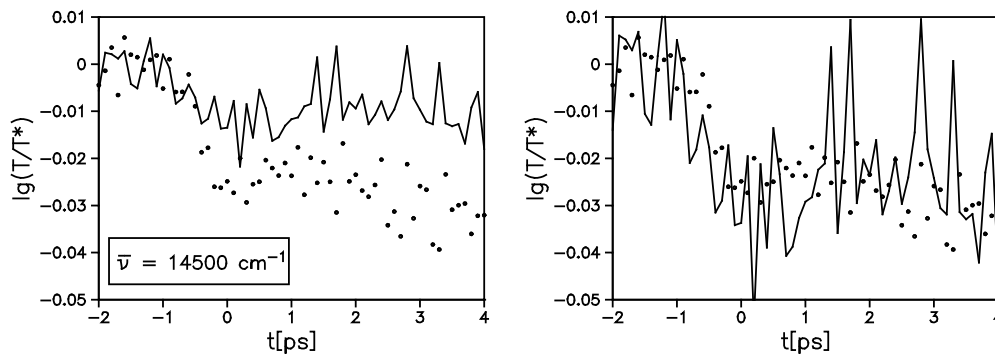
Das transiente Absorptionsspektrum des C/E-Gemisches ähnelt spektral dem des reinen E-Isomers, wie Abb.34 illustriert. Zwei Punkte sind festzuhalten:

- Das Cou\*-Signal ist um ca.  $700\text{cm}^{-1}$  bathochrom verschoben und **deutlich schwächer** als beim E-Isomer. Sein Zeitverhalten ist dem des E-Isomers vergleichbar (siehe auch den direkten Vergleich weiter unten).
- Bei ca.  $17000\text{cm}^{-1}$  erscheint eine zusätzliche Bande, wahrscheinlich transiente Absorption des T-iF<sub>C</sub>.

### Direkter Vergleich

Die absolute Intensität der Cou\*-Banden scheint im reinen E-Isomer größer zu sein als im photostationären Gleichgewicht. Bei einem Vergleich ist jedoch zu bedenken, daß der Signalhub bei der Transienten Absorption erheblich von der Qualität der Justage abhängt. An zwei verschiedenen Tagen gemessene Signale können sich dadurch in ihrer absoluten Intensität unterscheiden. Um diesen Effekt auszuschließen, wurde nochmals eine Messung am photostationären Gleichgewicht durchgeführt. Unmittelbar danach wurde die Probe ins E-Isomer geschaltet und erneut gemessen.

Bei dem niederenergetischen Signal zeigt sich kein signifikanter Unterschied, bei dem Cou\*-Signal jedoch sehr wohl: Abb.35 zeigt die beiden Kurven im direkten Vergleich. Wie man unschwer erkennen kann, ist das Signal im E-Isomer bei vergleichbarer Form ca. doppelt so intensiv wie im E/C-Gemisch. Es erscheint plausibel, daß im zweiten Fall nur noch die verbleibenden E-Isomere dazu beitragen. Die Anregungsenergie der Cou\*-Substituenten wird offenbar anders abgebaut, und zwar in einer Zeit, die kürzer als die Zeitauflösung der Apparatur sein muß.



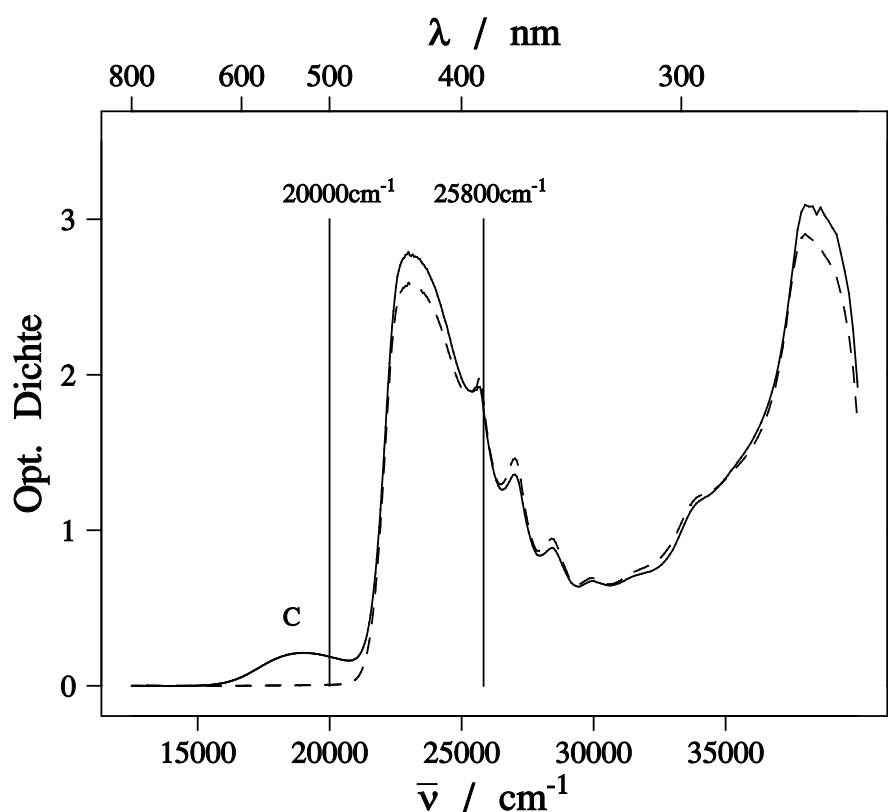
**Abbildung 35:** Vergleich des Cou\*-Signals im E-Isomer (Punkte) und im E/C-Gemisch (Linie): absolut (links) und auf gleiche Signalhöhe skaliert (rechts).



## 4.5 Messungen an 9A-T-iFm-Cou

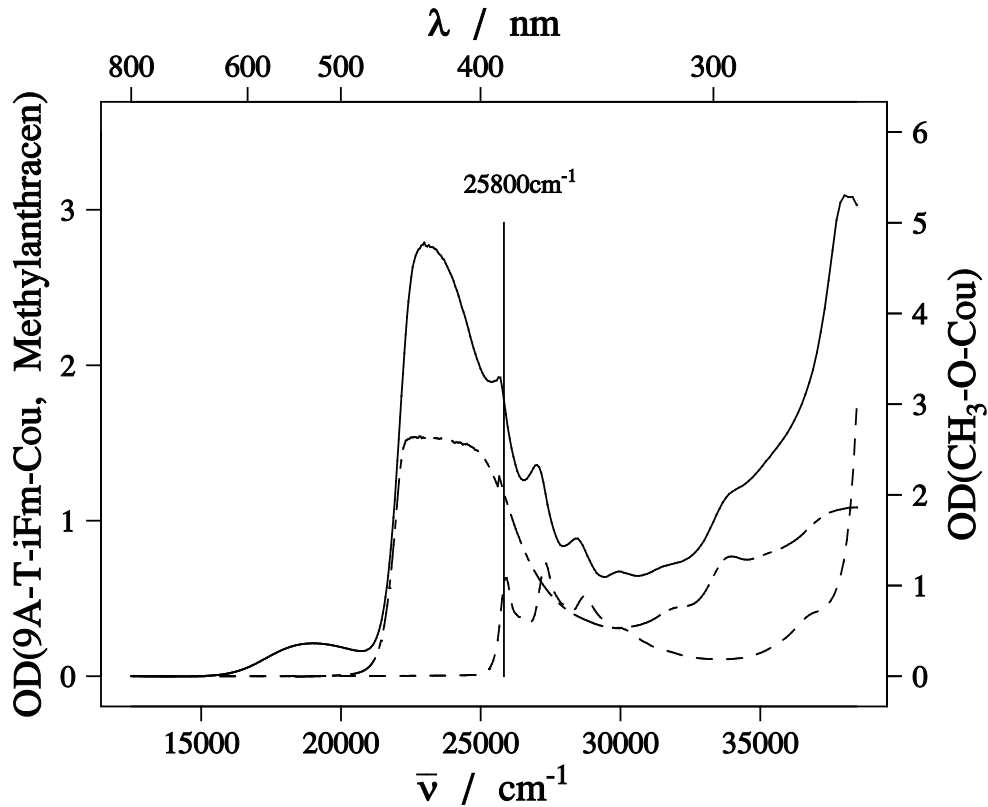
Dieses Donator-Akzeptor-substituierte Fulgid zeigt schaltbaren Energietransfer [9, 10, 42] und war schon zentraler Gegenstand anderer Arbeiten [9, 11, 14]. Der genaue Ablauf, sowie die Geschwindigkeit des Transfers waren jedoch bisher ungeklärt.

Abb.36 zeigt die Absorptionsspektren des Moleküls im E-Isomer bzw. im photostationären Gleichgewicht. Die Messung erfolgte in PMMA. Außerdem sind die bei der Transientenabsorption verwendeten Anregungswellenzahlen markiert.



**Abbildung 36:** Absorptionsspektren von 9A-T-iFm-Cou in PMMA im E-Isomer (-----) und im photostationären Gleichgewicht (—). Die senkrechten Linien bezeichnen die Anregungswellenlängen, die im Text als C-Bande bezeichnete Bande ist gekennzeichnet

Die transiente Absorption des Moleküls in PMMA wurde bereits in [14] untersucht, jedoch lediglich am E-Isomer und auch da nur bei Anregung mit  $25800\text{cm}^{-1}$ . Wie man in Abb.37 sieht, regt man damit sowohl die Anthrylgruppe, als auch den Akzeptor Coumarin an. Die inzwischen erfolgte Aufrüstung der Apparatur mit einem OPA (siehe Experimenteller Teil) erlaubt nun auch Anregung mit anderen Wellenlängen. So wurde in dieser Arbeit



**Abbildung 37:** Absorptionsspektren von 9A-T-iFm-Cou in PMMA im photostationären Gleichgewicht (—), von CH<sub>3</sub>-O-Cou in PMMA (---) und von Methylanthracen (-----). Die niederenergetische Bande des Coumarin ist oberhalb von 2,7 OD abgeschnitten, da die Probe dort kein Licht mehr transmittierte.

erstmalig die Transiente Absorption am E/C-Gemisch gemessen, und zwar mit Anregung sowohl bei  $25800\text{cm}^{-1}$ , wo beide Isomere absorbieren, als auch bei  $20000\text{cm}^{-1}$ , um das C-Isomer zu selektieren (siehe Abb.36).

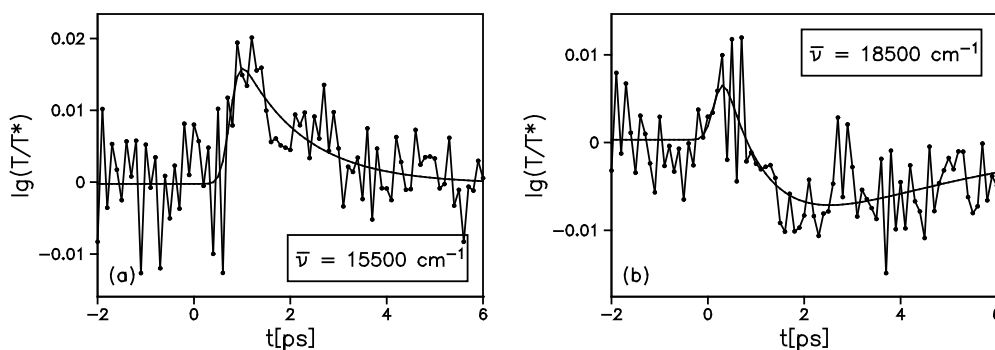
**9A-T-iFm<sub>C</sub>-Cou** (C/E-Gemisch, Anregung: 20000cm<sup>-1</sup>)

Die Probe wurde während der Messungen mit einer Quecksilberlampe bestrahlt, von deren Licht der Bereich zwischen 260 und 380 nm mit einem Bandfilter (Schott UG11) selektiert wurde, um die Probe zurück ins photostationäre Gleichgewicht zu schalten. Um nur Moleküle im C-Isomer zu betrachten, erfolgte die Anregung mit grünen Pulsen (20000cm<sup>-1</sup>) nahe dem Maximum der C-Bande, da bei dieser Wellenlänge nur das C-Isomer absorbiert.

Bei den gemessenen Spektren (Abb.39) lassen sich drei Signalbeiträge unterscheiden:

- Eine Bande mit Maximum bei 16500cm<sup>-1</sup> steigt mit der Systemantwort an und zerfällt mit 1,3ps (Abb.38a). Dieses Signal wurde auch schon bei entsprechenden Messungen an T-iF beobachtet (Kapitel 4.1) und als transiente Absorption aus dem angeregten Zustand des Fulgimids identifiziert.
- Bei 16800cm<sup>-1</sup> erkennt man stimulierte Ramanemission, die den Zeitnullpunkt markiert.
- Oberhalb von 17500cm<sup>-1</sup> wird das Signal kleiner eins, hierbei handelt es sich um transientes Ausbleichen der C-Bande des Moleküls. Abb.38b zeigt, wie dieses Signal, anfangs noch von der 16500cm<sup>-1</sup>-Bande überlagert, mit 3,4 ps zerfällt.

Permanente Ringöffnungen wurden nicht beobachtet.



**Abbildung 38:** Zeitentwicklung der Signale der Transienten Absorption von 9A-T-iFm<sub>C</sub>-Cou in PMMA bei Anregung mit 20000cm<sup>-1</sup>

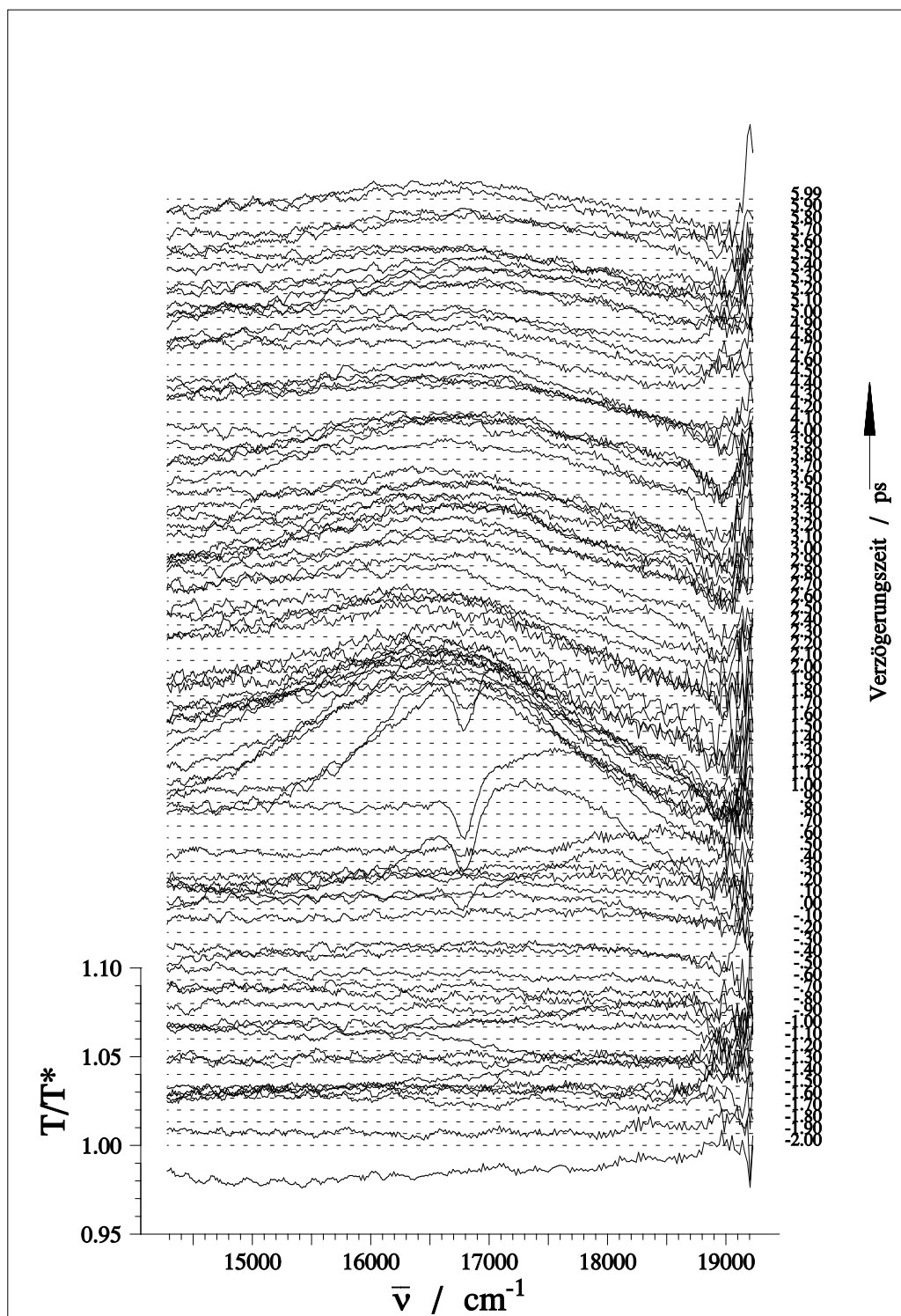


Abbildung 39: Transiente Absorption von 9A-T-iFm<sub>C</sub>-Cou in PMMA, Anregung mit  $20000\text{cm}^{-1}$

**9A-T-iFm<sub>E</sub>-Cou** (Anregung: 25800cm<sup>-1</sup>)

Während dieser Messungen wurde die Probe ständig mit einer Halogenlampe beleuchtet, deren Spektrum durch ein Gelbglas (Schott GG495) auf Wellenzahlen unter 20000cm<sup>-1</sup> begrenzt wurde. Die Anregung erfolgte mit 25800cm<sup>-1</sup>. Eine ähnliche Messung wurde bereits in [14] vorgenommen, jedoch erlauben Verfeinerungen an der Apparatur inzwischen ein deutlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis.

Allen gemessenen TA-Spektren ist spontane Coumarinemission überlagert, die in den hier gezeigten Ergebnissen herausgerechnet wurde.

Wie in [14] erkennt man deutlich ein anthracenartiges transientes Absorptionssignal bei 17200cm<sup>-1</sup>, das mit der Systemantwort ansteigt und teilweise mit 1,5ps zerfällt (Abb.41). Daß das Signal nicht mehr auf das Niveau der Baseline zurückgeht, liegt an dem darunterliegenden langlebigen Absorptionssignal des Cou\* (siehe auch Kap.4.3). Wegen des geringen Signalhubs an dieser Stelle ist die Zerfallszeit von 1,5ps mit einer gewissen Fehlertoleranz behaftet (-0,1/+0,6ps).

Der gegenüber der Systemantwort verzögerte Anstieg des hochenergetischen Cou\*-Signals kleiner eins unterscheidet sich jedoch nicht von dem entsprechend skalierten Signal des CH<sub>3</sub>-O-Cou, wie Abb.41b eindeutig zeigt. Er kann also nicht allein dem Energietransfer vom Anthracen auf das Coumarin zugeschrieben werden, bei selektiver Coumarinanregung würde man einen ähnlichen Signalverlauf erwarten.

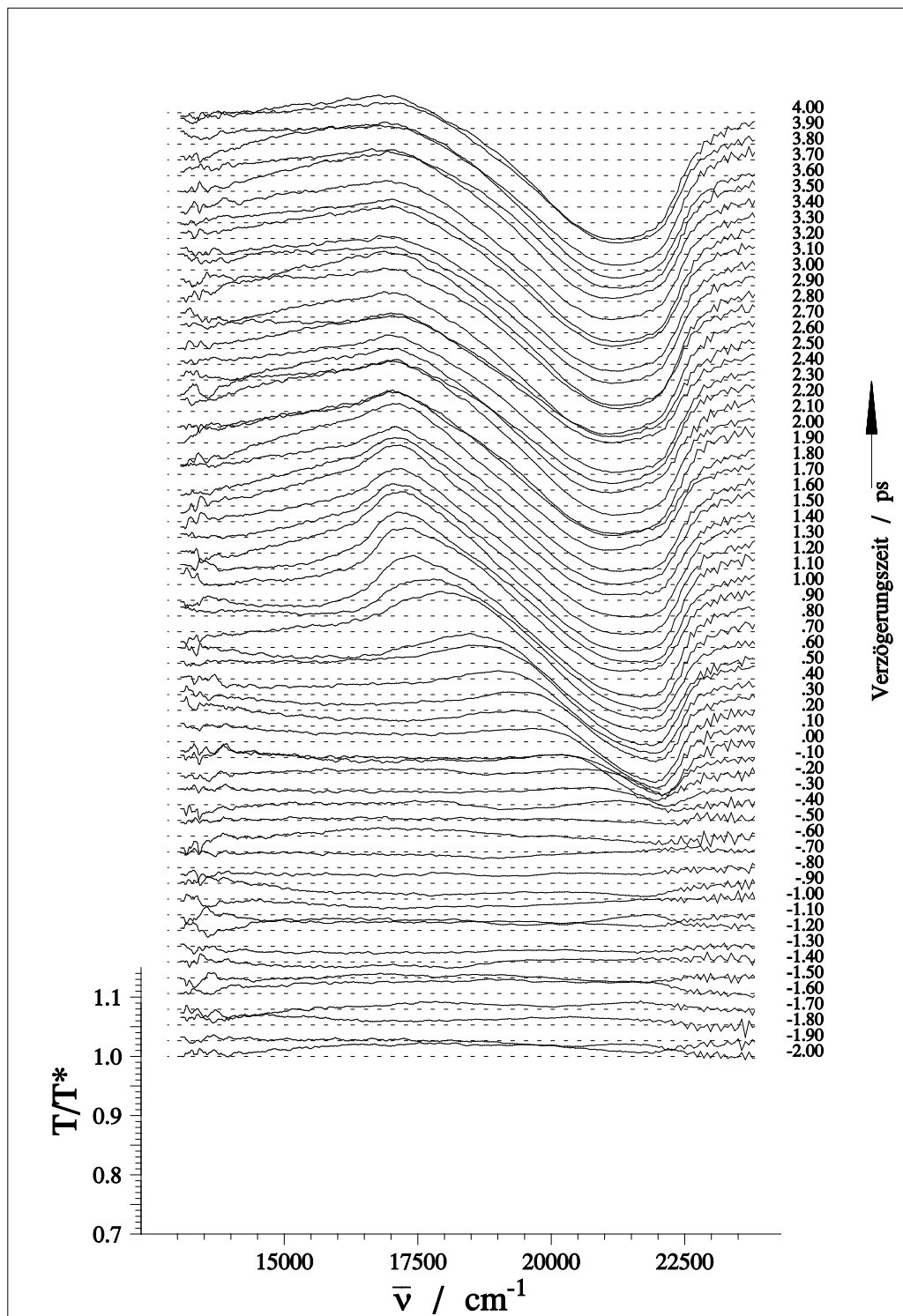
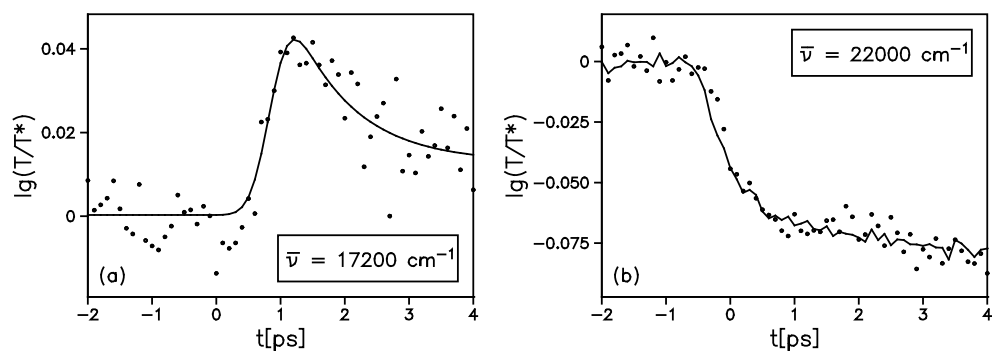


Abbildung 40: Transiente Absorption von 9A-T-iFm<sub>E</sub>-Cou in PMMA, Anregung mit  $25800\text{cm}^{-1}$



**Abbildung 41:** (a) Zeitentwicklung des Anthracenartigen Signals im 9A-T-iFm<sub>E</sub>-Cou und (b) Coumarinartiges Signal von 9A-T-iFm<sub>E</sub>-Cou (Punkte) verglichen mit dem von CH<sub>3</sub>-O-Cou (Linie) im Maximum

### 9A-T-iF<sub>m<sub>C/E</sub></sub>-Cou (Anregung mit 25800cm<sup>-1</sup>)

Um den Energietransfer vom Donator Anthracen auf den Akzeptor Coumarin von den übrigen Signalen trennen zu können wurde in dieser Arbeit erstmalig auch das photostationäre Gleichgewicht in Transienter Absorption untersucht. Die Probe wurde während der Messungen ständig mit dem UV-Licht einer Quecksilber-Lampe mit Bandfilter (Schott UG11) beleuchtet.

