

**Femtosekunden
Pump-Probe-Absorptionsspektroskopie
zur Untersuchung der
intramolekularen Dynamik
von β -Apo-Carotinsäuren und von
Patman
in verschiedenen Lösungsmitteln**

Dissertation
zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
"Doctor rerum naturalium"
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Sebastian Stalke
aus Hannover

Göttingen, 2011

Referent: Prof. J. Troe
Korreferent: Prof. T. Lenzer
Datum der mündlichen Prüfung: 21.10.2011

Danksagung

Ein großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Troe für die Möglichkeit, meine Untersuchungen in seiner Arbeitsgruppe fortzuführen und dafür, dass er immer ein offenes Ohr für Probleme jedweder Art gehabt hat.

Prof. Dr. Thomas Lenzer danke ich besonders für das spannende und vielseitige Thema Carotinoide, für die Freiheiten bei der selbständigen Spezifizierung des Projekts und für die ständige Diskussionsbereitschaft bezüglich meiner Ideen.

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Jörg Schroeder. Einerseits für das sehr interessante Patman-Projekt (zusammen mit Dr. Pavel Matějček und Prof. Dr. Karel Procházka), andererseits für die stetige finanzielle Unterstützung bei der Wiederinbetriebnahme des Coherent-Systems, sowie für die vielen lehrreichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Gerd Marowsky, Herrn Prof. Dr. Dirk Schwarzer und Frau PD Dr. Kawon Oum danke ich u. a. für die Übernahme des zusätzlichen Korreferates.

Weiterhin haben Bernd Wallmann und Manfred Schmidt sowie Andreas Knorr und Volker Meyer in Vertretung für die Mitarbeiter der Elektronik und Feinmechanik des MPIs sowie des IPCs viel zum Gelingen der täglichen Arbeit beigetragen, sei es durch die Anfertigung von Photodiodenschaltungen, Spiegelhalterungen und vielem mehr. An dieser Stelle möchte ich auch Reinhardt Bürsing für seine Unterstützung bei der Starline/Picoregen-Justage und für die vielen Ratschläge danken.

Dank geht auch an PD Dr. Rainer Oswald und PD Dr. Duncan Wild für ihre Hilfe beim Programmieren mit VEE.

Ohne Herr Dr. Ernst von der BASF, der mir freundlicherweise alle in dieser Arbeit verwendeten Carotinoide kostenlos und in hoher Reinheit zur Verfügung gestellt hat, wäre diese Dissertation ein noch teureres Unterfangen geworden. Vielen Dank dafür!

Für die weitere Analyse und Aufreinigung von 12'-Säure mittels HPLC, sowie für die Synthese von Patman danke ich Jens Schimpfhauser und Jürgen Bienert vom MPI. Für die HPLC-Analyse der selbstgereinigten 14'-Säure danke ich Olaf Senge von der Analytik des IOC.

Weiterhin gilt mein Dank Prof. Dr. Peter Vöhringer und PD Dr. Jörg Lindner von der Uni Bonn, sowie Dr. Phillip Wagener für wertvolle Tipps bei der Justage des Coherent-Systems. Für schöne und lehrreiche Diskussionsrunden und Abende danke ich Dr. Miroslav Dvořák, Dr. Jaane Seehusen, dem Mediziner Paul Bronzlik, Dipl. Chem. Arne Walter sowie der gesamten Troe/Wodtke-Abteilung. Die extreme Diversität der einzelnen Charaktere sorgte für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Außerhalb der Uni geht mein Dank an Dipl.-Red. Stefan Berner der jetzt in Hong-Kong ist und an Sascha, Meike, Raphael und Ahmed. Besonderer Dank gilt meiner Familie, meiner Schwester Amelie und meinem Bruder Matthias, sowie meinen Eltern Maria-Anna und Ulrich für ihren Rückhalt und die vielen Freiheiten die sie mir immer wieder liessen.

This world ain't nothing more
than what we make of it

(Propagandhi, Without love)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden zeitaufgelöste Pump-Probe-Absorptionsmessungen über das Donor-Akzeptor substituierte Fluoreszenzchromophor Patman sowie über eine Reihe von n' - β -Apo- n' -Carotinsäuren unterschiedlicher Konjugationslänge ($n=10,12,14$) in verschiedenen Lösungsmitteln vorgestellt und interpretiert. Die transienten Absorptionsmessungen mit einer Zeitauflösung (σ) im Subpikosekundenbereich wurden durch stationäre Absorptions- und Emissionsmessungen^{1,2} ergänzt.

Die Carotinsäuren zeigen bei den stationären $S_0 \rightarrow S_2$ -Absorptionsspektren und bei den rekonstruierten transienten $S_1 \rightarrow S_N$ -Absorptionsspektren in der Reihenfolge n -Hexan < Methanol < Methanol/ KOH eine zunehmende Blauverschiebung, welche mit Verkürzung der Carotinsäure zunimmt. Weiterhin wurde in den TA-Spektren eine zur $S_1 \rightarrow S_N$ -Bande rotverschobene, ICT-Bande beobachtet, deren relative Intensität mit Verkürzung der Konjugation und mit Erhöhung der Lösungsmittelpolarität ansteigt. Die erhöhte Polarität des Lösungsmittels führt dabei zu einer Reduktion der Lebensdauer im niedrigsten angeregten Zustand (τ_4), während die Verkürzung der Konjugation mit einer stärkeren Lösungsmittelabhängigkeit des τ_4 -Wertes verbunden ist. Nach Deprotonierung der Carboxyl-Gruppe in Methanol/ KOH verschwindet die ICT-Bande nahezu vollständig und der τ_4 -Wert nähert sich dem in n -Hexan an. Messungen an 12'-Säure in Methanol bei verschiedenen pH-Werten deuteten darauf hin, dass τ_4 der Titrationskurve des Carotinoids folgt. Dies legt eine Erniedrigung des Dipol- bzw. Ladungstransfercharakters durch die basische Umgebung nahe, welche zur Erklärung der fehlenden Konvergenz der τ_4 -Werte im Methanol (10 ± 2 ps bei 8'- und 12'-Carotinal^{2,3} und bei den Peridinen $C_{33}-C_{39}$ ⁴) verwendet wird. Weiterhin zeigt sich, dass die Photochemie der Carotinsäuren in den ersten 5 ps komplexer ist als bisher angenommen wurde. Hierbei wurden die Zeitkonstanten $\tau_1 \leq \sigma$, $\tau_2 = 0,3 - 0,8$ ps und $\tau_3 = 2 - 8$ ps ermittelt (globale Anpassung). τ_2 wird einer schnellen $S_1 \rightleftharpoons$ ICT-Gleichgewichtseinstellung kurze Zeit nach Anregung zugeordnet, wobei der Amplitudenverlauf darauf hindeutet, dass diese in den meisten Fällen mit einem Verlust an ICT-Population und einem Anstieg an S_1 -Population einhergeht. Die Zeitkonstante τ_3 könnte bei 10'-Säure und 12'-Säure im Bereich der S_1 -Bande aus einer Schwingungsrelaxation resultieren, während das Auftreten von τ_3 in Methanol im Bereich der ICT-Bande von einer Lösungsmittelrelaxation stammen könnte.