Die transienten Absorptionsspektren (Abb.42) ähneln denen des reinen E-Isomers. Dem A\*-Signal ist jetzt jedoch ein noch schneller abklingender Beitrag überlagert (Abb.43a), die bereits in den 9A-T-iF<sub>C</sub>- und T-iF<sub>C</sub>-Messungen beobachtete C\*-Bande (Abb.39).

Der Anstieg des Coumarinartigen Signals erfolgt wieder mit der gleichen Dynamik wie im reinen E-Isomer und somit auch wie beim reinen CH<sub>3</sub>-O-Cou (Abb.43b). **Wenn der Energietransfer also einen Einfluß hat, so erfolgt er mindestens so schnell wie der Anstieg des Coumarinsignals nach Direktanregung!**

Wie gezeigt wurde, ist der Energietransfer zu schnell, um ihn in der Dynamik des Cou\*-Signals nachzuweisen. Er muß jedoch, wenn er stattfindet, wesentlichen Einfluß auf die Intensität dieses Signals haben.

Wie früher beschrieben (Kap.4.4) ist der Signallhub bei der Transienten Absorption von vielen Faktoren abhängig, vor allem von der Justage der Apparatur und der Qualität der Laserpulse, beides kann sich zwischen zwei Meßtagen etwas ändern. Um dennoch die Intensitäten der Cou\*-Banden im E-Isomer und im E/C-Gemisch einander gegenüberstellen zu können, wurde zunächst noch einmal eine kurze Messung im E-Isomer durchgeführt (also mit Halogenlampe und GG495-Filter). Sofort danach wurde die Halogenlampe aus- und die Quecksilberlampe mit UG11-Filter eingeschaltet, um die Probe ins photostationäre Gleichgewicht zu schalten. Sobald dieses erreicht war, wurde eine weitere Messung gestartet, wobei sonst kein anderer Messparameter geändert wurde. Das Lasersystem war zu diesem Zeitpunkt schon seit mehreren Stunden im Betrieb und die Messungen folgten etwa zehn Minuten aufeinander, so daß eine Änderung der Messbedingungen weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Da jeweils nur eine Messung durchgeführt wurde, um ein Driften der Meßbedingungen zu vermeiden, und daher nicht über mehrere Spektren gemittelt werden konnte, ist das Signal-Rausch-Verhältnis des A\*-Signals zu schlecht, um einen sinnvollen Vergleich an dieser Stelle vorzunehmen (Abb.44a). Die beiden Zeitverläufe der Cou\*-Bande (Abb. 44b) zeigen jedoch bei identischer Anstiegsdynamik einen deutlichen Unterschied in der Amplitude: Im reinen E-Isomer tragen also offensichtlich wesentlich mehr Moleküle zum Cou\*-Signal bei, als im E/C-Gemisch.



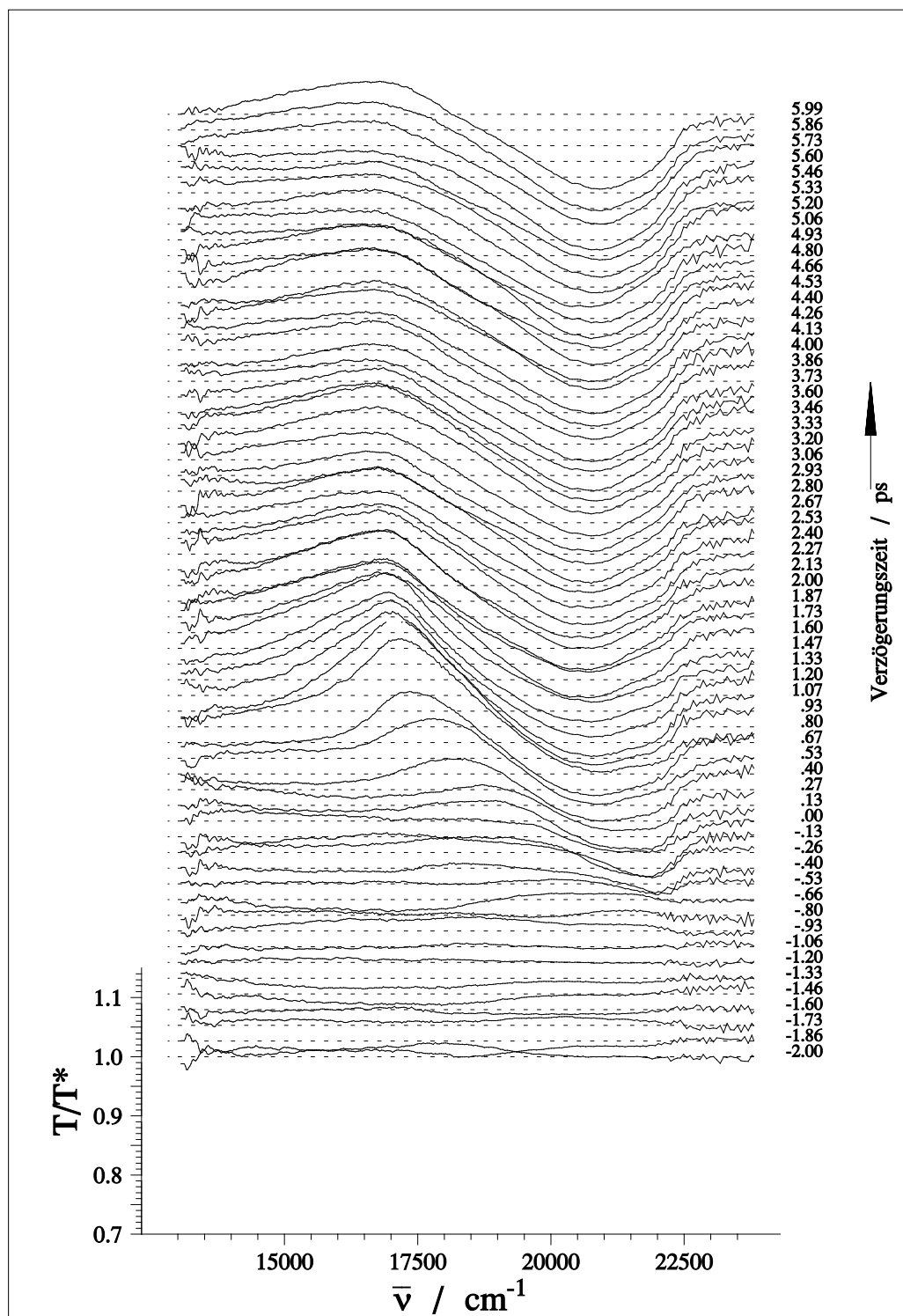
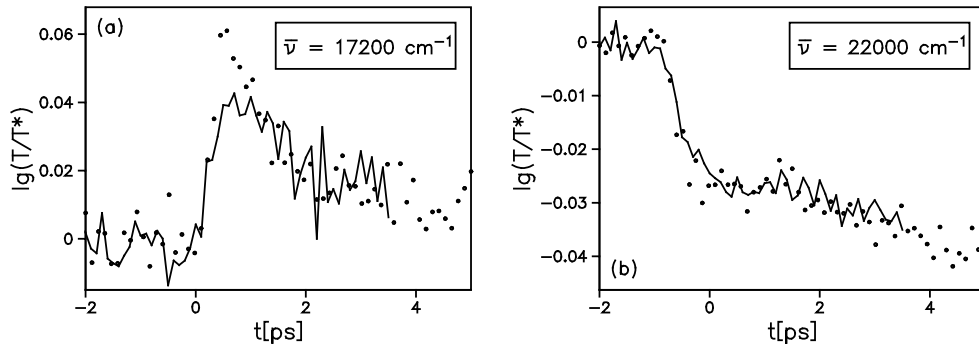
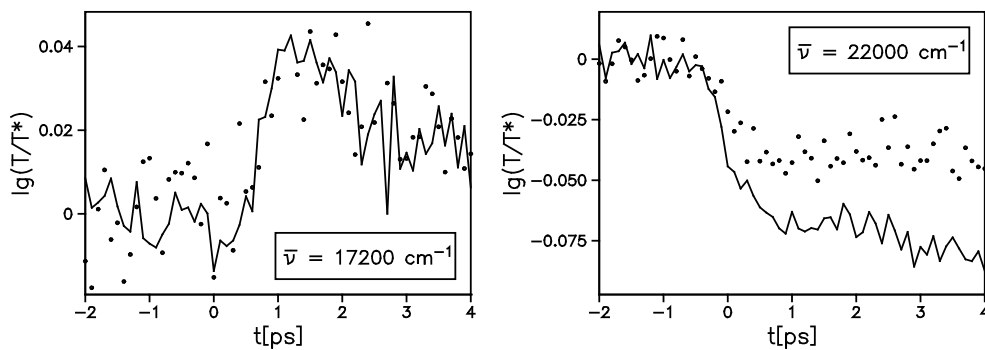


Abbildung 42: Transiente Absorption von 9A-T-iFm<sub>E/C</sub>-Cou in PMMA mit Anregung bei 25800 $\text{cm}^{-1}$



**Abbildung 43:** Zeitentwicklung der Transienten Absorption von 9A-T-iFm<sub>E/C</sub>-Cou:  
 (a) A\*-artiges Signal (Punkte) überlagert von einer (T-iF<sub>C</sub>)\*-Bande mit Referenz: 9A-T-iFm<sub>E</sub>-Cou (Linie)  
 (b) Cou\*-artiges Signal (Punkte) mit Referenz: 9A-T-iFm<sub>E</sub>-Cou (skaliert)



**Abbildung 44:** Vergleich des Zeitverlaufs der Signale des 9A-T-iFm<sub>E</sub>-Cou (durchgezogene Linie) und des 9A-T-iFm<sub>E/C</sub>-Cou (Punkte) unter identischen Messbedingungen

## 4.6 Messungen an F-Ad-F

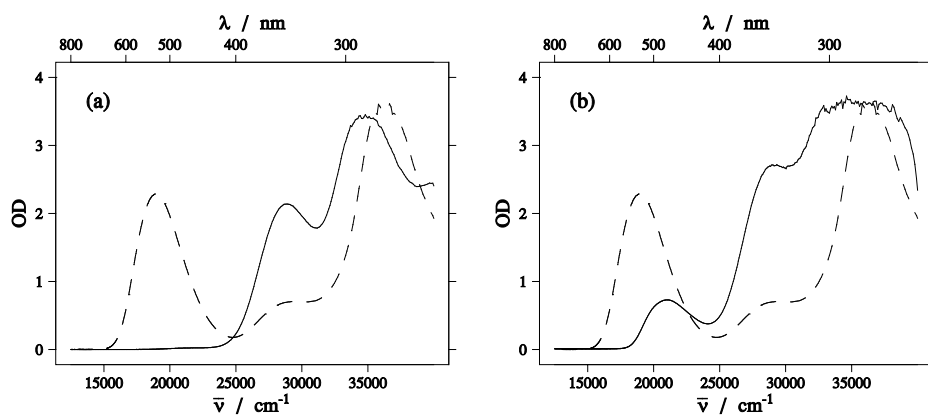
Die Ringschlußreaktion des F-Ad-F in PMMA wurde in [14] bereits untersucht. Seine hohe Ringöffnungsquantenausbeute von etwa 40% [5] machen es jedoch zu einem vielversprechenden Kandidaten, auch die Ringöffnung eines Fulgids in transienter Absorption zu verfolgen, was bisher nicht gelungen ist. Die Erweiterung unserer Apparatur mit einem OPA erlaubt inzwischen auch Anregung mit grünen Lichtpulsen, wodurch eine selektive Anregung der geschlossenen Moleküle möglich wird.

### 4.6.1 Stationäre Absorptionsspektren

Abbildung 45a zeigt die stationären Absorptionsspektren von F-Ad-F im E-Isomer bzw. im photostationären Gleichgewicht. Von allen in dieser Arbeit untersuchten Fulgiden erwies sich dieses Molekül als das photochemisch instabilste. Während das E-Isomer farblos und das geschlossene Molekül wegen seiner Absorptionsbande bei  $18900\text{cm}^{-1}$  weinrot ist, nahmen alle Proben nach einiger Zeit eine gelborangene Färbung an und verloren ihre photochromen Eigenschaften. Das Absorptionsspektrum einer solchen Probe in Abb.45b zeigt, daß eine neue Bande bei  $21000\text{cm}^{-1}$  entstanden ist. Der Prozeß konnte bei Lagerung der Proben unter Lichtabschluß nicht beobachtet werden und Versuche mit verschiedenen Filtern zeigten, daß er nur bei ultravioletter Bestrahlung mit Wellenlängen unter  $350\text{nm}$  stattfindet. In diesem Bereich genügt aber bereits der UV-Anteil einer Neonröhre (Laborbeleuchtung), um eine PMMA-Probe in wenigen Tagen vollständig zu zerstören.

Außerdem scheint Sauerstoff an dem Vorgang beteiligt zu sein, denn in einem mit Argon gefluteten Glasgefäß erfolgte die Umwandlung etwas langsamer als bei der Referenzprobe in einem nicht abgedichteten aber sonst identischen Behälter.

Wie man sieht, ist es bei spektroskopischen Untersuchungen an dem vorliegenden Molekül äußerst wichtig, bei allen Meßergebnissen die Möglichkeit einer irreversiblen Veränderung der Probe zu überprüfen.



**Abbildung 45:** (a) Absorptionsspektren von F-Ad-F in PMMA im E-Isomer (—) und im photostationären Gleichgewicht (-----).

(b) Durch UV-Licht irreversibel veränderte Probe deutlich höherer Konzentration (—), wieder mit E/C-Gemisch (-----) als Referenz

### 4.6.2 Transiente Absorption

Wie eingangs erwähnt war Ziel dieser Experimente, die Ringöffnung zeitaufgelöst zu untersuchen. Um möglichst viele der Moleküle ins C-Isomer zu schalten, wurde die Probe während der Messungen mit einer Quecksilberlampe mit Bandfilter (Schott UG1) bestrahlt. Der Filter selektierte den Spektralbereich um 350nm, der die Probe nur sehr schwach schädigt, wie Vorversuche zeigten.

Die Anregung erfolgte mit  $19700\text{cm}^{-1}$ , also etwa im Maximum der C-Bande, um nur Moleküle im C-Isomer anzuregen. Damit kein Anregungslicht auf die Diodenzeile gelangt, wurde der Nachweisbereich auf  $14000$  bis  $19000\text{cm}^{-1}$  begrenzt und das durch die Probe transmittierte Anregungslicht mit einem Kantenfilter (Schott KV522) zusätzlich abgeschwächt.

Abb.46 zeigt die transiente Absorption. Man kann drei Signalbeiträge unterscheiden:

- Der Zeitnullpunkt wird durch stimulierte Raman-Emission bei  $16700\text{cm}^{-1}$  markiert.
- Oberhalb von  $17000\text{cm}^{-1}$  wird das Signal kleiner eins. Die energetische Lage und Form lassen darauf schließen, daß es sich hierbei um transientes Ausbleichen handelt, (Abb.47), zu späten Zeiten (70ps) gleicht es der stationären Absorption genau (Abb.48). Es klingt mit der Systemantwort an und geht innerhalb von etwa 1ps auf einen konstanten Wert zurück (Abb.49a). Auch nach 800ps konnte kein weiterer Rückgang festgestellt werden.
- Unterhalb von  $17000\text{cm}^{-1}$  steigt ein sehr kurzlebiges transientes Absorptionssignal an. Der extrem schwache Signalhub und die Überlagerung durch die stimulierte Ramanemission im Anstieg erlauben keinen eindeutigen Fit. Der Vergleich in Abb.49b zeigt jedoch, daß die Dynamik mit der kurzlebigen Komponente des Ausbleichens im Hochenergetischen übereinstimmt. Wie man in Abb.47 erkennen kann, überlappen sich beide Signale spektral, so daß man von dem schwächeren nur die niederenergetische Flanke sieht.

Ein störender Einfluß der eingangs beschriebenen Instabilität der Moleküle bei den dargestellten Messungen ist sehr unwahrscheinlich. Das Reaktionsprodukt absorbiert erst oberhalb des hier betrachteten Spektralbereichs und wird nicht angeregt. Würde ein wesentlicher Teil der angeregten Moleküle zerstört, so hätte sich das in den vielen Stunden, über die gemessen wurde, sicherlich im Signalhub gezeigt. Dies war jedoch nicht der Fall.

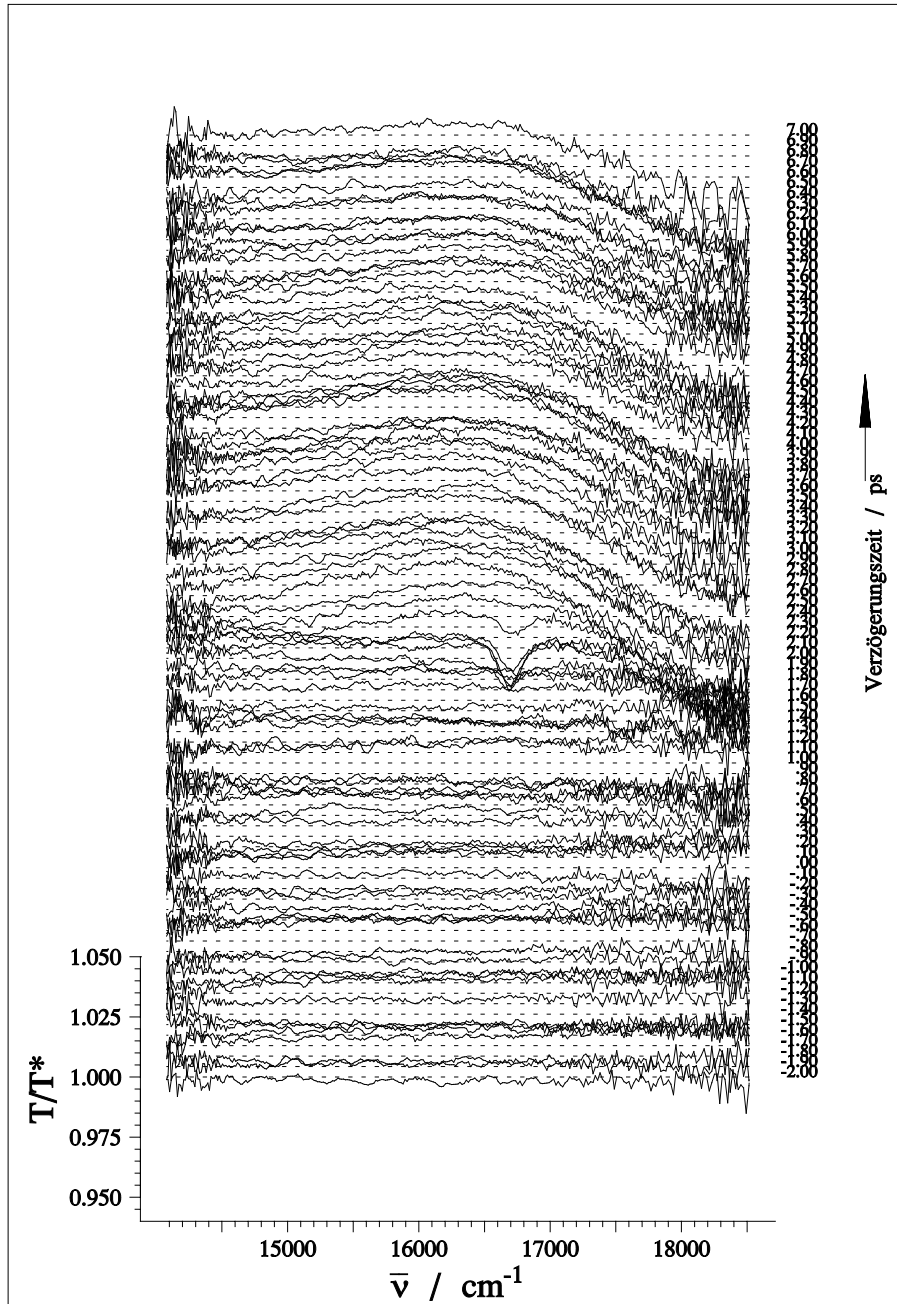
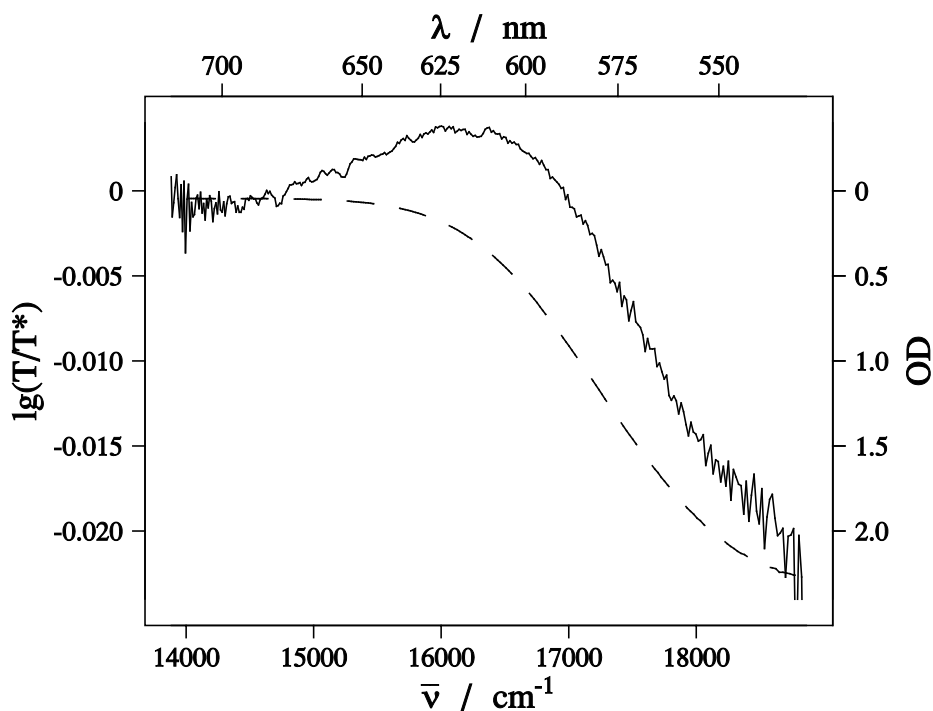
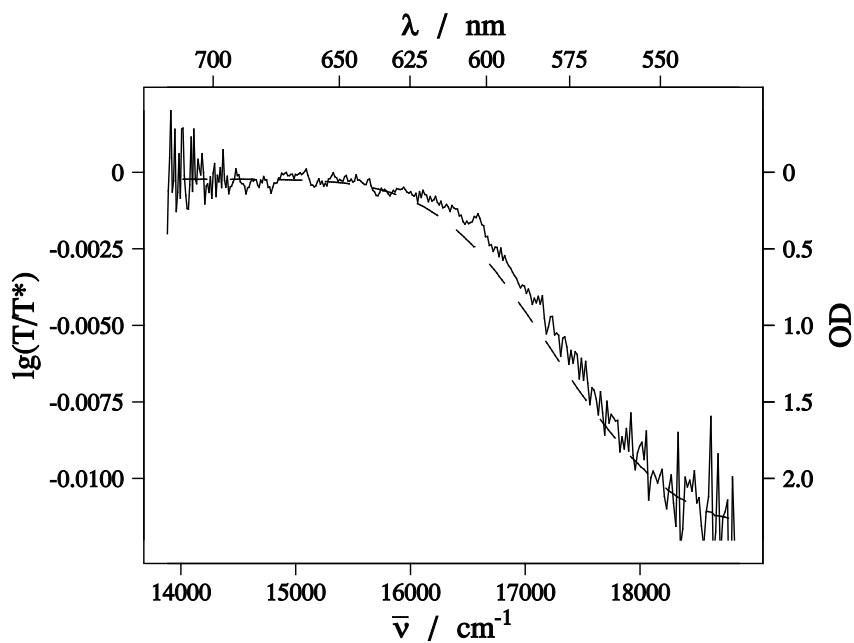


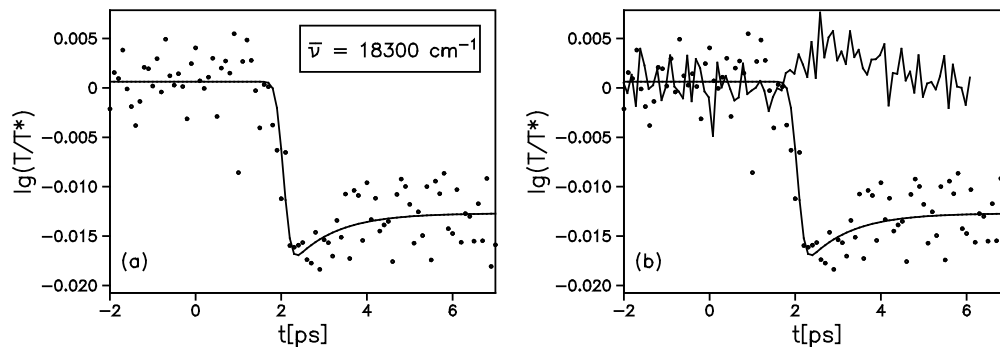
Abbildung 46: Transiente Absorption von F-Ad-FC in PMMA bei Anregung mit  $19700\text{cm}^{-1}$



**Abbildung 47:** Transiente Absorption von F-Ad-F in PMMA zu frühen Zeiten (1ps) mit stationärer Absorption des C-Isomers (-----) als Referenz



**Abbildung 48:** Transiente Absorption von F-Ad-F in PMMA zu späten Zeiten (70ps) mit geeignet skaliert stationärer Absorption des C-Isomers (-----) als Referenz



**Abbildung 49:** (a) Zeitverlauf des TA-Signals von F-Ad- $F_C$  in PMMA bei  $18300 \text{ cm}^{-1}$   
 (b) Vergleich der Zeitverläufe bei  $18300 \text{ cm}^{-1}$  (Punkte) und  $15500 \text{ cm}^{-1}$  (Linie), die Zeitverschiebung aufgrund des Chirpeffekts wurde korrigiert



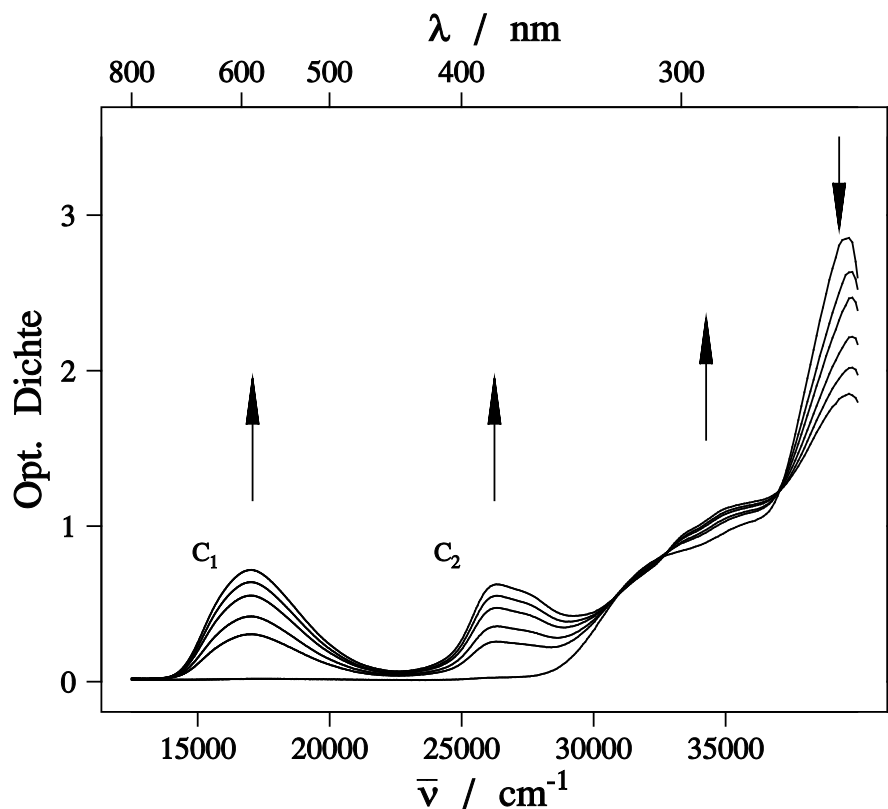
## 4.7 Messungen an S-TIPS<sub>2</sub>

Das mit zwei Triisopropylsilyl-Schutzgruppen substituierte Dithienylethen bildet farblose Kristalle im Gegensatz zu dem unsubstituierten Molekül, das als gelbliches Öl vorliegt. Wie in der Dissertation von J. Endtner [36] diskutiert ist S-TIPS<sub>2</sub> damit bei der Synthese und bei physikalischen Untersuchungen leichter zu handhaben und stabiler als S.

### 4.7.1 Stationäre Absorptionsspektren

Zunächst wurde S<sub>E</sub>-TIPS<sub>2</sub> in PMMA mit UV-Licht (Quecksilberlampe) bestrahlt und jeweils nach einem Bestrahlungsintervall die Grundzustandsabsorption gemessen, um die Frage zu klären, ob die photochrome Eigenschaft des Moleküls im Polymer erhalten bleibt. Im Kristall ist dies nicht der Fall [36].

Die Reaktion ließ sich durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht rückgängig machen, irre-



**Abbildung 50:** Absorptionsspektren von S-TIPS<sub>2</sub> in PMMA im E-Isomer und nach 1,2,4,7 und 12 Minuten UV-Bestrahlung. Die Pfeile geben die zeitliche Entwicklung der einzelnen Banden bei der Verfärbungsreaktion an.

versible Veränderungen konnten nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in Abb.50

dargestellt.

Folgende Punkte sind festzuhalten:

- Das Molekül kann in Polymermatrix ins C-Isomer und zurück geschaltet werden.
- Die Grundzustandsabsorption ähnelt der des unsubstituierten Dithienylethen, die nur beim C-Isomer vorhandenen Banden  $C_1$  und  $C_2$  sind dabei um  $1300\text{cm}^{-1}$  bzw.  $1900\text{cm}^{-1}$  bathochrom verschoben.
- Das Molekül zeigte trotz längerer Bestrahlung mit dem ungefiltertem Licht einer Quecksilber-Eichlampe keine irreversiblen Veränderungen, ist also sehr stabil.

#### 4.7.2 Transiente Absorption

Gegen Ende der vorliegenden Arbeit wurden erste Messungen der Transienten Absorption an  $S_C$ -TIPS<sub>2</sub> in PMMA mit Anregung bei  $25800\text{cm}^{-1}$  durchgeführt. Obwohl die gesammelten Daten nicht ausreichen, die Dynamik der beobachteten Signale im Detail zu klären, konnte doch eindeutig eine Ringöffnungsreaktion mit deutlichem Signalhub detektiert werden.

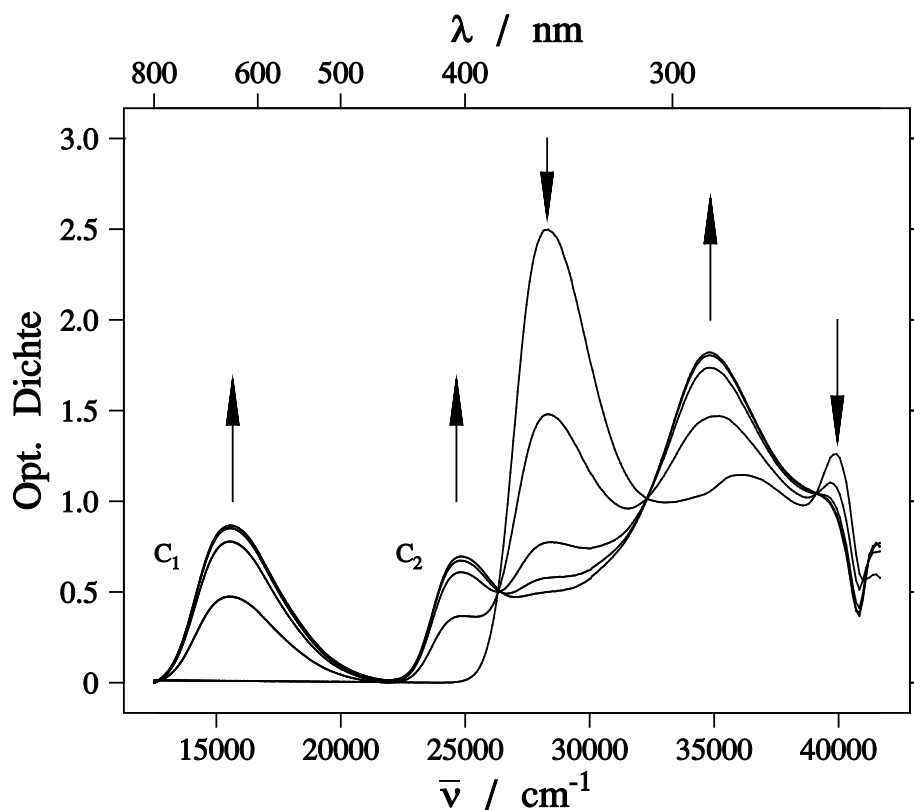
Das Molekül S-TIPS<sub>2</sub> ist also ein vielversprechender Kandidat für die zeitaufgelöste Messung der Ringöffnungsreaktion.

## 4.8 Messungen an S-4PyC

Als Teilsystem des 9A-CH<sub>2</sub>-S-4PyC wurde S-4PyC in PMMA in stationärer und transi-  
enter Absorption untersucht.

### 4.8.1 Stationäre Absorption

S<sub>E</sub>-4PyC wurde in PMMA schrittweise mit einer Quecksilber-Eichlampe eingefärbt und  
zwischen den Bestrahlungsintervallen das Absorptionsspektrum gemessen (Abb.51).

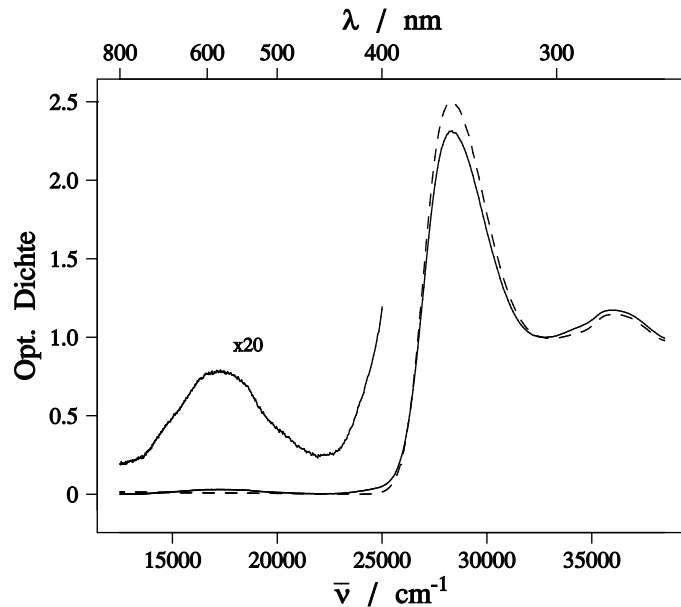


**Abbildung 51:** Absorptionsspektren von S-4PyC in PMMA im E-Isomer und nach 1,2,4,7 und 12 Minuten UV-Bestrahlung. Die Pfeile geben die zeitliche Entwicklung der einzelnen Banden bei der Verfärbungsreaktion an.

Das photostationäre Gleichgewicht wird in Abb.51 nicht ganz erreicht, längere Bestrahlung verschiebt die Konzentrationsverhältnisse noch etwas mehr in Richtung C-Isomer. Zwischen der Absorption des E- und des C-Isomers bei 28300 $\text{cm}^{-1}$  besteht ein hoher Kontrast, außerdem ist die Ringschlußeffizienz deutlich höher als die der Ringöffnung [13], so daß sich das Molekül fast vollständig ins C-Isomer schalten läßt (> 95%).

Wie man bei Vergleich von Abb.51 mit Abb.50 sieht, unterscheiden sich die Absorptionsspektren der beiden Moleküle deutlich voneinander. Das Spektrum des S-PyC ergibt sich

auch nicht durch Superposition der Spektren von S und PyC [13], die beiden Teilmoleküle sind also nicht vollständig elektronisch entkoppelt.



**Abbildung 52:** Absorptionsspektren einer  $S_E$ -4PyC-Probe (PMMA) vor (-----) und nach (——) intensiver Bestrahlung mit Licht einer Hg-Eichlampe und Zurückschalten ins E-Isomer.

Wie man in Abb.52 sieht, treten nach längerer Bestrahlung mit dem ungefilterten Licht der Quecksilberlampe irreversible Schäden an der Probe auf: Es entstehen neue Banden, die auffälligste bei  $17300\text{cm}^{-1}$ , während die bisher beobachteten Banden zurückgehen. Mit einem Filter (Schwarzglas Schott UG1), der nur zwischen 300 und 400nm transmittiert, zeigte die Probe hingegen auch nach vier Stunden Bestrahlung nur vernachlässigbare Schäden.

### 4.8.2 Transiente Absorption

#### S<sub>E</sub>-4PyC

Um das Molekül in der offenen Form zu untersuchen, wurde die Probe während der Messungen ständig mit dem Restlicht des Nd:YLF-Lasers ausgebleicht. Die Anregung erfolgte mit  $25800\text{cm}^{-1}$ .

In Abb.53 ist die Transiente Absorption im Bereich von 20ps vor bis 250ps nach Anregung dargestellt.

Die Signale zeigen in verschiedenen Zeitbereichen eine komplexe Dynamik, daher werden in Abb.54a noch einmal einzelne Spektren zu verschiedenen Zeiten miteinander verglichen.

Man kann drei Signalbeiträge unterscheiden:

- Von der niederenergetischen Grenze des Meßbereichs bis ca.  $20000\text{cm}^{-1}$  bildet sich mit der Systemantwort eine breite unstrukturierte transiente Absorptionsbande (Maximum bei ca.  $17500\text{cm}^{-1}$ ) aus (Abb.54a, 2ps). Es sei erwähnt, daß das Molekül in Lösung im Bereich von  $20000$  bis  $28000\text{cm}^{-1}$  emittiert [36], so daß das Signal dort eventuell von stimulierter Emission überlagert wird.
- Die eben genannte Bande entwickelt sich nach 15 bis 25ps zu einer wesentlich schmäleren mit Maximum bei  $16500\text{cm}^{-1}$  (Abb.54a, 30ps), die dann an ihrer hochenergetischen Flanke abnimmt und sich zu späten Zeiten (200 ps) als C<sub>1</sub>-Bande des Grundzustandsabsorptionsspektrums identifizieren läßt (Abb.54b).
- Deutlich verzögert entsteht mit einer Anstiegszeit von ungefähr 500ps eine weitere Bande bei  $22000\text{cm}^{-1}$  (Abb.54a, 200ps), die mit einer Lebensdauer von 2ns oder mehr zerfällt.

Im Anschluß an die Messungen wurde noch einmal ein stationäres Absorptionsspektrum aufgenommen, um zu überprüfen, ob irreversible Veränderungen an der Probe eingetreten sind. Dies war nicht der Fall.