Für das Fluoreszenzchromophor Patman wurden zunächst die stationären Stokes-Verschiebungen in den Lösungsmitteln Methanol, Methanol/ Wasser 2:1, Butanol, Ethylenglykol und Acetonitril berechnet, wobei eine Abhängigkeit von Kosowers z -Werten festgestellt wurde. Bei den zeitaufgelösten Spektren von 490-750 nm wurde eine Abnahme der Halbwertsbreite der transienten Absorptionsbande festgestellt, welche in protischen Lösungsmitteln am Stärksten ausgeprägt ist. Die Resultate der globalen Anpassung deuten auf das Vorhandensein einer ICT-Vorläufer Komponente mit lösungsmittelabhängigen Lebensdauern von 10 - 200 ps und einer schnelleren Komponente (1 - 3 ps) hin. Für die Beschreibung der Photodynamik des angeregten Patman-Chromophors wurde folgendes Modell vorgeschlagen: Kurze Zeit nach Anregung ist der lokal angeregte Zustand besser solvatisiert und hat eine niedrigere Energie als der ICT-Zustand. Im Verlauf der Lösungsmittelrelaxation, deren Geschwindigkeit von der Polarität und der Viskosität des Lösungsmittels abhängig ist, wird der ICT-Zustand jedoch stärker stabilisiert als der LE-Zustand. Aufgrund dessen kommt es zu einem

bestimmten Zeitpunkt zu einer Durchschneidung beider Potentialkurven, wodurch der LE \rightarrow ICT Übergang begünstigt wird. Für das System Patman in Wasser wurde eine weitaus geringere Stokes-Verschiebung und eine verringerte Fluoreszenzintensität sowie ein gänzlich anderer Verlauf der TA-Signale beobachtet. Dies wurde auf das Vorliegen einer Aggregatform zurückgeführt. Die zeitaufgelösten Spektren von Patman in PS₁₉ – PEO₁₉ deuteten dagegen auf eine Lösungsmittelrelaxation in der Mizelle hin. Diese ist jedoch im Vergleich zu den organischen Lösungsmitteln schwächer ausgeprägt und verlangsamt.

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen	vii
1 Einleitung	1
1.1 Fluoreszenzsonden	1
1.2 Lösungsmiteleinflüsse	4
1.2.1 Statische Stokes-Verschiebung	4
1.2.2 Dynamische Lösungsmittelrelaxation	9
1.2.3 Modelle zur Beschreibung der spektralen Verschiebung	13
1.3 Carotinoide	14
1.3.1 Photophysik von C_{2h} -Carotinoiden	14
1.3.2 Carbonylsubstituierte Apocarotinoide	15
1.3.3 Kinetische Modelle	19
2 Experimenteller Aufbau	23
2.1 Regenerativer Verstärker	23
2.2 Verstärkung des Oszillatorpulses	25
2.3 Kompression	27
2.4 Erzeugung des Probelichts	28
2.5 400 nm-Pump-Probe-Absorptionsspektroskopie	29
2.6 Elektronische Ablaufsteuerung	31
2.7 Zeitauflösung	31
2.8 Anpassung der transienten Absorptionssignale	32
3 Spektroskopische Untersuchungen an Patman	35
3.1 Konzentrationsabhängigkeit der Photophysik in Wasser und Methanol	35
3.2 Stationäre Absorptions- und Emissionsspektren	37
3.3 Zeitaufgelöste Messungen in organischen Lösungsmitteln	42
3.3.1 Patman in Methanol	42
3.3.2 Patman in Butanol	46
3.3.3 Patman in Ethylenglykol	50
3.3.4 Patman in Methanol/Wasser 2:1	53
3.3.5 Patman in Acetonitril	56
3.3.6 Diskussion	60
3.4 Stationäre Absorptionsspektren in wässrigen Medien	64

3.5	Zeitaufgelöste Messungen in wässrigen Medien	65
3.5.1	Patman in Wasser	65
3.5.2	Patman in PS ₁₉ – PEO ₁₉	69
4	Spektroskopische Untersuchungen an β-Apo-Carotinsäuren	73
4.1	Stationäre Absorptionsspektren	73
4.2	10'- β -Apo-10'-Carotinsäure (10'-Säure)	75
4.2.1	10'-Säure in <i>n</i> -Hexan	75
4.2.2	10'-Säure in Methanol	81
4.2.3	TA-Signale bei Probewellenlängen im Nahen Infrarot (NIR) . . .	86
4.3	12'- β -Apo-12'-Carotinsäure (12'-Säure)	87
4.3.1	12'-Säure in <i>n</i> -Hexan	87
4.3.2	12'-Säure in Methanol	91
4.3.3	12'-Säure in Methanol/ KOH	95
4.4	14'- β -Apo-14'-Carotinsäure (14'-Säure)	99
4.4.1	14'-Säure in Hexan	99
4.4.2	14'-Säure in Methanol	103
4.4.3	14'-Säure in Methanol/ KOH	108
4.5	Diskussion	111
4.5.1	Amplitudenspektren (Paralleles Abklingmodell)	111
4.5.2	Sequentielles Abklingmodell	115
5	Ausblick	119
6	Anhang	121
6.1	Abklingverhalten zweier miteinander im Gleichgewicht stehenden Spezies	121
6.2	Entwicklungsassoziierte Differenzspektren	122
	Literaturverzeichnis	125