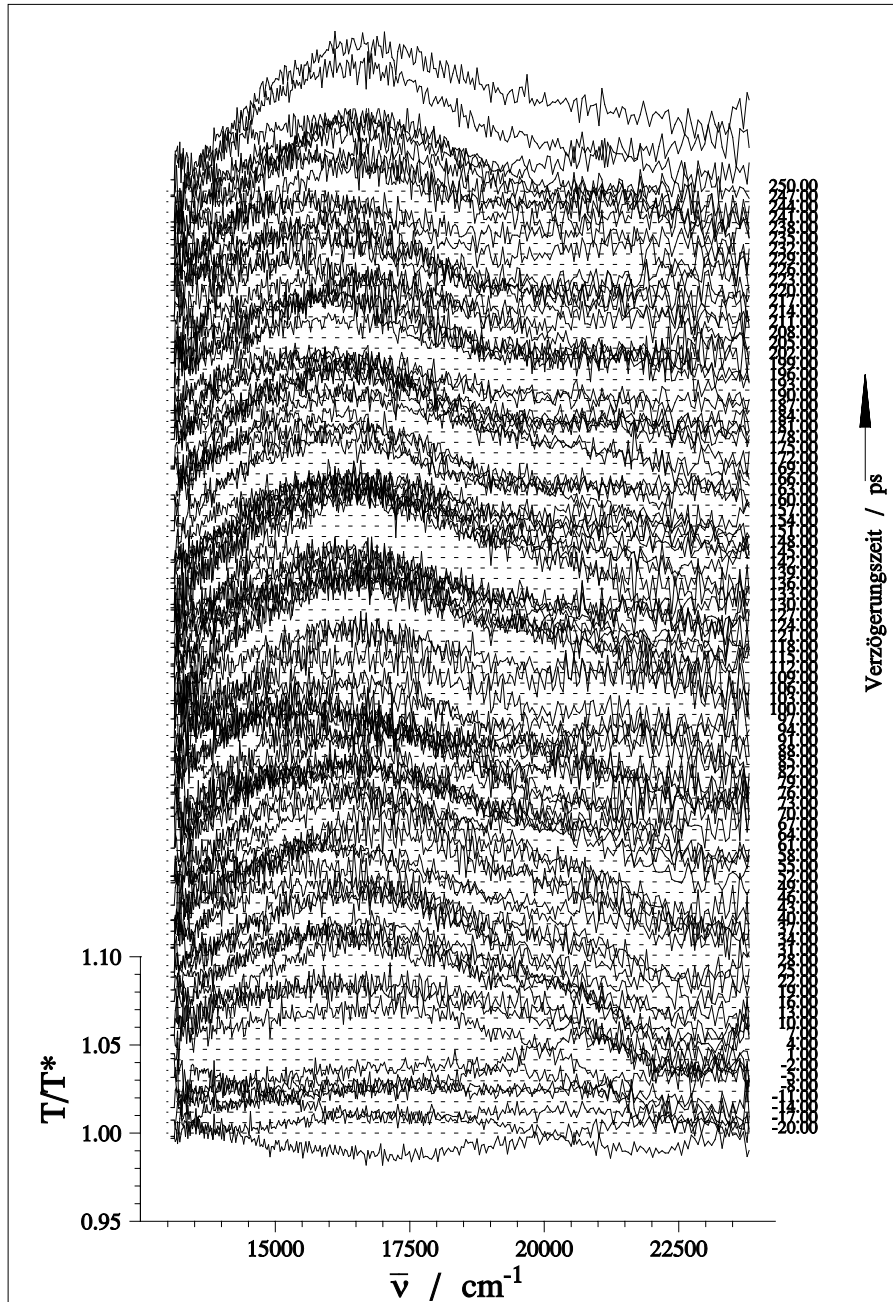
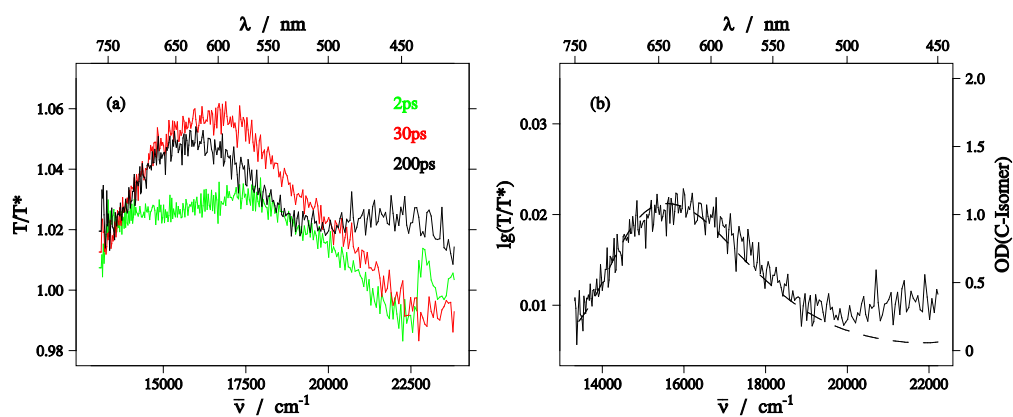


Abbildung 53: Transiente Absorption von  $S_E$ -4PyC in PMMA bei Anregung mit  $25800\text{cm}^{-1}$



**Abbildung 54:** (a) Transiente Absorption zu verschiedenen Zeiten und (b) Vergleich des Signals 200ps nach Anregung mit der Grundzustandsabsorption des C-Isomers (-----).

### S<sub>C</sub>-4PyC

Wie bereits bei der Untersuchung der stationären Absorptionsspektren erwähnt läßt sich S-4PyC fast vollständig ins C-Isomer schalten. Diese Tatsache und die geringe Absorption des E-Isomers bei  $25800\text{cm}^{-1}$  erlauben eine weitgehend selektive Anregung des C-Isomers bei dieser Wellenzahl. Die Probe wurde während der Messungen ständig mit der Quecksilber-Eichlampe bestrahlt, deren Licht durch ein Schwarzglas (Schott UG1, Transmission 300-400nm) gefiltert wurde.

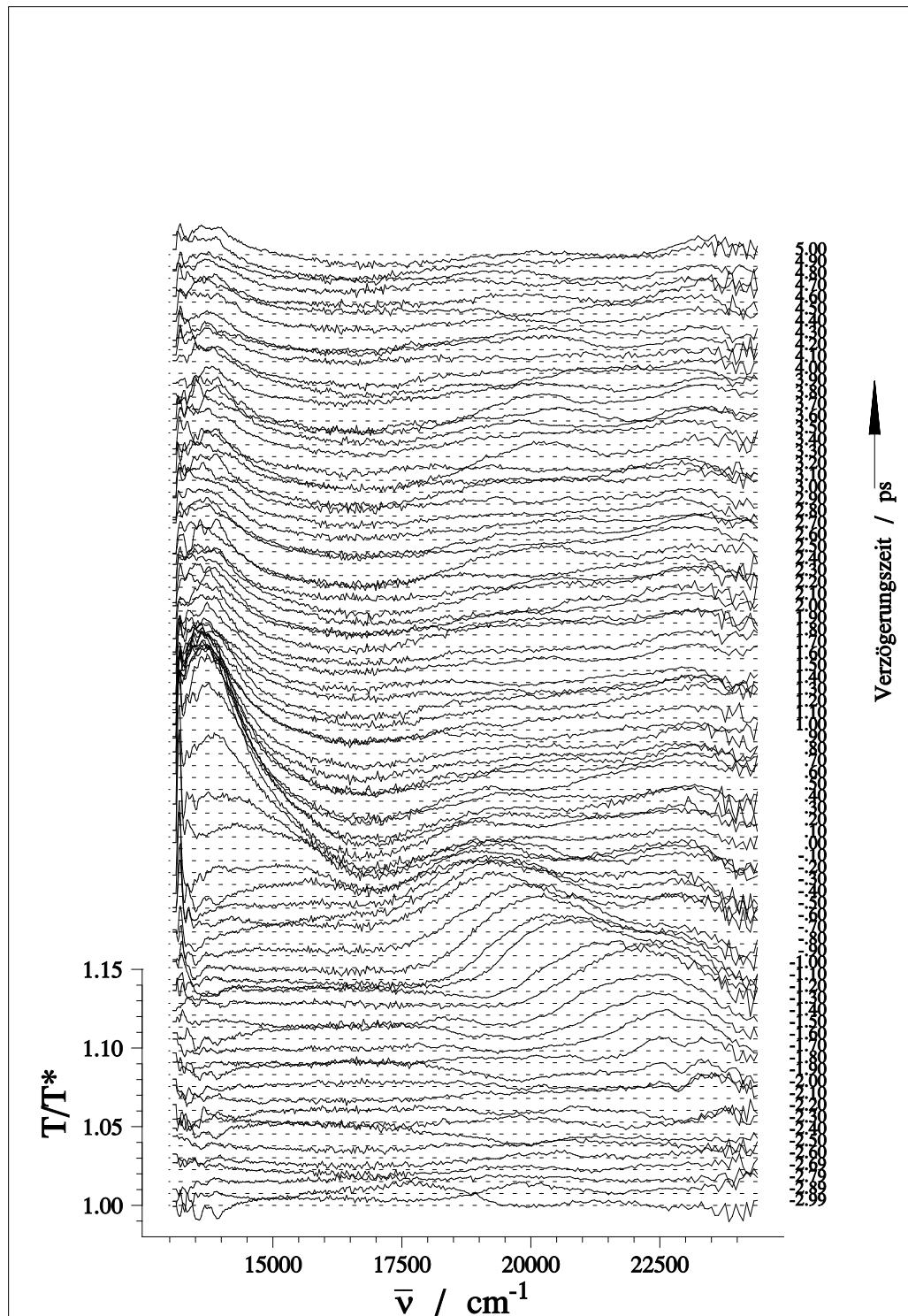
Abb.55 zeigt die transienten Absorptionsspektren des Moleküls. Im Gegensatz zum E-Isomer (Abb.53) sind alle beobachteten Prozesse nach einigen Picosekunden abgeschlossen.

Man kann vier Signalbeiträge unterscheiden:

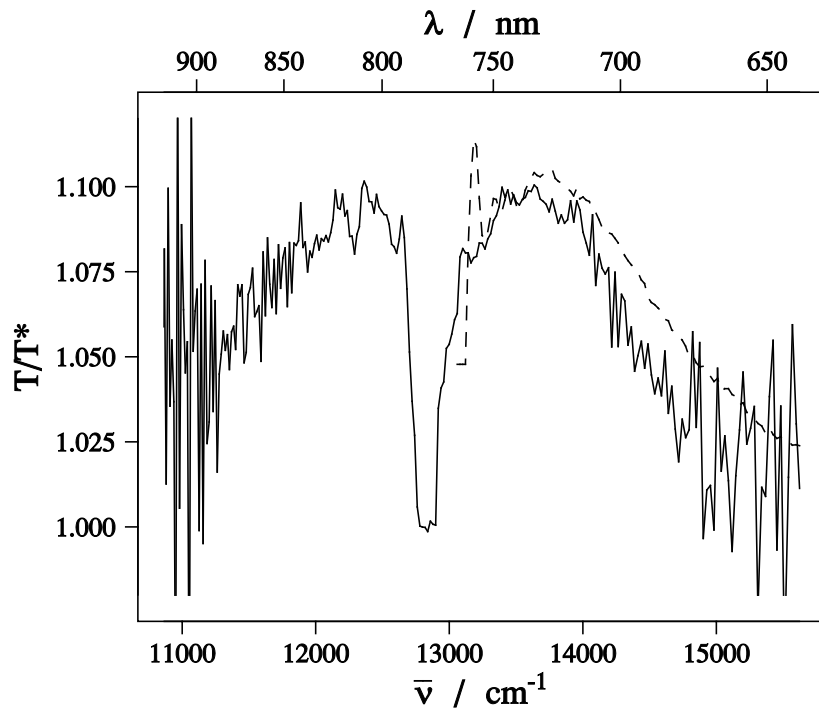
- Am niederenergetischen Rand des Meßbereichs steigt eine Bande mit der Systemantwort instantan an. Der Meßbereich endet dort, weil bei  $12900\text{cm}^{-1}$  die im Weißlichtkontinuum enthaltene Grundwellenlänge der Apparatur liegt, die um Größenordnungen intensiver als das Licht der übrigen Spektralbereiche ist und deshalb nicht auf die Diodenzeile gelangen darf. Um zu klären, ob man tatsächlich das Maximum der Bande oder nur ihre Flanke sieht, wurde eine weitere Messung durchgeführt, bei der der Abfragepuls mit dem Grauverlaufsfiler auf ein Minimum abgeschwächt wurde. Abb.56 zeigt, daß das Maximum tatsächlich bei  $13500\text{cm}^{-1}$  liegt. Das Signal zerfällt biexponentiell, wobei in Abb.57a eine Modellanpassung mit den Zerfallskonstanten 0,5ps und 5,7ps dargestellt ist.
- Bei  $17000\text{cm}^{-1}$  wird das Signal kleiner eins, es handelt sich dabei wohl um transientes Ausbleichen der C<sub>1</sub>-Grundzustandsabsorptionsbande (Zeitschnitt in Abb.57b). Das Signal geht nach einigen Picosekunden auf das Niveau der Baseline zurück, es werden also keine permanenten Ringöffnungen beobachtet. Aufgrund der geringen Ringöffnungsquantenausbeute [13] wurde dies auch nicht erwartet.
- Bei etwa  $19000\text{cm}^{-1}$  tritt ein weiteres Transientes Absorptionssignal auf, das ebenfalls instantan ansteigt und biexponentiell zerfällt, in Abb.57c wurden die beiden Zerfallszeiten 0,4ps und 5,7ps angefitet.
- Ein drittes Absorptionssignal zeigt sich schließlich bei  $23000\text{cm}^{-1}$ . Auch dieses steigt mit der Systemantwort an, zerfällt jedoch monoexponentiell mit 4,8ps (Abb.57d).

Das im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmende Zeitverhalten weist darauf hin, daß es sich bei den Signalen bei  $13500\text{cm}^{-1}$  und  $19000\text{cm}^{-1}$  um Absorption aus dem

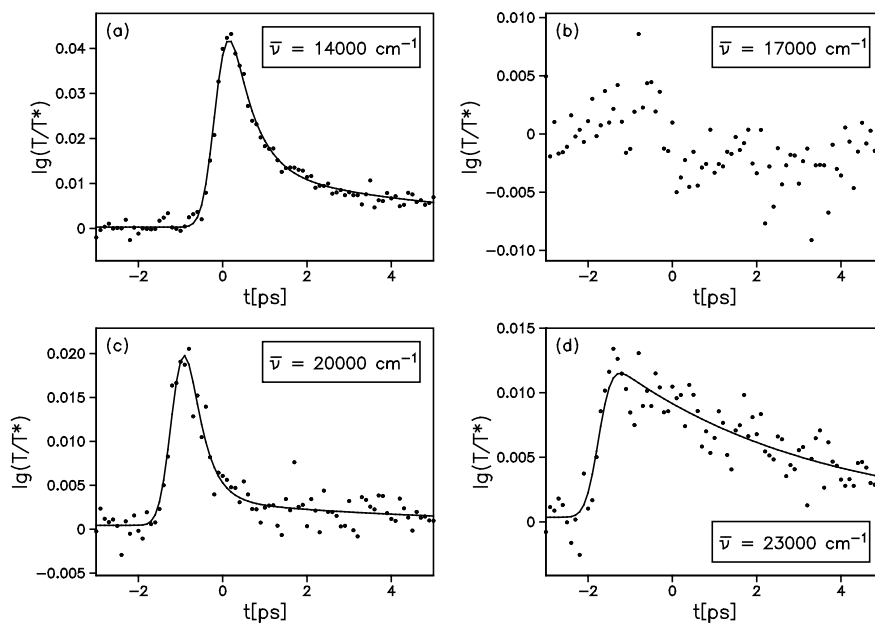




**Abbildung 55:** Transiente Absorption von  $S_C$ -4PyC in PMMA mit Anregung bei  $25800\text{cm}^{-1}$ . Die einzelnen Signale setzen gleichzeitig und instantan ein, man beachte den Chirpeffekt!



**Abbildung 56:** Niederenergetisches Transientes Absorptionssignal nach 1ps (—), der Dip bei  $12900\text{cm}^{-1}$  ist ein Artefakt, das durch die Grundwellenlänge der Apparatur verursacht wird (siehe Text). Als Referenz Signal der weiter oben dargestellten Messung nach 1ps (-----)



**Abbildung 57:** Zeitentwicklung der Transienten Absorption von  $S_C$ -4PyC in PMMA bei verschiedenen Wellenzahlen

gleichen Anregungszustand handelt.

Das sicherlich erhebliche Ausbleichen der C-Bande wird zumindest teilweise durch die transienten Absorptionssignale kompensiert, so daß eine Messung der Ringöffnungseffizienz durch Beobachten des Zeitverlaufs dieses Ausbleichens leider prinzipiell nicht möglich ist.

Die Spektren ähneln denen in Lösung [43], die Transiente Absorptionsbande bei  $13500\text{cm}^{-1}$  liegt jedoch in PMMA um ca.  $500\text{cm}^{-1}$  höherenergetischer. Das Zeitverhalten folgt in Lösung ebenfalls einem biexponentiellen Verlauf, allerdings wurden dort die Zerfallskonstanten 0,5ps und 19ps ermittelt.

Der biexponentielle Zerfall der beiden transienten Absorptionssignale findet sich auch in der Literatur bezüglich Messungen an dem symmetrisch benzoyl-phenyl-ethenyl-substituierten S-Molekül [44].

## 4.9 Messungen an 9A-CH<sub>2</sub>-S-4PyC

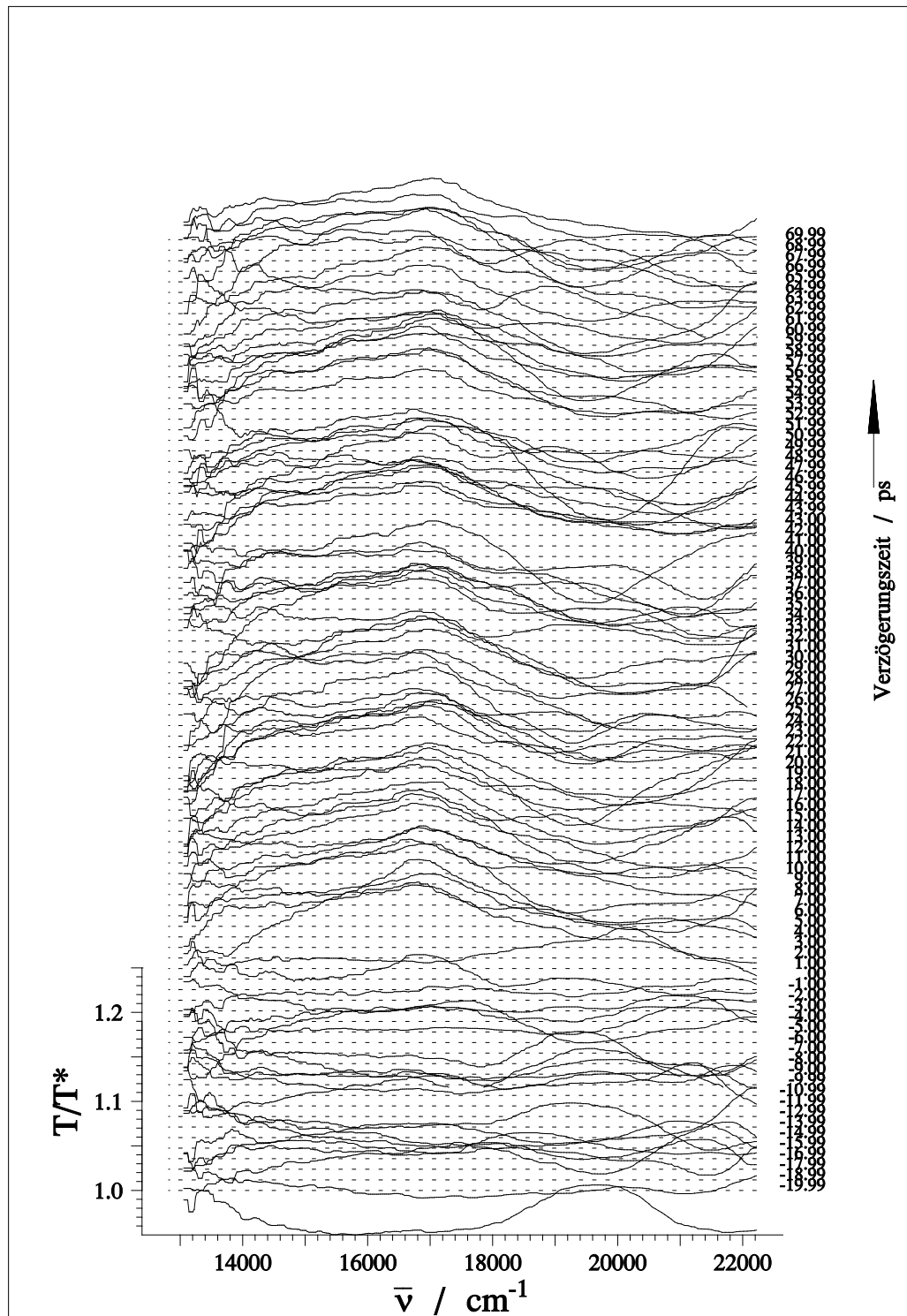
9A-CH<sub>2</sub>-S-4PyC zeigt in Lösung schaltbaren Ladungstransfer [13] (Kapitel 2). In der vorliegenden Arbeit sollte dieses Verhalten im Polymer verifiziert werden. Wann immer in diesem Unterkapitel Vergleiche mit Messungen in Lösung angestellt werden, so beziehen sich diese auf die in [13] publizierten Ergebnisse unserer Gruppe.

Zur Untersuchung von 9A-CH<sub>2</sub>-S<sub>E</sub>-4PyC in PMMA wurde die Probe während der Messungen mit dem Licht einer Halogenlampe mit Filter (Schott GG455) bestrahlt, die Anregung erfolgte bei 25800cm<sup>-1</sup>. Die Messung gestaltete sich als problematisch, wie das ungünstige Signal-Rausch-Verhältnis in Abb.58 zeigt.

Zwei wesentliche Informationen lassen sich aus den Spektren zweifelsfrei gewinnen:

- Man erkennt deutlich die A\*-Bande des angeregten Anthracen, die auch bei den Messungen in Lösung auftrat, dort jedoch mit einer Zerfallskonstanten von 1,7ps abklang. Hier im Polymer geht sie hingegen auch nach mehr als 100ps nicht zurück.
- In Lösung stieg zeitlich korrespondierend mit dem Zerfall des A\*-Signals die Absorptionsbande des Anthracenradikalkathions A<sup>+</sup> mit dem Hauptmaximum bei 14500cm<sup>-1</sup> an, die wegen ihrer charakteristischen vibronischen Struktur anhand von Literaturdaten [45] eindeutig zu identifizieren ist. Dieses Signal tritt in PMMA nicht auf.

**Es mußte also festgestellt werden, daß das E-Isomer in PMMA im Gegensatz zur flüssigen Lösung keine Ladungstrennung zeigt!**

Abbildung 58: Transiente Absorption von 9A-CH<sub>2</sub>-S-4PyC in PMMA

## 4.10 Messungen an 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von 9A-CH<sub>2</sub>-S-4PyC in PMMA, ein Molekül, das in Lösung schaltbaren Ladungstransfer zeigt [13]. Da dies im Polymer jedoch nicht der Fall war, wurde 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC im Polymer als Referenz gemessen. Dabei handelt es sich um das gleiche Donator-Akzeptor-System, allerdings nur durch einen CH<sub>2</sub>-Spacer verbunden, nicht durch das Schaltermolekül S.

### 4.10.1 Transiente Absorption von 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in Acetonitril

9A-CH<sub>2</sub>-4PyC wurde in der Dissertation von T.Hirsch [32] bereits in einer Vielzahl von Lösungsmitteln untersucht. Eine erneute Messung in Acetonitril erfolgte in der vorliegenden Arbeit nur zu Vergleichszwecken. Die Meßergebnisse der Transienten Absorption sind in Abb.59 dargestellt.

Wie in der Dissertation von T.Hirsch [32] diskutiert erkennt man zwei Signalbeiträge:

- Bei 17060cm<sup>-1</sup> klingt ein transientes Absorptionssignal mit der Systemantwort an und zerfällt mit 0,7ps (Abb.60a). Wie man bei einem Vergleich mit der transienten Absorption von Anthracen sieht, handelt es sich hierbei um Absorption des angeregten Donators, der Anthrylgruppe [32].
- Weiter steigt mit 0,7ps zeitverzögert ein strukturiertes transientes Absorptionssignal mit dem Hauptmaximum bei 14180cm<sup>-1</sup> an (Abb.60b), das sich sehr gut mit dem Radikalkationenspektrum von Anthracen (A<sup>+</sup>) mit seiner charakteristischen vibronischen Progression deckt [32].

Der mit dem Abfall der A\*-Bande zeitlich korrespondierende Anstieg des A<sup>+</sup>-Signals beweist, wie von T.Hirsch diskutiert, die Ladungstrennung im Molekül, wobei Hirsch etwas kürzere Zeiten angibt (Zerfall von A\* mit 490fs und Anstieg von A<sup>+</sup> mit 560fs). Seit seinen Messungen wurde die Anlage jedoch mehrfach optimiert, die experimentellen und Auswertemethoden verfeinert, so daß die hier dargestellten Ergebnisse (Ladungstransfer in (700±100)fs) wohl zuverlässiger sind.

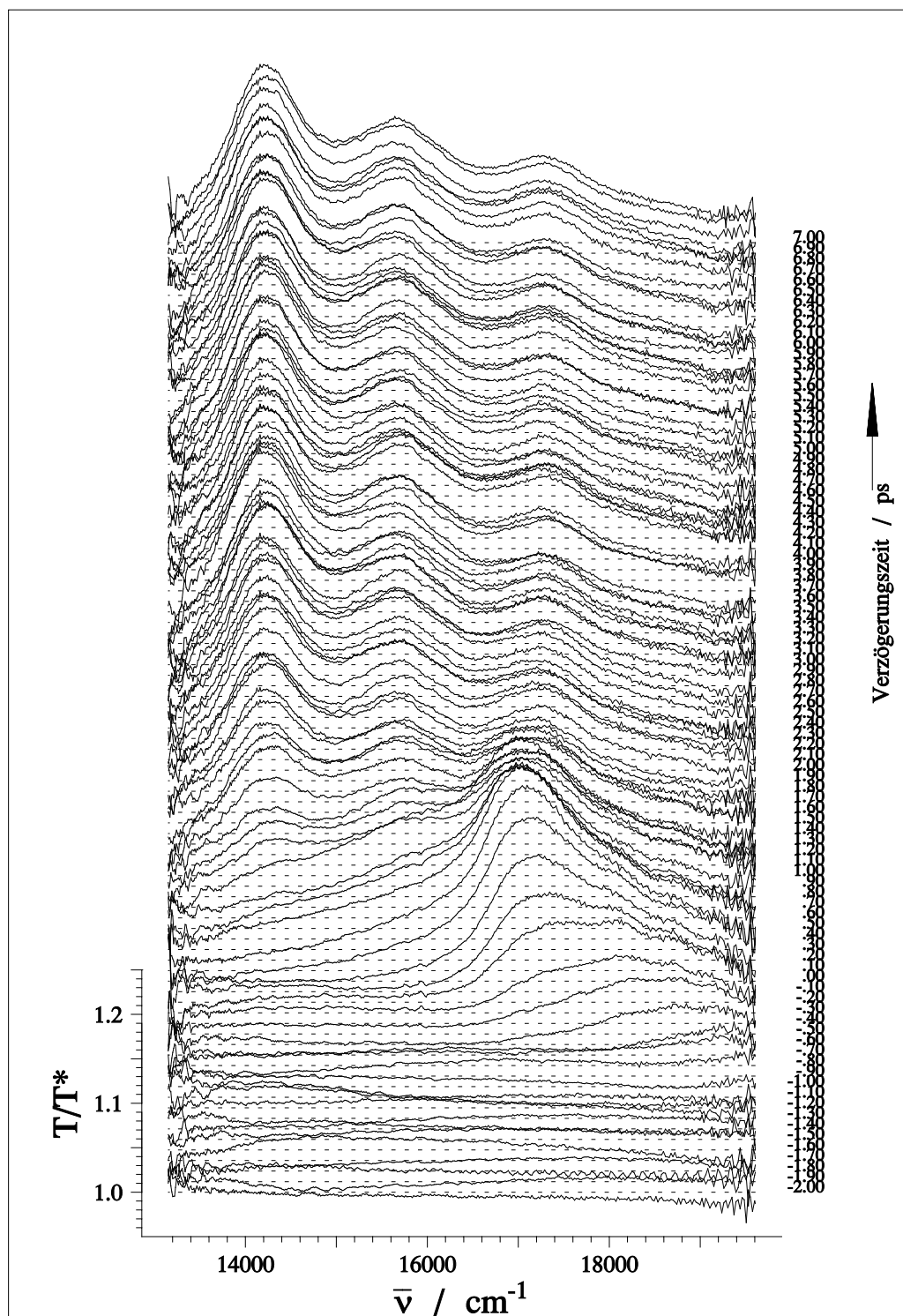
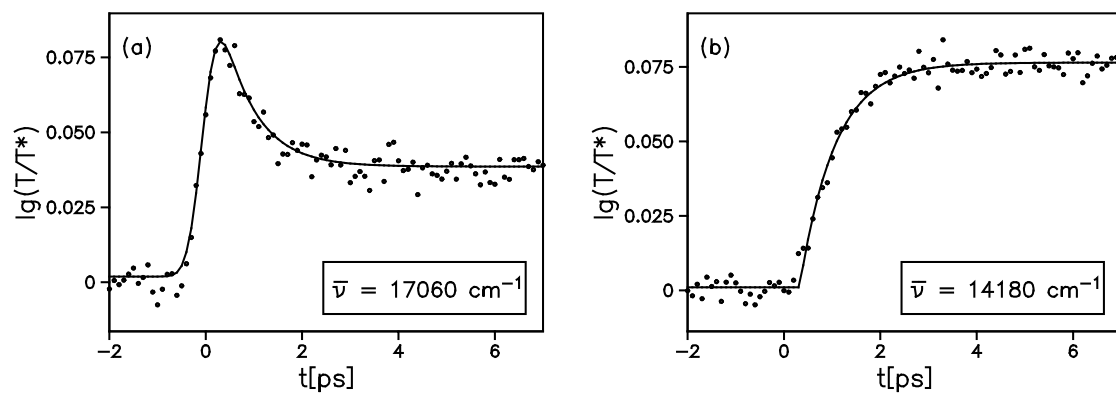


Abbildung 59: Transiente Absorption von 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in Acetonitril bei Anregung mit  $25800\text{cm}^{-1}$



**Abbildung 60:** Zeitverlauf der transienten Absorption von 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in Acetonitril im Maximum der A\* - (a) und der A<sup>+</sup>-Bande (b)



### 4.10.2 Transiente Absorption von 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC im Polymer

Nun sollte geklärt werden, ob der Ladungstransfer in dem besagten Molekül auch im Polymer funktioniert.

Zunächst wurde eine Probe mit 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in PMMA hergestellt und in transienter Absorption gemessen. Das Ergebnis zeigt Abb.61. Man beobachtet auch hier die A\*-Bande, die mit der Systemantwort ansteigt (Abb.63a), jedoch im kurzen Zeitbereich **nicht zerfällt**. Außerdem zeigt sich **kein A<sup>+</sup>**.

Nun wurde noch eine zweite Probe, diesmal 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in Polystyrol, hergestellt. die Transienten Absorptionsspektren sind in Abb.62 dargestellt. Hier zeigt sich das selbe Ergebnis wie in PMMA: Die deutlich zu erkennende A\*-Bande steigt mit der Systemantwort an und zerfällt nicht im kurzen Zeitbereich (Abb.63b), es ist kein A<sup>+</sup>-Signal zu sehen.

Offenbar findet also im Polymer keine Ladungstrennung statt. In Abb.64 ist die Transiente Absorption von 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in PS auf einer längeren Zeitskala dargestellt. Das oben als A\*-Bande bezeichnete Signal zerfällt mit einer Lebensdauer von 4.5ns (Abb.65a), die der Zerfallskonstanten des entsprechenden Signals von reinem Anthracen ähnelt. Es gibt also keinen zusätzlichen Relaxationskanal wie z.B. Ladungstrennung. Mit vergleichbarer Zeitkonstante klingt eine deutliche Bande bei 23500cm<sup>-1</sup> und eine Schulter bei ca. 20000cm<sup>-1</sup> an (Abb.65b). Hierbei handelt es sich um transiente Triplett-Triplett-Absorption aus dem per Intersystem-Crossing besetzten T<sub>1</sub>-Zustand [46]. Diese Bande zerfällt in dem experimentell zugänglichen Zeitbereich nicht mehr.

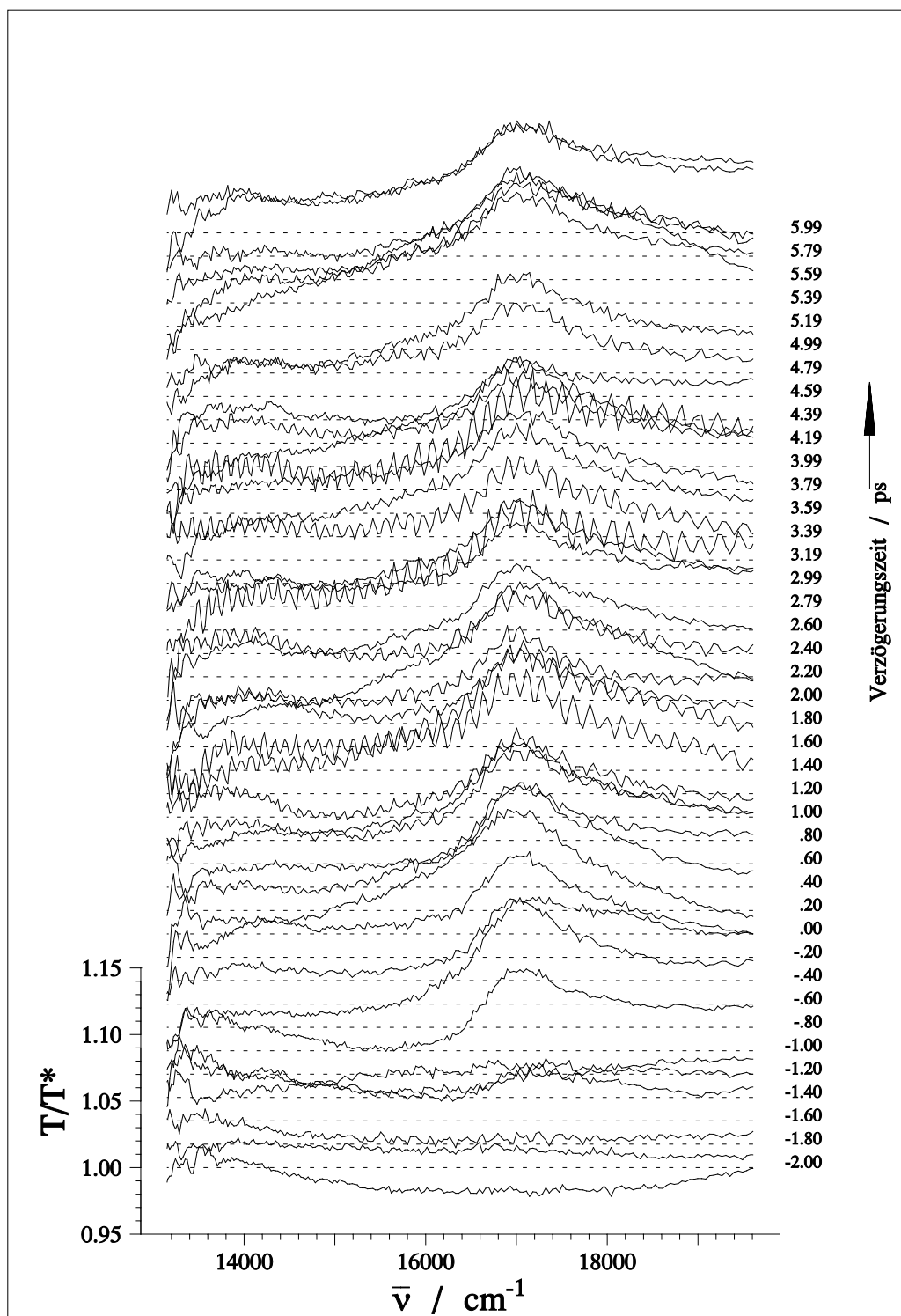


Abbildung 61: Transiente Absorption von 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in PMMA bei Anregung mit  $25800\text{cm}^{-1}$

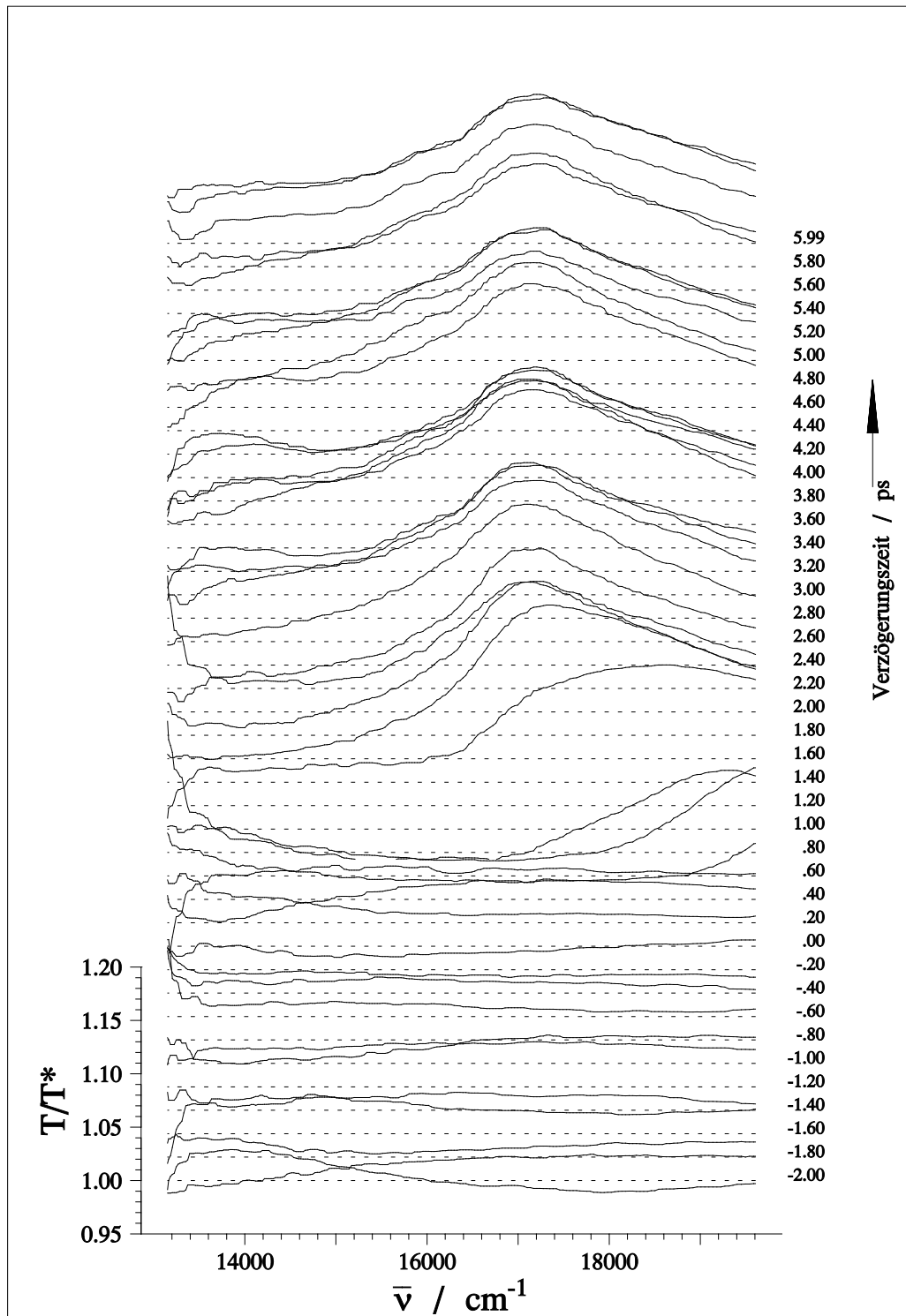
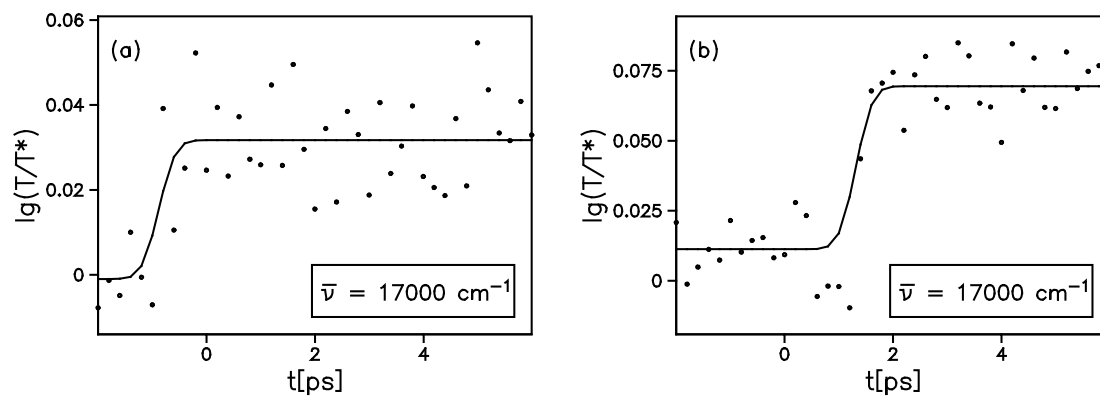


Abbildung 62: Transiente Absorption von 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in Polystyrol bei Anregung mit  $25800\text{cm}^{-1}$



**Abbildung 63:** Zeitverlauf der  $A^*$ -Bande im Kurzzeitbereich in PMMA (a) und in Polystyrol (b)

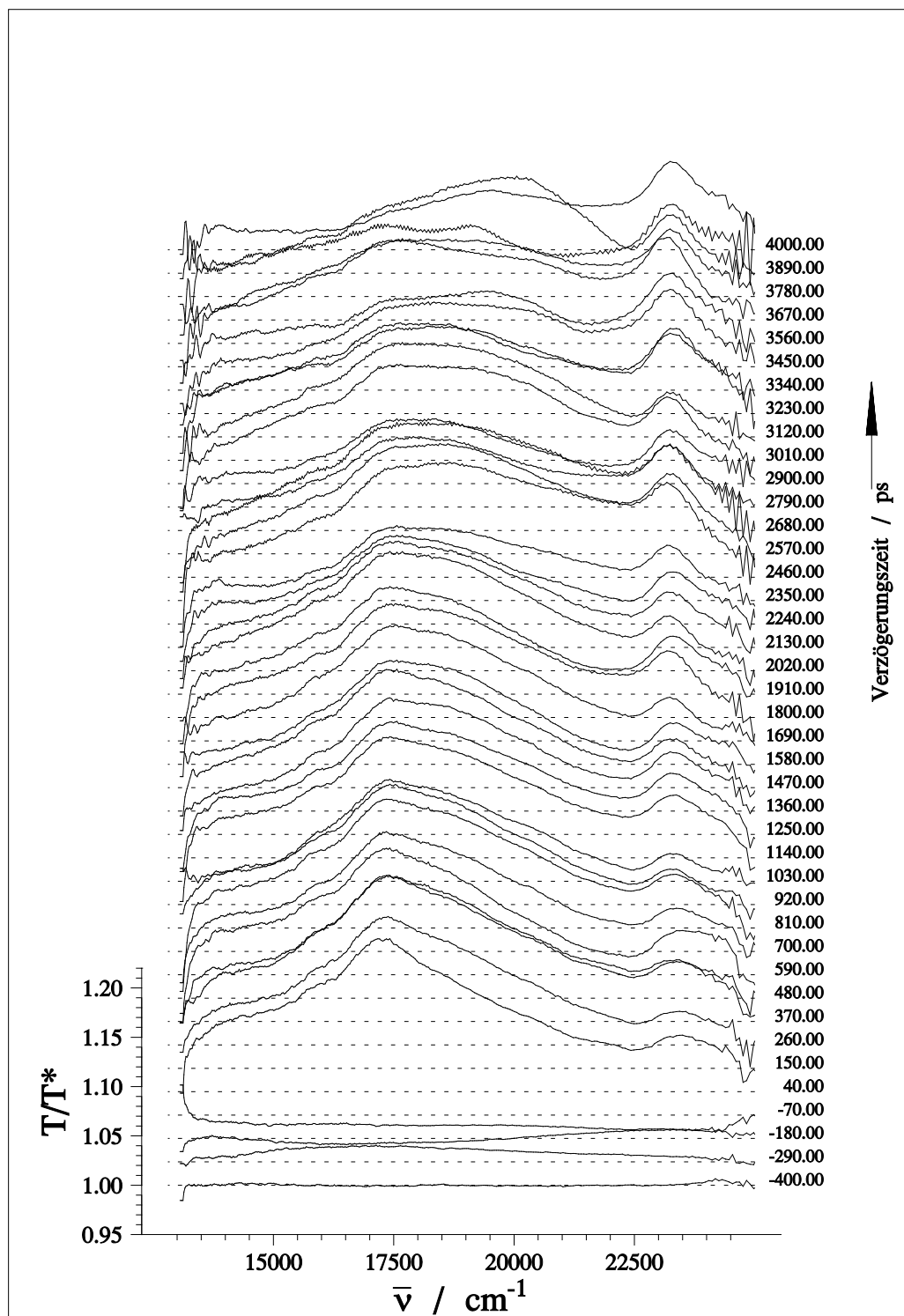
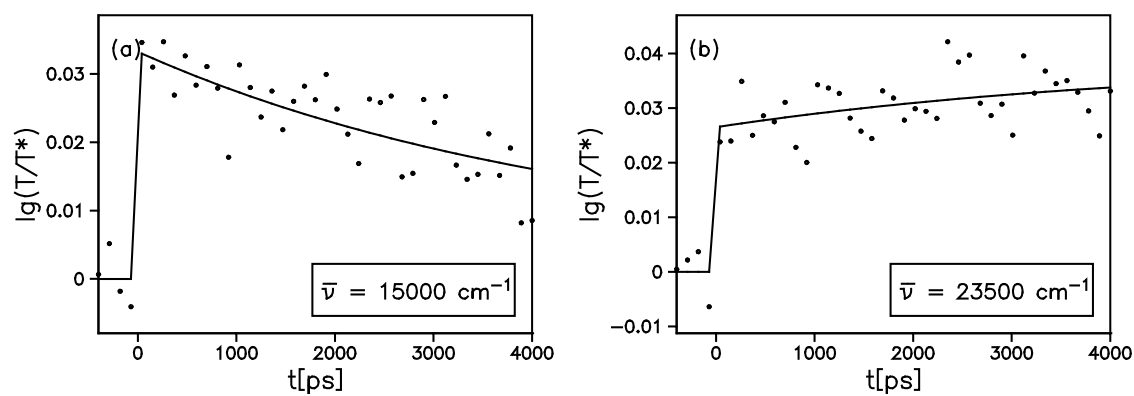


Abbildung 64: Langzeitbereich der Transienten Absorption von 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in Polystyrol



**Abbildung 65:** Abklingen des  $S_n \leftarrow S_1$ -Signals (a) und Anklingen des  $T_n \leftarrow T_1$ -Signals (b). Die Modellkurvenanpassung der Singulettabsorption erfolgt nicht im Maximum, weil dort auch Triplett-Triplett-Absorption stattfindet.