Verwendete Abkürzungen

BuOH	Butanol
CD	Cavity Dumper
CT	Ladungstransfer (charge transfer)
EADS	Entwicklungsassoziierte Differenzspektren (evolution associated difference spectra)
EG	Ethylenglykol
Hex	<i>n</i> -Hexan
IC	innere Konversion (internal conversion)
ICT	intramolekularer Ladungstransfer (intramolecular charge transfer)
IVR	intramolekulare Schwingungsrelaxation (intramolecular vibrational relaxation)
KOH	Kaliumhydroxid
LE	lokal angeregt (locally excited)
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
NIR	nahes Infrarot
OPA	kollinear phasenangepasster optisch parametrischer Verstärker (collinear optical parametric amplifier)
Q-switch	Güteschalter (quality-switch)
RegA	regenerativer Verstärker (regenerative amplifier)
SHG	Erzeugung der zweiten Harmonischen (second harmonic generation)
SVD	Singulärwertzerlegung (Singular Value Decomposition)
TA	Transiente Absorption
TCSPC	Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen (time correlated single photon counting)
TRSS	zeitaufgelöste Stokes-Verschiebung (time resolved Stokes-shift)
Vis	sichtbar (visible)

1 Einleitung

1.1 Fluoreszenzsonden

In den letzten Jahrzehnten hat die Verwendung von Fluoreszenzsonden zur Untersuchung biologischer Systeme zunehmend an Bedeutung gewonnen. Besonders häufig werden dabei Donor-Akzeptor substituierte Chromophore mit stark unterschiedlichen Dipolmomenten im Grund- bzw. im angeregten Zustand verwendet, um die lokale Umgebung in Membranen,^{5–7} Proteinen,^{8–11} Nucleinsäuren,^{12,13} Mizellen, Vesikeln und anderen Nanopartikeln^{14–19} zu proben. Prominente Vertreter dieser Chromophor-Klasse sind Prodan und seine Derivate, wie etwa Laurdan oder Patman (Abbildung 1.1). Allen drei Fluorophoren gemein ist der 6-Acyl-2-Amino substituierte Naphtalinring, welcher als Chromophor dient und eine starke Abhängigkeit des Emissionsübergangs bzw. der Stokes-Verschiebung von den chemischen Eigenschaften der Umgebung verursacht. Prodan wurde erstmalig 1979 von Weber²⁰ synthetisiert und die Synthese von Patman wurde 1985 durch Lakowicz²¹ beschrieben.

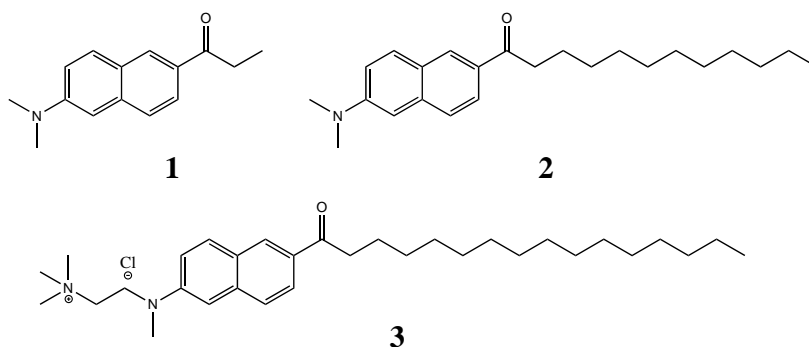


Abbildung 1.1: Strukturformeln von Prodan **1** , Laurdan **2** und Patman **3**.

Die mit dem Donor-Akzeptor Substitutionsmuster einhergehenden stark unterschiedlichen Dipolmomente im Grundzustand (μ_G) und im angeregten Zustand (μ_E) wurden für Prodan aus der solvatochromen Stokes-Verschiebung mittels Lippert-Mataga-Auftragung^{22,23} bzw. durch Berechnung nach Bilot-Kawski²⁴ in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und liegen zwischen $\mu_E = 10$ bzw. 8,1 D und $\mu_G = 3,8$ bzw. 2,1 D. Für Patman und Laurdan wurden ähnliche Dipolmomente gefunden.^{21,25,26} Die Differenz

der Dipolmomente ist generell umso größer, je stärker die Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften der Substituenten ausgeprägt sind. Wird bei Prodan die Propionylgruppe gegen eine Sulfonatgruppe ($-\text{HSO}_3$) und die Dimethylaminogruppe gegen einen unsubstituierten NH_2 -Rest ausgetauscht, so wird aufgrund der erhöhten Akzeptorstärke und der erniedrigten Donorstärke ein, im Vergleich zu Prodan, nur geringfügig höherer Dipolmomentunterschied von $\Delta\mu = 9 \text{ D}$ erhalten.²⁷ Wird ausschließlich die Propionylgruppe substituiert so findet man $\Delta\mu = 20 \text{ D}$. Extrem hohe Dipolmomentunterschiede von $\Delta\mu = 49 \text{ D}$ werden bei Substitution mit NPhMe als Donor erhalten (N-Phenyl-N-Methyl-2-Aminonaphtalin-6-Sulfonat).

Aufgrund der Donor-Akzeptor Substitution wird für Prodan und seine Derivate weiterhin die Bildung eines intramolekularen Ladungstransfer Zustands (ICT) angenommen,²⁸ welcher aus dem unpolaren lokal angeregten Franck-Condon Zustand (LE) gebildet, und insbesondere in polar-protischen Lösungsmitteln stabilisiert wird. Hierbei gibt es Hinweise darauf, dass LE und ICT als zwar stark koppelnde aber dennoch getrennte Zustände vorliegen²⁸ (siehe auch Abschnitt 1.2).