### 4.10.3 Transiente Absorption von 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC im angelösten Polymer

Wie gezeigt wurde, zeigt 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in Lösung Ladungstrennung, im Polymer jedoch nicht. Um ausschließen zu können, daß das Molekül beim Einbetten in die Polymermatrix chemisch verändert wurde, und um Hinweise auf einen möglichen Einfluß der sterischen Behinderung in fester Matrix zu erhalten, wurde die zuvor verwendete PMMA-Probe wieder in Dichlormethan aufgelöst, bis eine sirupartige Konsistenz erreicht war. Die Transiente Absorption ist in Abb.66 dargestellt. Das Spektrum ähnelt dem von 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in Dichlormethan [32]. Deutlich ist das A<sup>+</sup>-Signal bei 14000cm<sup>-1</sup> mit seiner vibronischen Progression zu erkennen. Die transiente Absorption aus dem S<sub>1</sub>-Zustand ist zwar kaum auszumachen, dies ist jedoch auch in polymerfreier Lösung so, hinzu kommt, daß sie in Dichlormethan wesentlich kurzlebiger ist [32].

**Zusammenfassend kann man also festhalten, daß das methylverbrückte Donator-Akzeptor-System 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in verschiedenen Lösungsmitteln Ladungstrennung zeigt, nicht jedoch in den Polymeren PMMA und Polystyrol.**

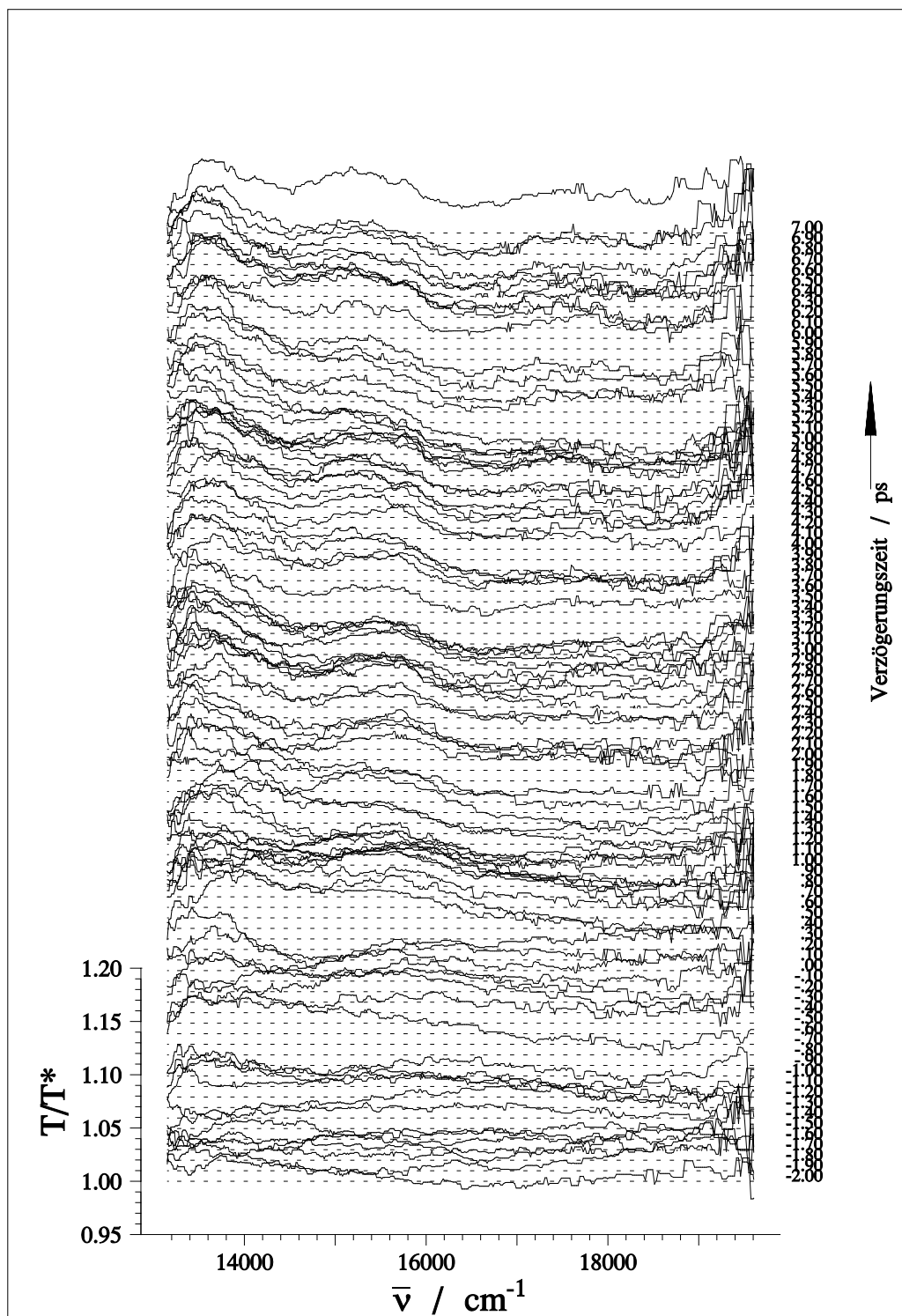


Abbildung 66: Transiente Absorption der wieder in Dichlormethan gelösten 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC -PMMA-Probe



## 5 Diskussion der Meßergebnisse

### 5.1 Die Ringöffnungsreaktion

Die Ringschlußreaktion verschiedener Fulgide wurde in früheren Arbeiten [5, 14, 47] in verschiedenen Lösungsmitteln sowie im Polymer zeitaufgelöst untersucht. Bisher gelang es jedoch noch nicht, die Ringöffnungsreaktion kurzzeitspektroskopisch zu verfolgen. Gründe dafür waren zu geringe Reaktionsquantenausbeuten und experimentelle Schwierigkeiten (ungünstige Lage der Anregungswellenlänge, zu geringe Anregungsintensität und Nachweisempfindlichkeit).

Für einen erneuten Versuch wurde in der vorliegenden Arbeit das Molekül F-Ad-F gewählt. Es besitzt wegen der Adamantylidengruppe eine hohe Ringöffnungseffizienz (ca. 40%), während  $\Phi_{EC}$  wegen der fehlenden Isopropylgruppe im Vergleich zu den anderen untersuchten Substanzen eher gering ist (10%) [5].

Ein weiterer Vorteil war, daß die durch einen OPA erweiterte Apparatur mittlerweile selektive Anregung des C-Isomers mit sichtbarem Licht erlaubt.

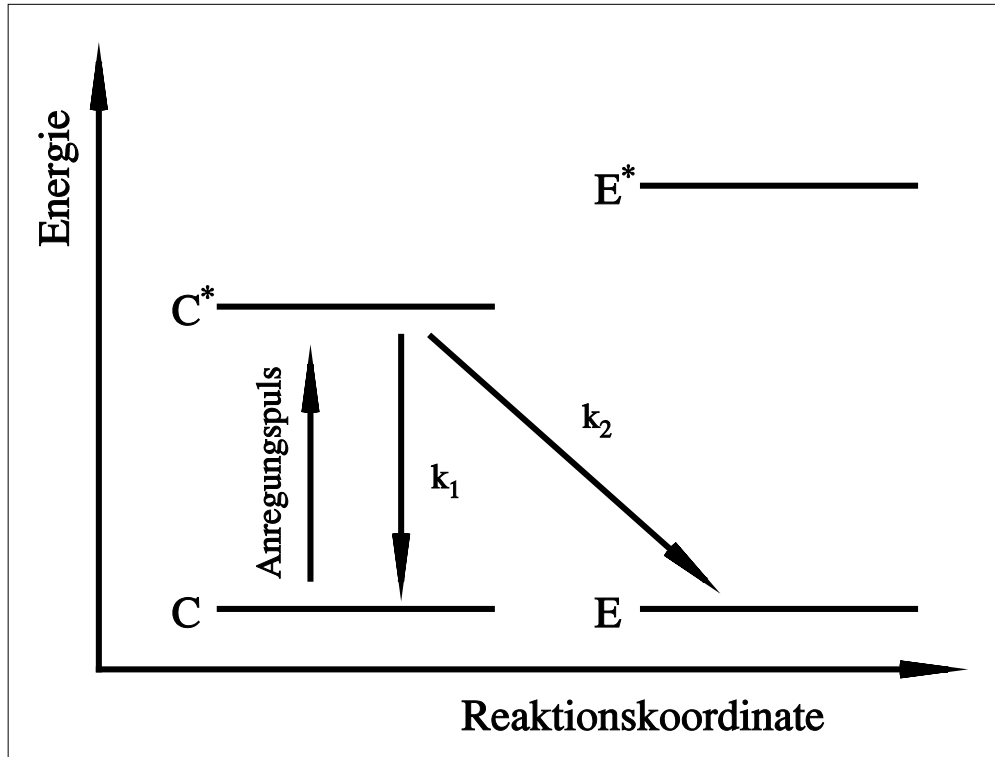
Wie in Kap.4.6 dargestellt konnte der Ringöffnungsprozeß in transienter Absorption tatsächlich beobachtet werden. Die dort aufgeführten Signalbeiträge werden nach folgendem Modell interpretiert (Abb.67):

Das C-Isomer wird selektiv in den elektronischen Anregungszustand  $C^*$  angeregt. Dies hat für das Transiente Absorptionsspektrum zwei Konsequenzen:

1. Die angeregten Moleküle absorbieren Photonen aus dem Abfragepuls, um in noch höhere Niveaus überzugehen.  $T/T^*$  wird größer eins, was unterhalb von  $17000\text{cm}^{-1}$  klar zu erkennen ist (**Transiente Absorption**).
2. Die angeregten Moleküle zeigen nun keine Grundzustandsabsorption mehr, die Transmission oberhalb von  $17000\text{cm}^{-1}$  steigt also und  $T/T^*$  wird kleiner eins (**Transientes Ausbleichen**).

In dem in Abb.67 skizzierten Modell wird nun von zwei möglichen Relaxationskanälen ausgegangen: Relaxation in den Grundzustand des C-Isomers mit der Übergangsrate  $k_1$  (keine Ringöffnung) und Relaxation in den Grundzustand des E-Isomers mit der Übergangsrate  $k_2$  (Ringöffnung). Der niedrigste Anregungszustand des E-Isomers  $E^*$  ist aus energetischen Gründen nicht erreichbar.

Da einige der Moleküle ins E-Isomer schalten, geht das hochenergetische Ausbleichsignal auch nach beliebig langer Zeit nicht mehr auf das Niveau der Baseline zurück, die



**Abbildung 67:** Schematische Darstellung der Prozesse, die für die Dynamik der transienten Absorption von F-Ad-F in PMMA verantwortlich sind.

Grundzustandsabsorption wurde an dieser Stelle permanent verändert. Dieser Beitrag ist naturgemäß spektral identisch mit dem kurzlebigen transienten Ausbleichen, beide werden verursacht durch fehlende Moleküle im Zustand C. Eine Trennung kann nur über den Zeitverlauf erfolgen.

Zum Anpassen von Modellfunktionen werden die Daten logarithmiert, damit die Signale linear von den Besetzungszahlen abhängen (Kap.3.4). Alle Besetzungszahlen sind auf das Nachweisvolumen der Probe bezogen, und es werden nur Besetzungszahländerungen betrachtet, vor dem Anregungspuls seien also alle  $n_i=0$ .

Für  $n_{C^*}$ , die Zahl der Moleküle im Zustand  $C^*$  zum Zeitpunkt  $t$  nach Anregung gilt

$$\frac{d}{dt}n_{C^*}(t) = -(k_1 + k_2)n_{C^*}(t) \implies n_{C^*}(t) = n_{C^*}^0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (9)$$

bei ursprünglich  $n_{C^*}^0$  angeregten Molekülen. Für die Besetzungszahl  $n_C$  der C-Moleküle im Grundzustand gilt mit der Anfangsbedingung  $n_C(0) = -n_{C^*}^0$

$$\frac{d}{dt}n_C(t) = k_1 n_{C^*}(t) \implies n_C(t) = -n_{C^*}^0 \left(1 - \frac{k_1}{k_1 + k_2}\right) - \frac{k_1}{k_1 + k_2} n_{C^*}^0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (10)$$

Bei  $15500\text{cm}^{-1}$  absorbieren nur die Moleküle im  $C^*$ -Zustand, also läßt sich

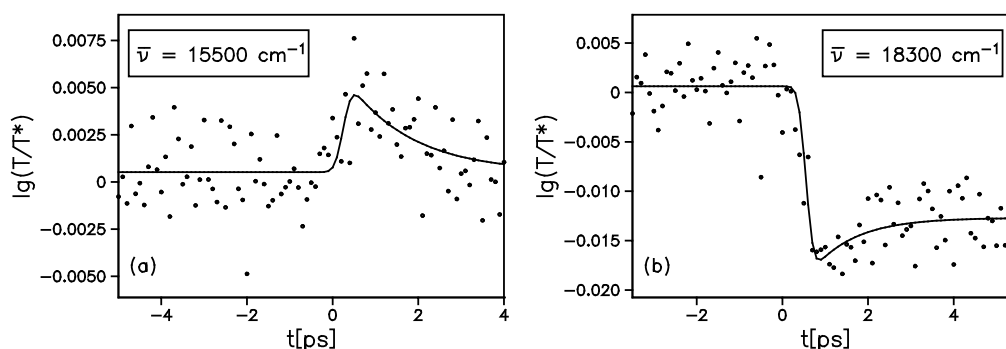
$\lg\left(\frac{T}{T^*(t)}\right)=\Delta\text{OD}(t)=\epsilon_{n_{C^*}}(\bar{\nu})n_{C^*}(t)$  durch die Modellfunktion

$$\lg\left(\frac{T}{T^*}\right) = a_1 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (11)$$

mit  $\tau = \frac{1}{k_1+k_2}$  darstellen (Abb.68(a)). Im Hochenergetischen, bei  $18300\text{cm}^{-1}$  überlappen sich die Signale spektral, also  $\Delta\text{OD}(t) = \epsilon_{n_{C^*}}(\bar{\nu})n_{C^*}(t) + \epsilon_{n_C}(\bar{\nu})n_C(t)$ . Da jedoch das Modell konsistent mit den Meßdaten von identischen Zeitkonstanten ausgeht, erfolgt das Anpassen der Modellkurve mit einer monoexponentiellen Funktion:

$$\lg\left(\frac{T}{T^*}\right) = a_2 e^{-\frac{t}{\tau}} + a_3 \quad (12)$$

Die Meßdaten mit Modellfunktion sind in Abb.68(b) abgebildet.



**Abbildung 68:** Ringöffnungsreaktion von F-Ad-F in PMMA: Zeitverläufe der im Text beschriebenen Signale mit Modellfunktionen, die Zeitverschiebung durch den Chirpeffekt wurde eliminiert.

## Ergebnisse

Die numerische Anpassung der Modellfunktionen ergab im niederenergetischen Bereich eine Zerfallszeit von  $\tau = (1,5 \pm 0,5)\text{ps}$ , im hochenergetischen  $\tau = (1 \pm 0,5)\text{ps}$ . Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein, man kann also die **Geschwindigkeit des Ringöffnungsprozesses mit 1 bis 1,5 Picosekunden** angeben.

$\tau = \frac{1}{k_1+k_2}$  entspricht der Gesamtübergangsrate aus dem  $C^*$ -Zustand. Die Einzelraten  $k_1$  und  $k_2$  könnten aus den Fitamplituden  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  bestimmt werden, jedoch benötigt man dazu den bisher nicht bekannten Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{n_{C^*}}(\bar{\nu})$ .

Die Ringschlußreaktion von Fulgiden in Lösung verzögert ein nicht identifizierter Zwischenzustand [5], der im Polymer nicht beobachtet wird [14]. Die hier diskutierten Messungen zur Ringöffnung von F-Ad-F im Polymer lieferten auch keinen Hinweis auf

einen solchen Zwischenzustand. Um zu klären, ob dies an der festen Matrix oder an der Richtung der Reaktion liegt, wären Messungen der Ringöffnung in Lösung sicherlich interessant.

Die Geschwindigkeit der Ringschlußreaktion von F-Ad-F in PMMA wird von M. Hennrich [14] mit 0,45ps angegeben, die Ringöffnung ist also etwas langsamer, wenn auch in vergleichbarer Größenordnung.

## 5.2 Schaltbarer Energietransfer im 9A-T-iFm-Cou

### 5.2.1 Motivation

Das Molekül 9A-T-iFm-Cou zeigt, wie in Kap.2.2 beschrieben, im E-Isomer Energietransfer von der als Donator fungierenden Anthrylgruppe auf den Akzeptor Coumarin, im C-Isomer jedoch nicht. Dieses Verhalten wurde in der Diplomarbeit von J. Walz [9] in Lösung und in der Diplomarbeit von M. Seibold [11] auch in PMMA nachgewiesen. Noch nicht endgültig geklärt hingegen waren bisher Geschwindigkeit und Ablauf dieses Energietransfers.

M. Hennrich untersuchte das Molekül erstmalig zeitaufgelöst in Transienter Absorption und berichtete in seiner Diplomarbeit [14] von einem kurzlebigen, dem angeregten Anthracen ( $A^*$ ) zuzuordnenden Signal und einem verzögert anklingenden, dem angeregten Coumarin ( $Cou^*$ ) zuzuordnenden. Er schlug weiter vor, aus dem Rückgang des  $A^*$  und dem Anklingen des  $Cou^*$  die Geschwindigkeit des Energietransfers abzuleiten, die er mit 850fs angibt.

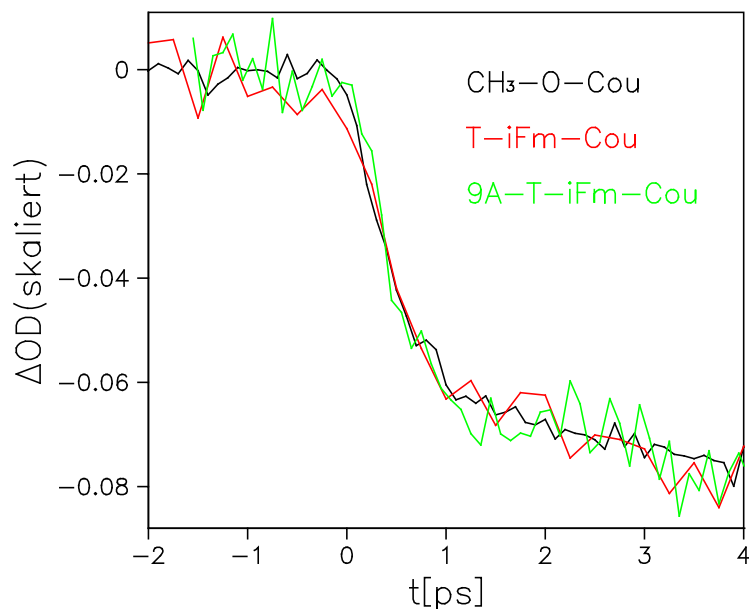
Ziel der vorliegenden Arbeit war nun zunächst, durch systematische Untersuchung der einzelnen Komponenten des Moleküls, T-iF, 9A-T-iF, T-iFm-Cou und  $CH_3-O-Cou$  die Reaktion in Einzelschritte zu zerlegen und so den genauen Ablauf des Energietransfers zu verfolgen. Dabei zeigte sich jedoch **kein signifikanter Unterschied in der Dynamik des  $Cou^*$ -Signals, egal, ob es sich bei dem untersuchten Molekül um das komplette Molekül, ein Teilmolekül oder nur um  $CH_3-O-Cou$  handelte (Abb.69)**. Die  $Cou^*$ -Bande läßt sich also problemlos allein durch Direktanregung erklären, wobei der verzögerte Anteil in Kapitel 4.3 als Emission aus einem energetisch niedrigeren Niveau als dem ursprünglich angeregten gedeutet wird.

Dieser Befund stellt nicht den Energietransfer oder seine Schaltbarkeit durch das Fulgid in Frage, beides wurde durch unabhängige Untersuchungen nachgewiesen [9]. Die Transferzeit von 850fs muß jedoch auf dieser Grundlage neu überprüft werden.

### 5.2.2 Die Donator-Schalter-Untereinheit 9A-T-iF

9A-T-iF wurde sowohl im E-Isomer, als auch im photostationären Gleichgewicht in Polymermatrix und in Lösung untersucht (Kapitel 4.2). Die Messungen an der AcN-Lösung erfolgten zuerst, da sie experimentell einfacher zu realisieren waren. Erst später stellten sich die gegenüber dem Molekül in Polymermatrix überraschend großen Unterschiede in der Dynamik der Transienten Absorption heraus, so daß auch das in PMMA eingebettete Molekül sorgfältig betrachtet wurde.

Im Zusammenhang mit dem schaltbaren Energietransfer ist vor allem die Dynamik des



**Abbildung 69:** Dynamik des Cou\*-Signals bei  $\text{CH}_3\text{-O-Cou}$ ,  $\text{T-iFm}_E\text{-Cou}$  und  $9\text{A-T-iFm-Cou}$  in PMMA. Die Zeitschnitte erfolgten jeweils im spektralen Maximum des Signals und wurden auf gleiche Höhe skaliert.

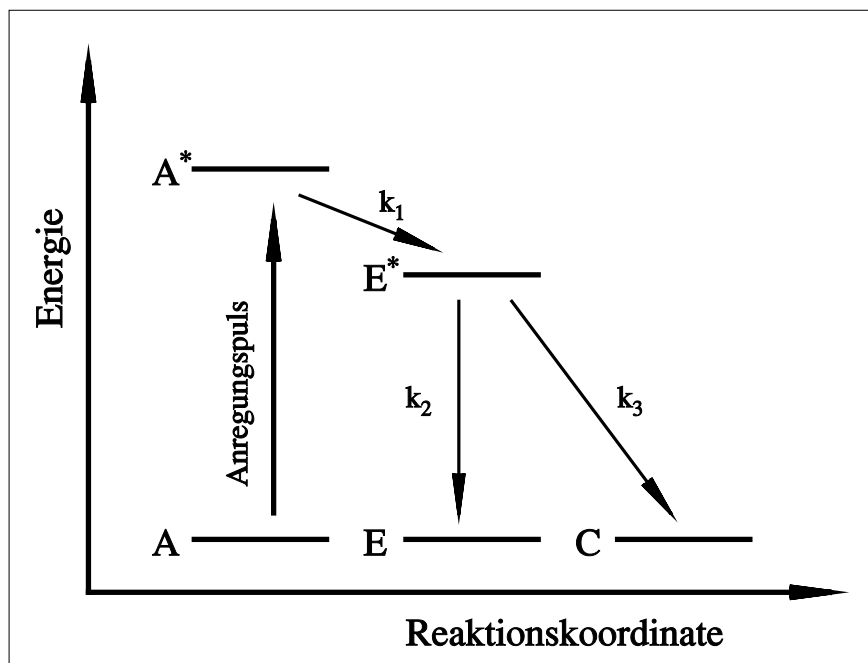
$\text{A}^*$ -Signals wichtig. Diese charakteristische Bande kommt durch Absorption aus dem  $\text{S}_1$ -Zustand, also aus dem niedersten Singulettzustand des Donators Anthracen zustande [32] und bietet damit einen direkten Zugang zur dessen Besetzungszahl. Bei reinem Anthracen besitzt dieses Signal eine Lebensdauer von mehreren Nanosekunden, während es im  $9\text{A-T-iF}$  in beiden Isomeren und in beiden betrachteten Umgebungen nach nur einigen Picosekunden verschwindet.

Die Relaxation erfolgt mit  $k_1$  in einen Zustand, der im Vorgriff mit  $\text{E}^*$  bezeichnet wird (Abb.70). Dieser relaxiert mit  $k_2$  in den  $9\text{A-TiF}_E$ - bzw. mit  $k_3$  in den  $9\text{A-T-iF}_C$ -Grundzustand. Da die Energie zunächst auf der Anthrylgruppe lokalisiert war, am Ende der Dynamik jedoch Isomerisierungsreaktionen stattgefunden haben, muß zwischenzeitlich ein zumindest teilweise auf dem Fulgid lokalisierter Anregungszustand existiert haben. Es liegt daher nahe, daß es sich bei dem oben erwähnten Zustand  $\text{E}^*$  um das angeregte E-Isomer handelt.

**Die wichtige Konsequenz ist, daß  $\text{E}^*$  energetisch tiefer als  $\text{A}^*$  liegt, eine Frage, die Vorgängerarbeiten offen lassen mußten.**

Auf die Beteiligung weiterer Zustände gibt es keine Hinweise.

**In PMMA fällt die  $\text{A}^*$ -Bande mit  $k_1 = \frac{1}{11\text{ps}}$  ab** (Kapitel 4.2). Das ist wichtig für den späteren Vergleich mit  $9\text{A-T-iFm-Cou}$ . Mit der gleichen Zeitkonstante entsteht ein transientes Absorptionssignal, das man an dieser Stelle im Spektrum auch in den entsprechenden Messungen von  $\text{T-iF}$  sieht (Abb.71). Es muß sich also auf jeden Fall um Absorp-

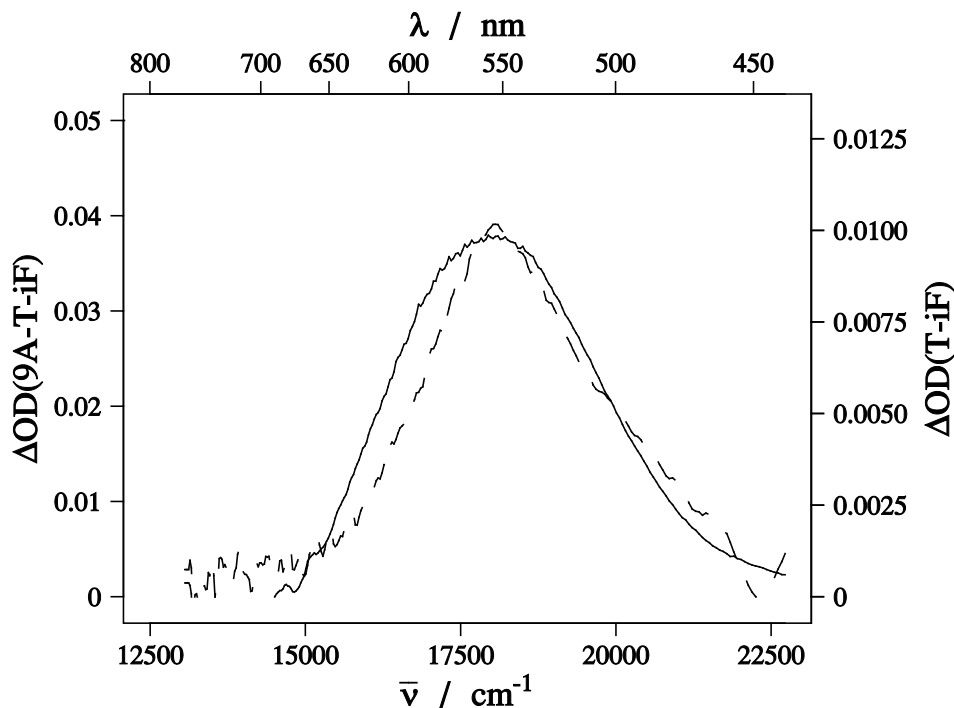


**Abbildung 70:** Modell zur Dynamik von A-TiF<sub>E</sub> nach Anregung der Anthrylgruppe

tion aus einem auf dem Thiophenfulgid lokalisierten Zustand handeln. Die Form paßt zu der Grundzustandsabsorption des C-Isomer, allerdings liegt das Maximum um  $1000\text{cm}^{-1}$  niedriger (Abb.25), und zwar bei beiden Molekülen. Leider gelangen keine Messungen zu späten Zeiten. Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, das Signal zu erklären:

1. Es handelt sich wirklich um Absorption aus dem C-Grundzustand. Die Bande müßte sich in diesem Fall noch sehr langsam (Nanosekunden oder mehr) ins Hochenergetische verschieben. Von solchen Veränderungen der C-Bande berichten auch andere Arbeiten [14, 47], jedoch auf kürzeren Zeitskalen.  $k_3$  dürfte dann nicht signifikant kleiner als  $k_1$  sein, da sich die Kurve sonst nicht monoexponentiell fiten ließe.
2. Es handelt sich um transiente Absorption aus dem E\*-Zustand. Die Dynamik würde dafür sprechen (korrespondierendes Ab- und Anklingen mit  $k_1$ ), jedoch wäre dann wegen der Langlebigkeit des Signals die Schaltzeit mit deutlich über einer Nanosekunde ungewöhnlich lang. Typische Schaltzeiten liegen im Picosekundenbereich [5, 14].

Hier ein endgültiges Urteil zu fällen würde wohl weitere und genauere Messungen erfordern. Wahrscheinlicher ist jedoch die erste Möglichkeit, da im zweiten Fall die Schaltzeit des A-TiF die aller bisher untersuchten Fulgide um Größenordnungen übersteigen würde.



**Abbildung 71:** Vergleich der Transienten Absorption von 9A-T-iF<sub>E</sub> nach 300ps (—) mit der von T-iF<sub>E</sub> (-----) nach 100ps, beide in PMMA mit Anregung bei 25800cm<sup>-1</sup>

An dieser Stelle sei erwähnt, daß sich bei den Messungen die Zerfallskonstante des A\*-Signals in Acetonitril als bedeutend kürzer erwies (5ps), als im Polymer. Aufgrund dieses drastischen Unterschiedes ist wichtig zu betonen, daß in dieser Arbeit alle Komponenten des Energietransfermoleküls in der gleichen Umgebung, nämlich in PMMA untersucht wurden.

### 5.2.3 Die Schalter-Akzeptor-Untereinheit T-iFm-Cou

Das Molekül T-iFm-Cou wurde im E-Isomer und im C/E-Gemisch in Transienter Absorption untersucht, um die Prozesse zwischen Schalter und Akzeptor isoliert zu betrachten. Wie bereits in Abb.69 gezeigt wurde, **ändert die Substitution mit dem Schalter T-iFm die Dynamik des Cou\*-Signals nicht.**

Weiter zeigte Abb.35, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit auch **kein signifikanter Unterschied in der Dynamik der Cou\*-Banden des E- und des C-Isomers** zu erkennen ist.

Entscheidend ist, wie in Kap.4.4.2 bereits dargelegt, der enorme Intensitätsunterschied zwischen den Cou\*-Banden des reinen E-Isomers und des C/E-Gemischs. Da das Signal bei gleicher Dynamik im E-Isomer etwa doppelt so stark ist wie im C/E-Gemisch, liegt der Schluß nahe, daß dieses Signal im C-Isomer nicht auftritt. Weil jedoch der Coumarinteil



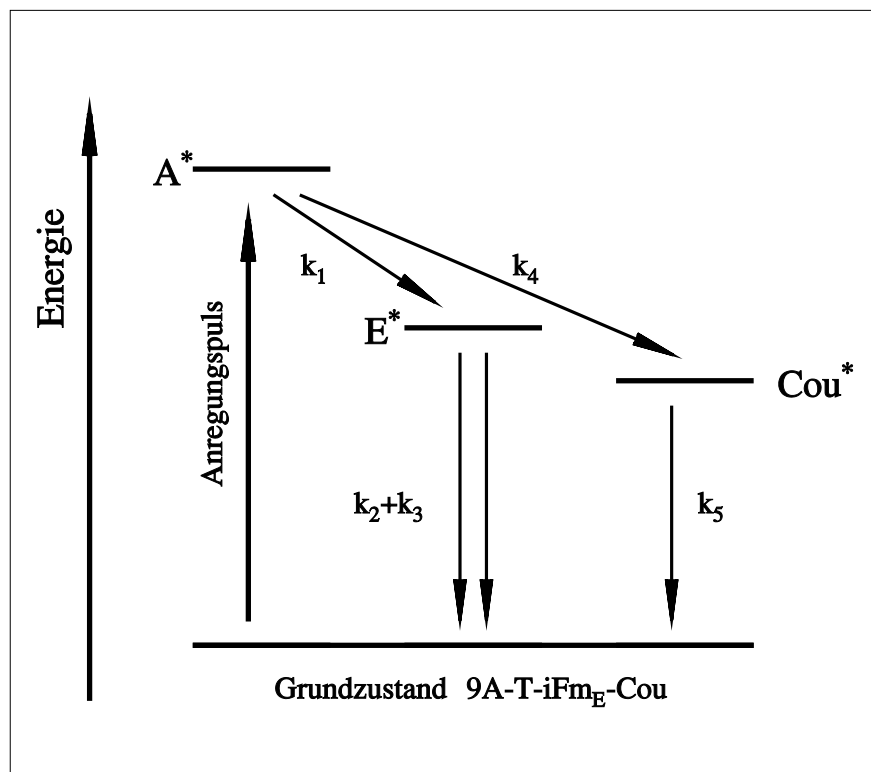
bei der verwendeten Anregungswellenlänge stark absorbiert, wie wir aus den Absorptionsspektren wissen, wird er mit Sicherheit angeregt. Ist er dennoch nicht zu sehen, so kann das nur bedeuten, daß das Cou<sup>\*</sup>-Signal im C-Isomer zu schnell abgebaut wird, um mit unserer Zeitaufösung (150fs) detektiert zu werden.

### 5.2.4 Das Donator-Schalter-Akzeptor-Gesamtmolekül

#### E-Isomer

In Abb.72 ist ein Modell zum Ablauf des schaltbaren Energietransfers skizziert. Im Folgenden sollen die experimentellen Belege der einzelnen Reaktionskanäle zusammengefaßt werden :

- Die Anthracengruppe wird durch den **Anregungspuls** angeregt, was zu dem instantanen Anstieg des A<sup>\*</sup>-Signals führt. Der Puls regt auch das Coumarin an (Signal dokumentiert in Kap.4.3), dies ist jedoch für den Energietransfer irrelevant und wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in das Schema aufgenommen.
- Die Energie relaxiert mit  $k_1 = \frac{1}{11ps}$  in den E<sup>\*</sup>-Zustand. Dieser Kanal wurde in den Messungen an 9A-T-iF<sub>E</sub> über die verkürzte Lebensdauer des A<sup>\*</sup> nachgewiesen.
- Als Konkurrenzprozeß dazu erfolgt ein Energietransfer mit  $k_4$  auf die Coumaringruppe. Darauf weist die im 9A-T-iF<sub>E</sub>-Cou zusätzlich verkürzte A<sup>\*</sup>-Lebensdauer von 1,5ps hin, sowie die Tatsache, daß der Energietransfer an sich bereits früher, in unabhängigen, nicht zeitaufgelösten Messungen, zweifellos nachgewiesen wurde [9–12].
- Cou<sup>\*</sup> relaxiert mit  $k_5$  wieder in den Grundzustand. Dies wird durch den Nachweis der Coumarinfluoreszenz belegt.
- Wie in der Diskussion der 9A-T-iF-Signale belegt existieren zwei konkurrierende Zerfallskanäle  $k_2$  und  $k_3$  von E<sup>\*</sup> in den Grundzustand des E- bzw. des C-Isomers. Auch wenn diese Reaktionen nicht direkt beobachtet werden konnten, so müssen sie dennoch auftreten, denn das Molekül läßt sich durch Anthracenanregung ins C-Isomer schalten.
- Ein weiterer Relaxationskanal von E<sup>\*</sup> auf Cou<sup>\*</sup> wäre denkbar und ist wahrscheinlich, die beschriebenen Kanäle reichen jedoch für eine konsistente Beschreibung der Meßdaten aus. Er hätte wegen der geringen E<sup>\*</sup>-Besetzung (s.u.) auch kaum Bedeutung für den intramolekularen Energietransfer.



**Abbildung 72:** Modell zum intramolekularen Energietransfer in 9A-T-iFm<sub>E</sub>-Cou. Die Lagen der Niveaus in dem Schema stellen die Energieverhältnisse nur qualitativ dar.

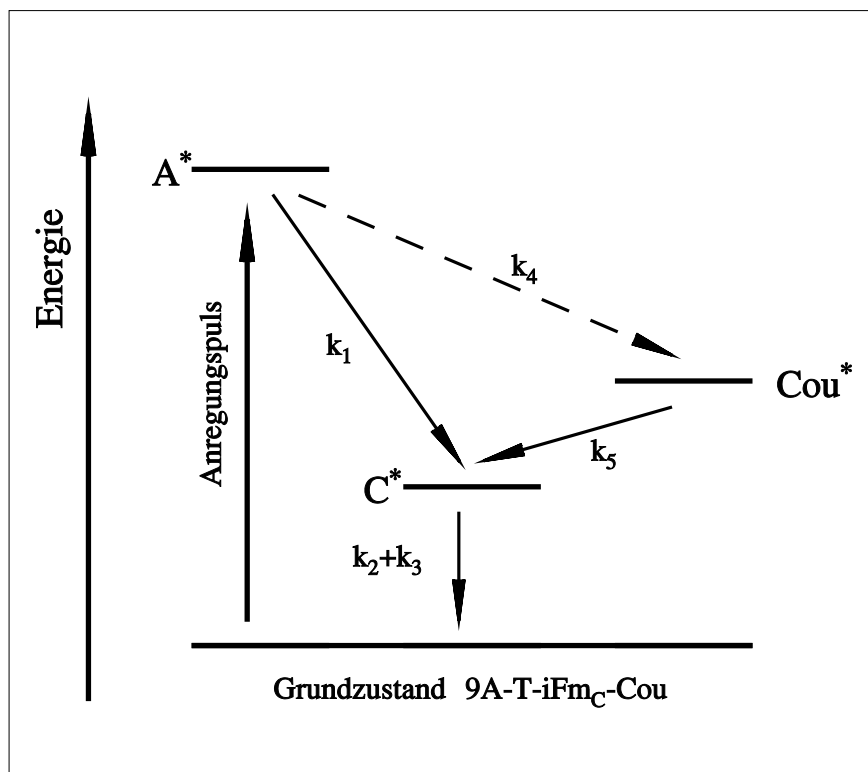
$k_4$  läßt sich nun leicht abschätzen: Bekannt sind  $k_1 = \frac{1}{11\text{ps}} = 0,09(-0,05/+0,02)\text{ps}^{-1}$  aus den Messungen an 9A-T-iF<sub>E</sub> und  $(k_1+k_4) = \frac{1}{1,5\text{ps}} = 0,67(-0,2/+0,04)\text{ps}^{-1}$  aus denen an 9A-T-iFm<sub>E</sub>-Cou (Fehler aus Modellkurvenanpassung). Dies ergibt

$$k_4 = 0,6(-0,2/+0,1)\text{ps}^{-1} = \frac{1}{1,7(-0,3/+0,8)\text{ps}}$$

**Die Geschwindigkeit des Energietransfers** wird durch  $\frac{1}{k_1+k_4}$  charakterisiert, denn mit dieser Zeitkonstanten wird der Anregungszustand des Donators abgebaut und nach dem hier vorgestellten Modell der des Akzeptors besetzt. Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit wird die **Energietransferzeit** mit  $\frac{1}{k_1+k_4} = 1,5(-0,1/+0,6)\text{ps}$  angegeben.  $\frac{k_1}{k_1+k_4} = 0,13$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß die Energie nach Anthracenanregung in den E\*-Zustand relaxiert,  $\frac{k_4}{k_1+k_4} = 0,9$  die Wahrscheinlichkeit eines intramolekularen Energietransfers. Berücksichtigt man die Fehlergrenzen und die Tatsache, daß die Summe beider Werte eins ergeben sollte, so kann man die **Energietransfereffizienz mit (88±5)% angeben**. Aus der entsprechend geringen Anregung des Fulgidteils (12%) folgt eine sehr kleine Ringschlußquantenausbeute bei selektiver Anthracenanregung. In [5] wurde experimentell  $\Phi_{EC}(\lambda=366\text{nm}, \text{PMMA}) = (7,3 \pm 2,2)\%$  gefunden, wobei dort

sicherlich auch in wesentlichem Umfang Direktanregung des Fulgidteils stattfand.

### C-Isomer



**Abbildung 73:** Modell zur intramolekularen Relaxationsdynamik in 9A-T-iFm<sub>C</sub>-Cou nach Anthracenanregung. Die Lagen der Niveaus in dem Schema stellen die Energieverhältnisse nur qualitativ dar.

Das in der Vergangenheit mehrfach diskutierte [5, 9, 11, 14] Modell zur Anregungsdynamik des 9A-T-iFm<sub>C</sub>-Cou konnte bestätigt werden. Abb.73 zeigt das Energieschema, die eingezeichneten Zerfallskanäle wurden wie folgt experimentell belegt:

- Die A\*-Bande zerfällt schneller als es sich in der Transienten Absorption zeitlich auflösen läßt,  $k_1$  muß also deutlich größer als im E-Isomer sein.
- Wenn der Energieübertrag mit  $k_4 = \frac{1}{1,7ps}$  vom Anthracen auf das Coumarin hier noch stattfinden kann, so ist er wegen  $k_1 \gg k_4$  mit Sicherheit quantitativ zu vernachlässigen.

- Auf dem Coumarinsubstituenten lokalisierte Anregungsenergie, ob durch Transfer oder Direktanregung hervorgerufen, wird mit  $k_5 > \frac{1}{150\text{fs}}$  ebenfalls schneller als die Zeitauflösung wieder abgebaut, dies belegen die Messungen an T-iFm<sub>C</sub>-Cou.
- Alle Energie sammelt sich letztendlich im Fulgidteil an, woraus das Molekül entweder mit  $k_2$  in den Grundzustand des C- oder per Ringöffnungsreaktion mit  $k_3$  in den des E-Isomers relaxiert.

Wie weiter oben schon erwähnt ist die Wahrscheinlichkeit  $\frac{k_4}{k_1+k_4}$ , daß die Anregungsenergie den „Umweg“ über die Coumaringruppe macht, wegen  $k_1 \gg k_4$  verschwindend klein. **Die Aussage, daß die Energie direkt auf das Fulgid übergeht ist also berechtigt.**

### 5.3 Ladungstransfer in Anthracen-Pyridinium-Systemen

Das Donator-Akzeptor substituierte Dithienylethen 9A-CH<sub>2</sub>-S-4PyC zeigt in Lösung wie in Kapitel 2.3 beschrieben schaltbaren Ladungstransfer. Dies wurde von A. Hartschuh mittels Transienter Absorption zweifelsfrei nachgewiesen [13]. Bei den Versuchen, den Effekt auch in der Polymermatrix zu untersuchen, stellte sich jedoch heraus, daß dort keine Ladungstrennung stattfindet (Kap.4.9).