Als Modellsystem für Membrane dienen häufig Phospholipid-Doppelschichten aus Dipalmitoyl-Phosphatidylcholin (DPPC, Abbildung 1.2) welche in wässrigen Medien aggregieren und so membranartige Strukturen mit einem hydrophoben Inneren und einem hydrophilen Äußeren bilden. Die Aggregate liegen in verschiedenen Phasen vor die abhängig von der Temperatur und den verwendeten Doppellipiden sind. Hierbei probt jeder Chromophor eine etwas andere lokale Umgebung und man findet Prodan nahe der Doppellipid/Wasser Grenzfläche, während Patman aufgrund der apolaren CH-Seitenkette tiefer in die unpolaren Regionen des Lipophils eingelagert ist.²⁹ Die unterschiedlichen lokalen Umgebungen von Prodan und Patman finden sich in den unterschiedlichen Lagen der statischen Emissionsmaxima sowie den verschiedenen zeitlichen Entwicklungen der Stokes-Verschiebungen wieder.²⁹ Die verlangsamte Stokes-Verschiebung von Patman ($\tau_s = 1,7 \text{ ns}$) gegenüber Prodan ($\tau_s = 1 \text{ ns}$) deutet dabei auf eine erhöhte lokale Viskosität hin und die stärkere Stokes-Verschiebung des stationären Emissionsspektrums von Prodan ($\Delta\tilde{\nu} = 3750 \text{ cm}^{-1}$ vs. 3000 cm^{-1}) zeigt eine polarere Umgebung an. Ein weiteres Beispiel für die Chromophor spezifische Wechselwirkung mit der lokalen Umgebung ist die hohe Sensibilität von Patman gegenüber anderen Ionen. So erhöht sich die Stokes-Verschiebung von Patman in DOPC (Dioleoylphosphatidylcholin) bei Zugabe des kationischen Doppellipids DOTAP nahezu linear mit dem DOTAP Stoffmengenanteil.²⁹ Gleichzeitig wird der beobachtete Relaxationsprozess immer schneller. Für Laurdan wird dagegen an dieser Stelle kaum eine Abhängigkeit der Stokes-Verschiebung von der DOTAP Konzentration gefunden und der Relaxationsprozess wird erst bei hohen Stoffmengenanteilen beschleunigt.

Aufgrund der hohen Sensibilität gegenüber der lokalen Umgebung lassen sich weiterhin die Phasenübergangstemperaturen derartiger Phospholipid-Doppelschichten durch Extrapolation der temperaturabhängigen Lage der Emissionsmaxima bestimmen.^{28,30}

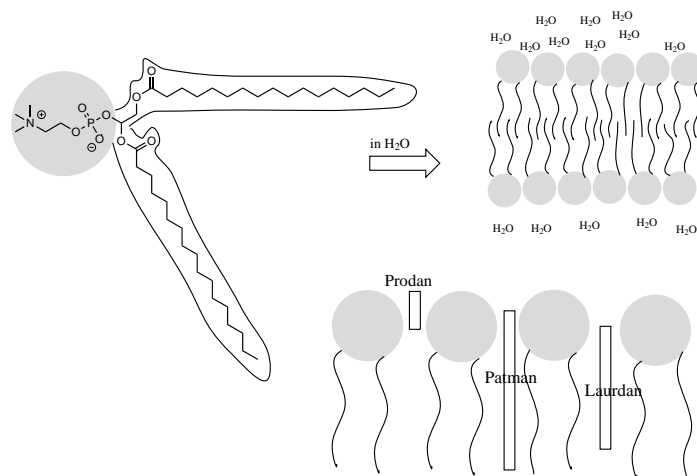


Abbildung 1.2: Strukturformel von DPPC. Weiterhin gezeigt ist die Aggregation in wässriger Lösung und die ungefähre Einlagerungstiefe der Chromophore in die gebildete Membran.²⁹

Obwohl bereits auf die Wichtigkeit der Untersuchung der Ultrakurzzeitdynamik von Prodan und seinen Derivaten hingewiesen wurde,³¹ sind trotz der Vielfalt an Veröffentlichungen über die statische und dynamische Abhängigkeit der Emissionsbanden von der lokalen Umgebung, an dieser Stelle noch keine zeitaufgelösten Messungen im unteren Pikosekundenbereich in der Literatur zu finden. Hierbei würden sich Fluoreszenz-Hochkonversions oder Kerr-Linsen geschaltete Fluoreszenzmessungen sowie transiente Absorptionsexperimente, jeweils mit Zeitaufösungen im Femtosekundenbereich besonders eignen. Die beiden erst genannten haben den Vorteil, dass unabhängig von einer dynamischen Überlappung von Emissions- und Absorptionsbande, immer das überlagerungsfreie Emissionsspektrum erhalten wird. Daher kann aus der Zeitabhängigkeit der integrierten Bandenintensität die zeitaufgelöste Stokes-Verschiebung berechnet werden, so dass dem Solvatationsprozess eine Geschwindigkeitskonstante zugeordnet werden kann. Transiente Absorptionsmessungen bieten dagegen den Vorteil, sowohl die Emissions- als auch die Absorptionsbande des angeregten Chromophors zu erfassen. Allerdings entspricht das gemessene Spektrum in einem bestimmten Zeit- und Spektralbereich der abhängig vom Chromophor ist einer mehr oder weniger starken Überlagerung beider Banden. Um die reine transiente Absorption zu erhalten, muss der Anteil der Emission subtrahiert werden. Dazu wird das zeitaufgelöste Fluoreszenzspektrum bei einer Verzögerungszeit bei welcher die transiente Absorption weitestgehend abgeschlossen ist auf das transiente Absorptionsspektrum skaliert. Für die Interpretation von transienten Absorptionsspektren ist weiterhin die Kenntniss der Dynamik und Struktur der durch das Probephoton angeregten Zustände notwendig, da diese, neben dem durch das Pumpphoton bevölkerten Zustand, den zeitlichen Verlauf der einzelnen Transienten mitbestimmen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Einblick in die Ultrakurzzeitdynamik von Prodan in verschiedenen organischen Lösungsmitteln sowie wässrigen Medien und Mizellen zu geben. Die dazu durchgeführten zeitaufgelösten transienten Pump-Probe-Absorptionsmessungen (Zeitauflösung σ um 100 fs) wurden ergänzt durch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen ($\sigma \approx 50$ ps).¹

1.2 Lösungsmiteleinflüsse

1.2.1 Statische Stokes-Verschiebung

Das wichtigste Kriterium zur Beurteilung der Wechselwirkung eines angeregten Chromophors mit seiner Lösungsumgebung ist die Stokes-Verschiebung. Diese ist definiert als die Energiedifferenz zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsschwerpunkt in den jeweiligen stationären Spektren. Die als Stokes-Verluste bezeichneten fehlenden Energiebeträge zwischen absorbiertem und emittiertem Licht werden u.a. durch Schwingungsenergielaxation durch Schwingungsenergietransfer mit dem Lösungsmittel, Dipol-Relaxation und andere Relaxationswechselwirkungen mit dem Lösungsmittel verursacht. Betrachtet man für Prodan und seine Derivate den Übergang in den ersten angeregten Zustand, so entstehen die Stokes-Verluste hauptsächlich durch Solvationsdynamik als Antwort auf das geänderte Dipolmoment des Chromophors. Um den Lösungsmiteleinfluss genauer spezifizieren zu können, werden die Chromophor-Solvens Wechselwirkungen unterteilt in:

1. generelle Lösungsmiteleinflüsse
2. spezifische Wechselwirkungen zwischen Solvens und Farbstoff wie Wasserstoffbrücken oder erhöhte lokale Polarität in Mischungen
3. Ladungstransfer im Chromophor und nachfolgende Stabilisierung des CT-Zustands
4. sonstige, wie Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen bei hohen Konzentrationen

Interpretiert man die in Tabelle 1.1 gezeigten lösungsmittelabhängigen Stokes-Verschiebungen von Prodan unter dem Gesichtspunkt genereller Lösungsmiteleinflüsse, so läßt sich der Chromophor in erster Näherung durch einen Dipol in einem sphärischen Hohlraum darstellen, welcher sich in einem Lösungsmittelkontinuum befindet (Onsager-Modell). Die mit der Anregung des Chromophors einhergehende Vergrößerung des Dipolmomentes stellt eine Änderung des lokalen elektrischen Feldes dar, auf welche das umgebene Lösungsmittelkontinuum reagiert. Die Antwort der Lösungsumgebung auf das geänderte Dipolmoment wird in diesem Fall durch den Brechungsindex n und die Dielektrizitätskonstante ϵ_r beschrieben. Die Ermittlung von ϵ_r erfolgt

Lösungsmittel	Cyclohex.	C ₆ H ₆	CHCl ₃	Aceton	MeCN	<i>i</i> -PrOH	EtOH	MeOH	H ₂ O
$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ (Ref. ²⁰)	4302	4416	5284	6448	6926	-	7616	8206	8646
$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ (Ref. ³²)	3904	-	5151	-	6407	6817	-	7465	-

Tabelle 1.1: Stokes-Verschiebungen von Prodan in verschiedenen Lösungsmitteln

durch Wechselstrom-Impedanz-Spektroskopie, welche über den komplexen Widerstand (Z^*) der Probe auch die komplexe Dielektrizitätszahl ϵ^* (dielektrische Permittivität, $\epsilon^* = (\omega \cdot C_0 \cdot Z^*)^{-1}$) liefert.³³ Hierbei werden Frequenzen von $10^{-6} - 10^8$ Hz verwendet, wobei zusätzlich die Phasendifferenz zwischen Strom und Spannung gemessen wird. Die Dielektrizitätskonstante ist dann ein Mass für die Erhöhung der Kondensatorkapazität durch das Dielektrikum. Hierbei ruft das elektrische Feld des Kondensators eine Polarisierung im Medium hervor, welche sich aus Beiträgen der Diffusions-, Orientierungs-, Ionen- und der Elektronenpolarisierbarkeit zusammensetzen kann und dessen Abhängigkeit vom elektrischen Feld entweder linear ist oder die Form einer Hysterese-Kurve hat. Die Impedanz-Spektroskopie kann in der Zeitdomäne oder in der Frequenzdomäne durchgeführt werden. Bei der Zeitdomäne wird das Dielektrikum dem gesamten zu untersuchenden Frequenzbereich ausgesetzt. Hierbei ändern sich Phase und Amplitude des gemessenen Stroms in Abhängigkeit von der Frequenz. Anschließend wird mittels Fourier-Transformation der komplexe Widerstand erhalten. Für die graphische Darstellung des dielektrischen Verhaltens dienen Bode-Diagramme und Ortskurven. Letztere geben ϵ^* in der komplexen Ebene wieder und enthalten sowohl den Real- und Imaginärteil als auch die Phaseninformation. Bei den Bode-Diagrammen ist die Abhängigkeit des Betrags vom komplexen Widerstand (bzw. der dielektrischen Permittivität) von der eingestrahlten Frequenz gezeigt. Betrachtet man das schematische Bode-Diagramm in Abbildung 1.3, so ist zu erkennen, dass die Probe mit Erhöhung der Frequenz immer durchlässiger wird. Hierbei verschwindet zunächst die Orientierungspolarisation, bei sehr hohen Frequenzen auch die elektronische Polarisation. Hierbei können ausschließlich Lösungsmittelmoleküle mit permanentem Dipolmoment Beiträge zur Orientierungspolarisierbarkeit liefern.

Da der Brechungsindex mittels sichtbarem Licht bestimmt wird, enthält dieser ausschließlich die elektronische Polarisierbarkeit (α_E), die Dielektrizitätskonstante dagegen noch den Tieffeldanteil der Orientierungspolarisierbarkeit (α_{OR}).

Da Absorptionsvorgänge auf einer Zeitskala umgekehrt proportional zur Frequenz des eingestrahlten Lichts stattfinden, können diese lediglich durch die elektronische Polarisierbarkeit des Lösungsmittels beeinflusst werden. Vergleicht man die Auswirkungen von α_E auf die Stabilisierung von Grund- und angeregtem Zustand mit dem ungestörten System in der Gasphase, so ergibt sich aufgrund von $\mu_E > \mu_G$ eine etwas stärkere Stabilisierung des angeregten Zustands, wodurch die Absorptionsspektren im Vergleich zur Gasphase rotverschoben vorliegen (bei $\mu_E < \mu_G$ findet man eine Blauverschiebung). Ähnliches gilt für den Einfluss von α_E auf den Emissionsübergang. Im Gegensatz zur