Um die Gründe dafür zu erforschen, wurde zunächst auf ein einfacheres, früher in unserer Gruppe untersuchtes Ladungstransfersystem ohne Schalteinheit S zurückgegriffen, das 9A-CH<sub>2</sub>-PyC. An diesem Molekül wiesen G. Quapil und T. Hirsch in ihren Dissertationen [32, 35] Ladungstransfer nach, allerdings nur in flüssigen Lösungen. Es stellte sich in der vorliegenden Arbeit heraus, daß auch dieses System im Polymer keine Ladungstrennung zeigt, weder in PMMA, noch in PS (Kap.4.10). Messungen an der Untereinheit S-PyC zeigten ähnliche Ergebnisse wie in Lösung, insbesondere fanden Isomerisierungsreaktionen statt. Das Problem liegt also offensichtlich nicht beim Schalter S, sondern bei der Donator-Akzeptor-Kombination Anthracen und Pyridinium im Polymer. Im Folgenden werden drei Erklärungsansätze für dieses Verhalten geprüft:

- Das Molekül könnte eine irreversible **chemische Veränderung** beim Einbetten in die Polymermatrix erfahren und die Fähigkeit zur Ladungstrennung verlieren.
- Frühere Arbeiten [32, 33] haben einen hohen Einfluß des Lösungsmittels auf die Ladungstrennung gezeigt, insbesondere aufgrund dessen **dielektrischer Eigenschaften**. Das „Lösungsmittel“ PMMA könnte also den Ladungstransfer aufgrund seiner dielektrischen Eigenschaften verhindern.
- Die feste Polymermatrix verhindert eine zur Ladungstrennung nötige **Konformationsänderung** des Moleküls.

#### Chemische Veränderungen

Wie in Kap.4.10 beschrieben wurde die Polymerprobe, in der keine Ladungstrennung festgestellt werden konnte, wieder aufgelöst und erneut in Transienter Absorption gemessen. Diese Lösung zeigte Ladungstrennung. **Eine irreversible chemische Veränderung der Moleküle kann also ausgeschlossen werden.**

#### Dielektrische Eigenschaften

T. Hirsch diskutiert in seiner Dissertation [32] zwei literaturbekannte [48] Modelle,

um den Lösungsmiteleinfluß auf die intramolekulare Ladungstrennung zu quantifizieren. Beide Modelle berechnen die Änderung der freien Energie  $\Delta G$  beim Übergang des Moleküls von einem neutralen angeregten in den ladungstrennten Zustand.

Das eine Modell wird **SSRP** (**S**olvent **S**eparated **R**adical **P**air) genannt und geht davon aus, daß sich zwischen Donator und Akzeptor Lösungsmittelmoleküle befinden und diese gegeneinander abschirmen. Es ist hier sicher nicht anzuwenden, denn der Abstand zwischen Donator und Akzeptor ist im 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC viel zu klein.

Das andere Modell nennt sich **CRP** (**C**ontact **R**adical **P**air) und nimmt einen lösungsmittelfreien Zwischenraum an. Es berücksichtigt die Redoxpotentiale von Donator und Akzeptor, die Coulombenergie der Ladungen sowie die Solvatationsenergie der ionisierten Donator- und Akzeptormoleküle. Außerdem wird nach dem Kirkwood-Onsager-Modell die Energie eines Punktdipols (das Molekül im ladungstrennten Zustand) in einer von Lösungsmittel umgebenen Kugel mit einbezogen. Für die freie Energie gilt dann im CRP-Modell:

$$\Delta G = -E_{00}(D) + e(E_{ox}(D) - E_{red}(A)) - \frac{e^2}{R_z} + \frac{e^2}{2} \left( \frac{1}{r_D^+} + \frac{1}{r_A^-} \right) \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) - \frac{\mu^2}{\rho^3} \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \quad (13)$$

$E_{00}$	0-0-Übergangsenergie des Donators	$e$	Elementarladung
$E_{ox}(D)$	Oxidationspotential des Donators	$\epsilon$	Dielektrizitätszahl Lösungsmittel
$E_{red}(A)$	Reduktionspotential des Akzeptors	$R_z$	Mittlerer Abstand Donator-Akzeptor
$r_D^+$	effektiver Ionenradius des Donators	$\rho$	Radius des lösungsmittelfreien Raumes
$r_A^-$	effektiver Ionenradius des Akzeptors	$\mu$	Dipolmoment des (D <sup>+</sup> -A <sup>-</sup> )-Moleküls

In [32] wird für eine Lösung von 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC in Acetonitril ( $\epsilon=37,5$ ) mit den dort angegebenen Zahlenwerten  $\Delta G_{AcN}=-0,33\text{eV}$  ermittelt. Für  $\epsilon=3,6$  (PMMA) bzw.  $\epsilon=2,5$  (PS) ergibt sich bei ansonsten gleichen Voraussetzungen  $\Delta G_{PMMA}=-1,07\text{eV}$  bzw.  $\Delta G_{PS}=-1,46\text{eV}$ , die Ladungstrennung wäre also in den beiden Polymeren nach diesem Modell eher begünstigt.

Die verschiedenen Lösungsmittel (Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Valeronitril, Dichlormethan, Dichlorethan und THF), in denen der ladungstrennte Zustand von 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC nachgewiesen wurde [32], decken einen Bereich von  $\epsilon=7,4$  bis  $\epsilon=37,5$  ab, haben also allesamt höhere Dielektrizitätszahlen als PS und PMMA. Man könnte daher zu dem Schluß kommen, daß auch das CRP-Modell hier nicht anwendbar ist, der Ladungstransfer aus unbekanntem Gründen von hohem  $\epsilon$  begünstigt wird und wegen der kleinen Dielektrizitätszahlen von PMMA und PS nicht stattfindet. Dem ist entgegenzuhalten, daß das einzige Lösungsmittel, in dem 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC von unserer Gruppe untersucht wurde und keine Ladungstrennung zeigte, nämlich DMSO, die höchste

Dielektrizitätszahl von allen besitzt ( $\epsilon=46,5$ ).

**Es ist also unwahrscheinlich, daß die dielektrischen Eigenschaften der Polymere die Ladungstrennung verhindern.**

#### **Einfluß der starren Matrix**

- 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC wurde in acht verschiedenen flüssigen Lösungsmitteln untersucht [32] und zeigte in sieben davon Ladungstrennung.
- Die einzige Ausnahme war DMSO, das übrigens mit Abstand viskoseste von allen.
- 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC wurde in zwei verschiedenen Polymeren untersucht, in beiden Fällen konnte keine Ladungstrennung beobachtet werden.

Der Schluß liegt nahe, daß das Auftreten von Ladungstrennung in hohem Maße von der Beweglichkeit der Umgebungsmoleküle abhängt. Der Grund könnte in den dynamischen Solvationseffekten des Lösungsmittels liegen [32]. Viele Arbeiten, z.B. [48–50] berichten von ähnlichen verbrückten Donator-Akzeptor-Systemen, in denen mit der Ladungstrennung eine Konformationsänderung des Moleküls einhergeht (*Exciplexbildung*). Die Ladungstrennung kann dann von viskosen Lösungsmitteln behindert oder bei Einfrieren der Lösung sogar unterbunden werden. Die Beschränkung des Reaktionsvolumens in einer starren Umgebung wie der Polymermatrix würde sicher denselben Effekt bewirken. Es handelt sich bei den betreffenden Systemen jedoch meist um Moleküle, bei denen Donator und Akzeptor durch eine längere und flexiblere Brücke verbunden sind, als dies beim 9A-CH<sub>2</sub>-4PyC der Fall ist.

#### **Fazit**

Von allen drei vorgestellten Erklärungsansätzen erscheint aufgrund der vorliegenden Daten der letzte am ehesten in die richtige Richtung zu führen. Die angeführten Argumente sprechen deutlich gegen einen chemischen Prozeß und die gängigsten Modelle zum Lösungsmiteleinfluß können die experimentellen Befunde auch nicht vollständig erklären.

Es zeigte sich, daß selbst einfache Ladungstransfersysteme im Polymer noch viele Fragen aufwerfen. Um jedoch einen weiteren Schritt in Richtung praktischer Anwendungen zu tun, müssen diese Fragen geklärt werden, hier liegen sicherlich interessante Herausforderungen für zukünftige Arbeiten.

## 6 Zusammenfassung

Diese Arbeit nutzte die kurzzeitspektroskopische Methode der Transienten Absorption zur Untersuchung photochromer Moleküle in ihrer Eigenschaft als Schalter und Speicher, speziell bei Einbettung in Polymermatrizen. Die Ergebnisse lassen sich thematisch in drei Blöcke gliedern:

### Ringöffnungsreaktion an F-Ad-F

Am Beispiel des Adamantyliden-Furanfulgid wurde erstmals die CE-Isomerisierung oder Ringöffnungsreaktion zeitaufgelöst untersucht. Die Schaltzeit beträgt 1 bis 1,5ps und scheint damit etwas langsamer als die Ringschlußreaktion zu sein. Im Hinblick auf die Anwendung in der optischen Datenspeicherung genügt die Zeit jedoch höchsten Ansprüchen.

### Schaltbarer Ladungstransfer an 9A-CH<sub>2</sub>-S-4PyC

Jüngster Erfolg unserer Gruppe war der Nachweis eines schaltbaren Ladungstransfers an einem Donator-Akzeptor substituierten Schaltermolekül in Lösung [13]. Hierzu wurde gezeigt, daß dieser nicht mehr stattfindet, wenn das Molekül in eine Polymermatrix eingebettet wird.

Zum Vergleich wurde das gleiche Donator-Akzeptor-System, allerdings ohne Schalter, in zwei verschiedenen Polymeren untersucht. Auch dieses Molekül zeigte keine Ladungstrennung in fester Matrix, offensichtlich ist also nicht der Schalter S dafür verantwortlich. Vergleichsmessungen am Teilsystem S-PyC in PMMA untermauerten diese Erkenntnis. Es wurden drei verschiedene Erklärungsansätze diskutiert und bewertet, am wahrscheinlichsten ist wohl ein Zusammenhang mit der Beweglichkeit der Umgebungsmoleküle.

### Schaltbarer Energietransfer an 9A-T-iFm-Cou

Das Donator-Akzeptor substituierte photochrome Thiophenfulgimid (T-iFm) vermag einen Energietransfer von dem Donator Anthracen (9A) auf den Akzeptor Coumarin (Cou) wie ein Schalter zu kontrollieren, was in Vorgängerarbeiten gezeigt wurde. Nun wurden erstmals das Gesamtmolekül in beiden Isomeren, seine Teilkomponenten 9A-T-iF, T-iF, T-iFm-Cou, sowie die Referenzsubstanz CH<sub>3</sub>-O-Cou systematisch in Transienter Absorption zeitaufgelöst untersucht. Aus dem Vergleich der Messungen unter besonderer Berücksichtigung der Dynamik konnte ein mit allen Meßdaten konsistentes Modell aufgestellt werden, das den Reaktionsablauf bei dem schaltbaren Energietransfer im Detail beschreibt:



Im E-Isomer, also bei „geschlossenem Schalter“ geht die Anregungsenergie des Donators Anthracen direkt auf den Akzeptor Coumarin über, ohne zwischenzeitlich den Schalter in nennenswertem Umfang anzuregen.

Im C-Isomer (bei „offenem Schalter“) hingegen geht die Energie primär auf das Fulgid über und wird dort strahlungslos abgebaut. Das Coumarin wird, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Maße angeregt.

Der Energietransfer im E-Isomer erfolgt mit einer Zeitkonstanten von 1,5ps, was den in einer Vorgängerarbeit [14] angegebenen Wert von 0,85ps nach oben korrigiert.

## 7 Ausblick

Unser Verständnis des schaltbaren intramolekularen Energietransfers in 9A-T-iFm-Cou ist bereits beträchtlich weit fortgeschritten, nun verlangt besonders die schaltbare Ladungstrennung nach weiteren Untersuchungen. Während sich schon viele Arbeiten mit dem intramolekularen Ladungstransfer in flüssigen Lösungen beschäftigt haben, gibt es kaum Untersuchungen in Polymermatrizen. Möchte man jedoch praktischen Anwendungsmöglichkeiten näher kommen, so wäre es wünschenswert, den intramolekularen Ladungstransfer und seine optische Kontrolle auch in festen Umgebungen zu realisieren, so wie das in Bezug auf den Energietransfer bereits gelungen ist.

*Die Phototropie wird eine viel häufigere Erscheinung sein, als man bisher anzunehmen geneigt war. Sie ist des weiteren eingehenden Studiums werth, weil sie ebenso, wie alle anderen umkehrbaren Lichtreactionen, mit dazu beitragen kann, die Gesetze kennen zu lernen, welche die Umwandlung der strahlenden in chemische Energie beherrschen.*

(H. Stobbe (1907) [51])

## Literatur

- [1] M. Irie, Y. Yokoyama, G. Berkovic, N. Hampp, S. Kawata, B.L. Feringa, J.A. Delaire, K. Ichimura und N. Tamai. *Photochromism: Memories and switches*. Chem. Rev. **100**(5) (2000) 1683–1890.
- [2] S. Kawata und Y. Kawata. *Three-dimensional optical data storage using photochromic materials*. Chem. Rev. **100** (2000) 1777–1788.
- [3] Sonderforschungsbereich 329: Physikalische und chemische Grundlagen der Molekularelektronik. *Abschlußbericht*. Universität Stuttgart 1998.
- [4] M. Handschuh, M. Seibold, H. Port und H.C. Wolf. *Dynamics of the cyclization reaction in photochromic furyl fulgides*. J. Phys. Chem. A **101** (1997) 502.
- [5] M. Seibold. *Spektroskopische Untersuchungen zur Anwendung photochromer Fulgide als optische Schalter und Speicher*. Dissertation Universität Stuttgart 1997.
- [6] O. Mager. *Nahfeldoptische Untersuchungen zum lokalen Schaltverhalten photochromer Fulgide*. Dissertation Universität Stuttgart 2000.
- [7] J.F. Wonner. *Darstellung und optische Eigenschaften von Donator- und Akzeptor-substituierten photochromen Thiophenfulgiden - Modellverbindungen für molekulare Schalter*. Dissertation Universität Stuttgart 1992.
- [8] K. Ulrich. *Optische Spektroskopie photochromer Fulgide - Modellverbindungen für molekulare Schalter*. Dissertation Universität Stuttgart 1991.
- [9] J. Walz. *Optische Spektroskopie an Donator-Akzeptor-substituierten Fulgiden*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 1993.
- [10] J. Walz, K. Ulrich, H. Port, H.C. Wolf, J. Wonner und F. Effenberger. *Fulgides as switches for intramolecular energy transfer*. Chem. Phys. Lett. **213**(3,4) (1993) 321.
- [11] M. Seibold. *Optisches Schalten von Fulgiden in fester Matrix und in Schichten*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 1994.
- [12] M. Seibold, H. Port und H.C. Wolf. *Fulgides as light switches for intra-supermolecular energy transfer*. Mol.Cryst.Liq.Cryst. **283** (1996) 75.
- [13] J.M. Endtner, F. Effenberger, A. Hartschuh und H. Port. *Optical on/off switching of intramolecular photoinduced charge separation in a donor-bridge-acceptor system containing dithienylethene*. J. Am. Chem. Soc. **122** (2000) 3037.

- [14] M. Hennrich. *Kurzzeitspektroskopie an Fulgiden in fester Umgebung*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 1998.
- [15] M. Irie. *Photochromism: Memories and switches - introduction*. Chem. Rev. **100**(5) (2000) 1683.
- [16] G.J. Ashwell. *Photochromic memory devices*. Nature **347** (1990) 617.
- [17] H. Stobbe. *Die Farbe der Fulgide und anderer ungesättigter Verbindungen*. Justus Liebigs Annalen der Chemie **349** (1906) 333.
- [18] M. Kaftory. *Photochromic and thermochromic compounds. I. structures of (e) and (z) isomers of 2-isopropylidene-3-[1-(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)ethylidene]succinic anhydride, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S and the photoproduct 7,7a-dihydro-4,7,7,7a-tetramethyl-2-phenylbenzo[b]thiophene-5,6-dicarboxylic anhydride (p), C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S*. Acta Cryst. **C40** (1984) 1015–1019.
- [19] Y. Yoshioka, T. Tanaka, M. Sawada und M. Irie. *Molecular and crystal structures of e- and z-isomers of 2,5-dimethyl-3-furylethylidene(isopropylidene)-succinic anhydride*. Chem. Lett. **1** (1989) 19.
- [20] Y. Yokoyama. *Fulgides for memories and switches*. Chem.Rev. **100** (2000) 1717.
- [21] J. Kiji, T. Okano, H. Kitamura, Y. Yokoyama, S. Kubota und Kurita. Y. *Synthesis and photochromic properties of fulgides with a t-butyl substituent on the furyl- or thienylmethylidene moiety*. Bull. Chem. Soc. Jpn. **68** (1995) 616–619.
- [22] K. Ulrich, H. Port, H.C. Wolf, J. Wonner, F. Effenberger und H.-D. Ilge. *Photochromic thiophenefulgides. Photokinetics of two isopropylderivates*. Chem. Phys. **154** (1991) 311.
- [23] H.G. Heller, C.C. Elliot, K. Koh, S. Al-Shihry und J. Whittall. *The design and development of photochromic systems for commercial applications*. Spec.-Publ. - R. Soc. Chem. **125** (1993) 156.
- [24] Y. Yokoyama, T. Inoue, M. Yokoyama, T. Goto, T. Iwai, N. Kera, I. Hitomi und Y. Kurita. *Effects of steric bulkiness of substituents on quantum yields of photochromic reactions of furylfulgides*. Bull. Chem. Soc. Jpn. **67** (1994) 3297.
- [25] M. Seibold und H. Port. *Mid-infrared recognition of the reversible photoswitching of fulgides*. Chem. Phys. Lett. **252** (1996) 135–140.
- [26] S. Rath. *Optische Nahfeldmikroskopie an organischen photochromen Schichten*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 2000.

- [27] M. Irie. *Photochromic dithienylethenes for molecular photonics*. Phosphorus, Sulfur, and Silicon **120&121** (1997) 95–106.
- [28] M. Irie. *Diarylethenes for memories and switches*. Chem. Rev. **100** (2000) 1685–1716.
- [29] P. Emele. *Optische Spektroskopie an substituierten Oligothiophenen: Kettenlängenabhängigkeit, Duale Fluoreszenz und Energietransport*. Dissertation Universität Stuttgart 1994.
- [30] D.U. Meyer. *Optische Kurzzeitspektroskopie an substituierten Oligothiophenen: Dynamik von Fluoreszenz und Absorption*. Dissertation Universität Stuttgart 1995.
- [31] B. Heine, H. Sigmund und H. Port. *Fast Energy Transfer in Organic Supermolecules*. J. Mol. El. **7** (1991) 29–37.
- [32] T. Hirsch. *Transiente Absorption zur Ladungstrennung in Donator/Akzeptor-substituierten Polyenen*. Dissertation Universität Stuttgart 1996.
- [33] A. Hartschuh. *Optische Kurzzeitspektroskopie zur Ladungstrennung in substituierten Oligothiophenen*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 1996.
- [34] T. Stümpfig. *Optische Kurzzeitspektroskopie zur intramolekularen Energielaxation von 5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophen*. Dissertation Universität Stuttgart 1997.
- [35] G. Quapil. *Optische Kurzzeitspektroskopie an endständig substituierten Anthrylpolyenen: Kettenlängenabhängigkeit der elektronischen Zustände und Ladungstrennungseigenschaften*. Dissertation Universität Stuttgart 1995.
- [36] J.M. Endtner. *Donator-Akzeptor-substituierte Oligothiophene - Synthese und Charakterisierung von Modellverbindungen für den photoschaltbaren intramolekularen Elektronentransfer*. Dissertation Universität Stuttgart 2000.
- [37] A. Hartschuh. *Dissertation in Vorbereitung*. Dissertation Universität Stuttgart 2000.
- [38] W.J. Jones und B.P. Stoicheff. *Inverse Raman spectra: Induced absorption at optical frequencies*. Phys. Rev. Lett. **13**(22) (1964) 657–659.
- [39] R.R. Alfano und S.L. Shapiro. *Picosecond spectroscopy using the inverse Raman effect*. Chem. Phys. Lett. **8**(6) (1971) 631–633.
- [40] K. Ulrich. *Kinetik der Photochromie des Thiophenfulgids*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 1988.

- [41] S.A. Kovalenko, J. Ruthmann und N.P. Ernsting. *Ultrafast Stokes shift and excited-state transient absorption of coumarin 153 in solution*. Chem. Phys. Lett. **271** (1997) 40.
- [42] H. Port, M. Hennrich, M. Seibold und H.C. Wolf. *Photoswitchable ultrafast energy transfer in donor-acceptor-substituted fulgides*. In *Proc.-Electrochem.Soc.* **98-25**. Excitonic Processes in Condensed Matter 1998.
- [43] A. Hartschuh. *Persönliche Mitteilung*.
- [44] J. Ern, A.T. Bens, A. Bock, H.-D. Martin und C. Kryschi. *Femtosecond transient absorption studies on photochromism of dithienylethene derivatives*. J. Lumin. **76&77** (1998) 90.
- [45] T. Shida. *Electronic absorption spectra of radical ions*. Physical sciences data 34. Elsevier 1988.
- [46] D. Bebelaar. *Time resolved molecular spectroscopy using high power solid state lasers in pulse transmission mode. A re-examination of the  $S_n \leftarrow S_1$  spectra of naphthalene and anthracene*. Chem. Phys. **3** (1974) 205–216.
- [47] Martin Handschuh. *Optisches Schalten mit Fulgiden: Zeitaufgelöste Spektroskopie*. Diplomarbeit Universität Stuttgart 1996.
- [48] G.J. Kavarnos. *Fundamental Concepts of Photoinduced Electron Transfer*. Topics in Current Chemistry **156** (1990).
- [49] Y. Wang, M.K. Crawford und K.B. Eisenthal. *Picosecond laser studies of intramolecular excited-state charge-transfer dynamics and small-chain relaxation*. J. Am. Chem. Soc. **104** (1982) 5874.
- [50] T. Okada, M. Migita, N. Mataga, Y. Sakata und S. Misumi. *Picosecond laser spectroscopy of intramolecular heteroexcimer systems. time-resolved absorption studies of  $p$ -( $CH_3$ )<sub>2</sub> $NC_6H_4(CH_2)_n$  (1-pyrenyl) and -(9-anthryl) systems*. J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 4715–4720.
- [51] H. Stobbe. *Phototropieerscheinungen bei Fulgiden und anderen Stoffen*. Justus Liebig's Annalen der Chemie **359** (1907) 1.