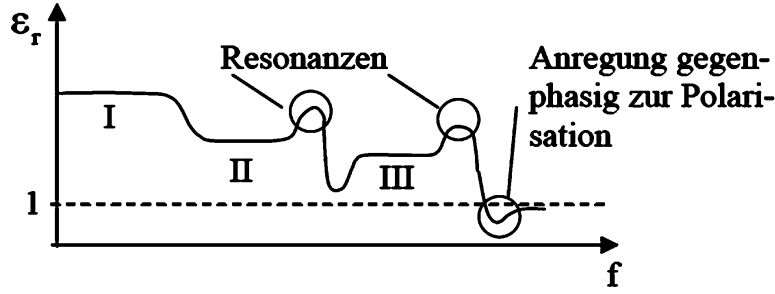


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung für die Abhängigkeit des Betrags der komplexen Dielektrizitätszahl von der Frequenz. I: Orientierungspolarisation, II: Ionenpolarisation, III: elektronische Polarisation.³³

instantanen Elektronenpolarisierbarkeit ist die Orientierungsrelaxation durch Rotation der Lösungsmitteldipole wesentlich langsamer. Die Zeitkonstante dieses Prozesses ist, ein konstantes Lösungsmitteldipolmoment vorausgesetzt, abhängig von Viskosität und Temperatur.²⁸ Die reine Orientierungspolarisierbarkeit kann aus ϵ_r und n erhalten werden, wenn bei der durch die Debye-Gleichung beschriebenen molaren Polarisierbarkeit P_M der Hochfeldanteil unter Verwendung der Maxwell-Gleichung ($\epsilon_r = n^2$) subtrahiert wird.

$$\Delta f = f(\epsilon_r) - f(n) = \frac{\epsilon_r - 1}{2 \cdot \epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2 \cdot n^2 + 1}$$

Die Abhängigkeit der Stokes-Verschiebung von Δf wird durch die Lippert-Mataga-Gleichung^{22,23} beschrieben. Eine linearer Zusammenhang ist ein Zeichen für die Dominanz genereller Lösungsmiteleinflüsse. Zur Erläuterung dient Abbildung 1.4. Obwohl die Annahme eines Lösungsmittelkontinuums einem makroskopischen Bild entspricht, wurde zwecks besserer Veranschaulichung der Lösungsmittelrelaxation ein mikroskopisches Bild verwendet. Der Chromophordipol befindet sich dabei im reaktiven Feld des Lösungsmittelkontinuums, welches sich aus Beiträgen der Orientierungspolarisierbarkeit und der elektronischen Polarisierbarkeit des Lösungsmittels zusammensetzt und die allgemeine Form $R = \frac{2 \cdot \mu \cdot f}{a^3}$ (mit a = Radius der Kugel) hat. Hierbei ist $f(\alpha_E) = \frac{n^2 - 1}{2 \cdot n^2 + 1}$ und $f(\alpha_{OR}) = \Delta f$. Die Energie des Grundzustandes relativ zur Gasphase (E_V) ist dann durch die Dipol-Dipol Wechselwirkung um $\mu_G \cdot (R_{OR}^G + R_E^G)$ abgesenkt. Berechnet man auf diese Weise die Energie des Absorptions- und des Emissionsübergangs unter der Voraussetzung, dass die Orientierungsrelaxation wesentlich schneller als der Fluoreszenzübergang verläuft, so heben sich die Beiträge der elektronischen Polarisierbarkeit weg und man erhält die Lippert-Mataga Gleichung:

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{2 \cdot \Delta f}{h \cdot c \cdot a^3} \cdot (\mu_E - \mu_G)^2 + \text{konst.}$$

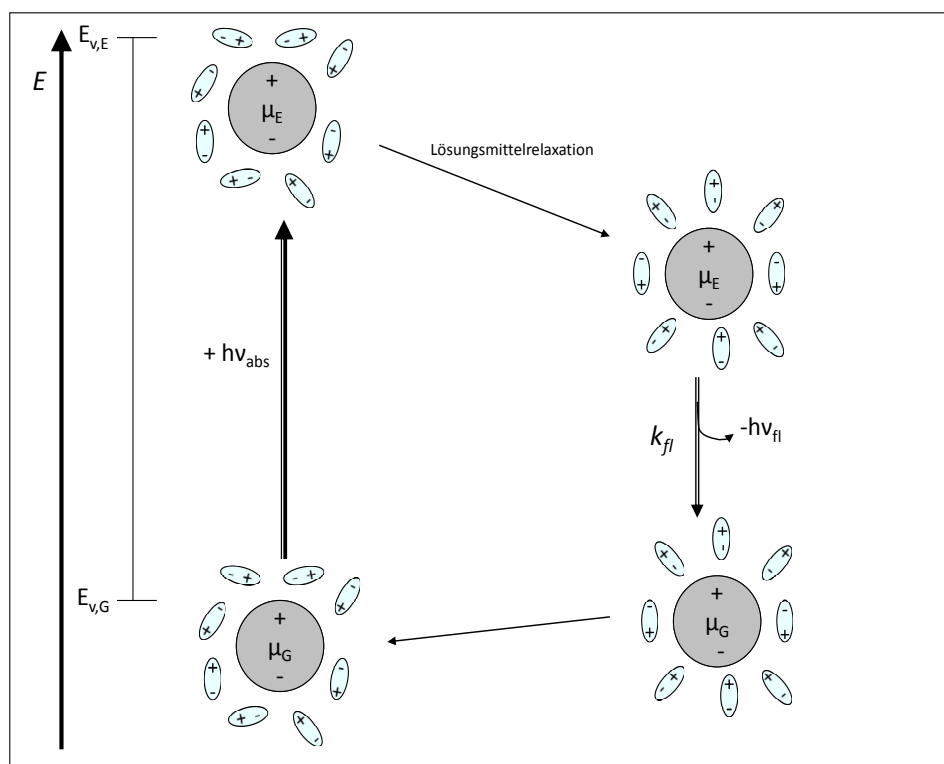


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Lösungsmittelrelaxation eines Chromophors mit geändertem Dipolmoment im angeregten Zustand.

Die für die Ableitung der Lippert-Mataga Gleichung gemachten Annahmen (sphärischer Hohlraum, nur Orientierungsrelaxation), führen in der Regel zu einer guten Übereinstimmung bei aprotischen Lösungsmitteln. Jedoch findet man bei den in Tabelle 1.1 gezeigten Stokes-Verschiebungen für Prodan in *i*-Propanol eine ähnliche Rotverschiebung wie in Acetonitril, was ein deutliches Zeichen für das Vorhandensein von spezifischen Solvenz-Chromophor Wechselwirkungen ist.

Liegen spezifische Solvens-Farbstoff Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen vor, so sind diese meist den Polaritätseffekten übergeordnet. So können bereits kleinste Zusätze eines protischen Lösungsmittels zu einer Lösung von 2-Acetyl-Anthracen in *n*-Hexan eine drastische Rotverschiebung des Emissionsübergangs bewirken,³⁴ der sich durch die nur leicht geänderte Dielektrizitätskonstante nicht erklären lässt. Andererseits können die protischen Effekte auch weniger dominieren, wenn bereits eine hinreichend starke Wechselwirkung mit einem polar-aprotischen Lösungsmittel (z. B. Dioxan) besteht. In diesem Fall fällt die Rotverschiebung bei Zugabe des protischen Lösungsmittels geringer aus.

Weiterhin wird bei vielen Donor-Akzeptor substituierten Chromophoren beobachtet, dass zusätzlich zu dem vergrößerten Dipolmoment des lokal angeregten Zustands eine

Lösungsmittel	ρ	η	ϵ_r	n_D^{20-25}	Δf	π^*	α	β	E_T^{35}	z^{36}
H ₂ O	1	1	80	1,33302	0,32	1,17 ³⁷	0,4 ³⁷	1,09 ³⁷	63,1	94,6
MeOH	0,79	0,59	33,6	1,330	0,306	0,6 ³⁸	0,98 ³⁸	0,66 ³⁸	55,5	83,6
MeOH/H ₂ O 2:1	0,9	0,8	58	1,3316	0,3172	-	-	-	-	-
BuOH	0,81	2,9	17,8	1,3985	0,26	0,46 ³⁸	0,79 ³⁸	0,84 ³⁸	-	77,7
EG	1,11	21	37	1,43642	0,273	0,92 ³⁷	0,9 ³⁷	0,52 ³⁷	56,6	85,1
MeCN	0,78	0,4	37,5	1,3442	0,305	0,85 ³⁹	0,15 ³⁹	0,4 ³⁹	46	71,3
<i>n</i> -Hexan	0,66	0,32	1,9	1,3748	0,001	-0,04 ³⁸	0 ³⁸	0 ³⁸	-	-

Tabelle 1.2: Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel bei 20 °C. ρ : Dichte in g/mL, η : Viskosität in mPa·s. Berechnung von Δf durch: $\Delta f = \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}$. Die Werte für das MeOH/H₂O-Gemisch wurden über die Stoffmengenanteile abgeschätzt.

weitere, sich anschließende Ladungsseparierung stattfindet, wodurch der stabilisierende Einfluss polarer Lösungsmittel auf den gebildeten CT-Zustand weiter ansteigt. Dies zeigt sich zum einen in der Zeitabhängigkeit von μ_E^{24} und zum anderen durch temperaturabhängige Messungen mit verschiedenen Relaxationsgeschwindigkeiten.²⁹

Es sei noch erwähnt, dass eine Reihe weiterer, empirischer, Lösungsmittelskalen existieren. Für die Polarität können der E_T -Wert von Dimroth³⁵ oder die z -Werte von Kosower³⁶ verwendet werden. Weiterhin findet auch der π^* -Wert von Taft und Kamlet⁴⁰ Anwendung als Maß für die Polarisierbarkeit und die Dipolarität. Dieser wird bei protischen bzw. basischen Lösungsmitteln häufig zusammen mit dem Protizitätsparameter α bzw. dem Basizitätsparameter β verwendet. Die Gewichtung der einzelnen Parameter erfolgt über multiple lineare Regression der spektralen Daten gegen die Lösungsmittel. Die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf einen speziellen Chromophor dessen Eigenschaften generalisiert werden. Die z -Werte wurden durch Messung an alkylsubstituierten Pyridiniumsalzen erhalten und die E_T -Werte mittels Pyridinium N-Phenol-betaïn, welches als Zwitterion vorliegt und somit empfindlicher auf die Lösungsumgebung reagiert. Beide finden Anwendung bei der Interpretation von Absorptionsspektren, wobei angenommen wird, dass hauptsächlich der Grundzustand beeinflusst wird. Die π^* -Werte beziehen auch die Stabilisierung des angeregten Zustands mit ein. Als Sonde werden u.a. die leicht polarisierbaren Bitiophene verwendet.⁴¹ Zur Bestimmung der α bzw. β -Werte werden Nitroanisol bzw. Nitroaniline verwendet. Hierbei werden als Referenzpunkte die π^* -Werte in Dimethylsulfoxid willkürlich auf 1 (relativ leicht polarisierbar) gesetzt. Für die Acidität dient Methanol als Referenz ($\alpha_{\text{MeOH}} = 1$) und für die Basizität wird Hexamethylphosphorsäuretriamid verwendet. Als Nullreferenz dient in allen Fällen Cyclohexan. Häufig werden hierbei die Daten verschiedener Farbstoffe gemittelt um die π^* -, α - und β -Werte abzuleiten. Obwohl die genannten Lösungsmittelparameter seit ihrer Einführung eine breite Anwendung in der Interpretation von stationären Spektren gefunden haben, sei darauf hingewiesen, dass die Verwendung eines einzelnen Farbstoffes zur Charakterisierung eines Lösungs-

mittelparameters fehlerbehaftet ist, da Chromophor ausgehende spezifische Solvenz-Chromophor Wechselwirkungen nicht angemessen berücksichtigt werden können.

1.2.2 Dynamische Lösungsmittelrelaxation

Zur Darstellung der Zeitabhängigkeit von Lösungsmittelrelaxationen werden Korrelationsfunktionen $C(t)$ verwendet. Eine Korrelationsfunktion ist ein Maß für die lineare Übereinstimmung zwischen zwei Funktionen $x(t)$ und $y(t)$, wenn diese um $t + \Gamma$ gegeneinander verschoben werden. Normiert hat $C(t)$ die allgemeine Form:

$$C(t) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x(\Gamma) \cdot y(t + \Gamma) d\Gamma}{\int_{-\infty}^{+\infty} x(\Gamma) \cdot y(\Gamma) d\Gamma} = \frac{\langle x(0) \cdot y(t) \rangle}{\langle x(0) \cdot y(0) \rangle}$$

1.2.2.1 Dielektrische Relaxation

Die Bestimmung der dielektrischen Relaxationszeit eines Lösungsmittels erfolgt durch dielektrische Verlustspektroskopie. Diese ermöglicht es Zeitkonstanten bis zu Größenordnung von etwa 10 ps zu ermitteln. Kürzere Zeitkonstanten können mittels Femtosekunden-THz-Spektroskopie^{42,43} aufgelöst werden. Bei der zuletzt genannten wird zunächst die Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes nach Anregung durch einen fs-THz-Pumpimpuls bei verschiedenen Schichtdicken bestimmt. Dabei wird der Detektor für den Probepuls durch einen verzögerten fs-Puls mit Wellenlängen im sichtbaren Bereich geschaltet. Bei beiden Techniken wird die, von der temporären Orientierungsbewegung der Dipole des Mediums abhängige, Phasenverzögerung der longitudinalen und transversalen Komponenten durch anschließende Fourier-Transformation des Spektrums in den Frequenzbereich erhalten. Die gemessenen Daten werden auf Basis der Korrelationsfunktion für das gesamte Dipolmoment \vec{M} des Lösungsmittels beschrieben. Hierbei führt die starke Ortsabhängigkeit der Korrelation neben einer Zeitabhängigkeit auch zu einer Abhängigkeit vom Wellenvektor ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$), so dass für die Antwortfunktion des gesamten Dipolmoments auf das eingestrahelte Feld geschrieben werden kann:

$$\vec{M}(k, t) = \sum_{i=1}^N \mu_i(t) \cdot \exp(ik \cdot r_i(t))$$

Für die Autokorrelation von $\vec{M}(k, t)$ gilt somit:

$$C_{\vec{M}}(t) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \vec{M}(k, \Gamma) \cdot \vec{M}(k, t + \Gamma) d\Gamma}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\vec{M}(k, \Gamma)|^2 d\Gamma}$$

Aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der longitudinal und transversal ausgerichteten Komponenten erhält man zwei Korrelationsfunktionen \vec{M}_L und \vec{M}_T . Die Berechnung der Autokorrelationsfunktion erfolgt über inverse Laplace-Transformation der spektral abhängigen Dielektrizitätskonstante $\epsilon^*(\nu)$. Diese kann beschrieben werden durch:⁴⁴

$$\begin{aligned}\epsilon^* &= \epsilon' - i \cdot \epsilon'' \\ \text{mit: } \epsilon' &= n^2 - \alpha^2 k^2 \text{ und } \epsilon'' = 2\alpha n \cdot k\end{aligned}$$

$\alpha(\nu)$ ist hierbei die optische Absorptionskonstante. Es existieren verschiedene Modelle zur Parametrisierung von $\epsilon^*(\nu)$, wie das Debye-Modell, die Cole-Cole Funktion und andere. Das Debye-Modell liefert die dielektrische Relaxationskonstante τ_{Di} über:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^n \frac{\epsilon_i - \epsilon_{i+1}}{1 + i \cdot 2\pi \nu \tau_{Di}}$$

Liegen n Relaxationsprozesse vor, so ist ϵ_1 die statische Dielektrizitätskonstante und $\epsilon_{n+1} = \epsilon_\infty$ der Hochfrequenz-Grenzfall. Die einzelnen dielektrischen Relaxationszeiten welche mit den intermediären ϵ_i -Werten verknüpft sind, werden durch τ_{Di} wiedergegeben. Die anderen Modelle basieren im Wesentlichen auf dem Debye-Modell, mit Variationen der Form: $\sum \frac{a}{(1+b)^\beta}$ (Cole-Cole), $\sum (\frac{a}{1+b})^\gamma$ (Cole-Davidson) bzw. $\sum (\frac{a}{(1+b)^\beta})^\gamma$ (Havriliak-Negami). Bei den in Tabelle 1.3 angegebenen Zeitkonstanten τ_{Di} handelt es sich um n-exponentielle Anpassungen mittels Debye-Modell mit n = 1 in MeCN, n = 2 in Ethylenglykol und n = 3 in den anderen Lösungsmitteln. Eine derartige Anpassung beinhaltet jedoch nicht die longitudinale Komponente τ_L welche in MeCN, H₂O, und Ethylenglykol Anteile um 50 % und in MeOH Anteile von 17 % hat. Generell ist τ_D die Zeit, welche die Orientierungsrelaxation als Antwort auf ein, während der Relaxation konstantes, elektrisches Feld benötigt. Die Reaktion auf ein kurzzeitig vorliegendes, ursprüngliches Feld wird durch τ_L wiedergegeben. Für die Verknüpfung von τ_L mit τ_D gilt:

$$\begin{aligned}\tau_L &= \tau_D \frac{2\epsilon_H + \epsilon_C}{2\epsilon_T + \epsilon_C} \\ \text{mit: } \epsilon_H &= \epsilon_{\nu \rightarrow \infty} \approx n^2 \\ \epsilon_T &= \epsilon_{\nu \rightarrow 0} \approx \epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon\end{aligned}$$

Wobei ϵ_C die Dielektrizitätskonstante der den Chromophor enthaltenden Kavität ist. Für gewöhnlich gilt: $\epsilon_C = 1$.²⁸ Damit erhält man:

$$\tau_L = \tau_D \frac{2n^2 + 1}{\epsilon + 1} \approx \tau_D \frac{n^2}{\epsilon}$$

Bereits die dielektrische Relaxation reiner Flüssigkeiten ist sehr komplex, so werden für Monohydroxy-Alkohole für gewöhnlich drei τ_D -Werte und entsprechend drei Werte

für τ_L erhalten. Die Tabelle zeigt die τ_D -Werte der in dieser Arbeit untersuchten Lösungsmittel. τ_{D1} entspricht hierbei der Rotation der OH-Gruppe um die CO-Bindung im Alkohol, während τ_{D2} der Rotation des freien Alkohols zugeordnet wird. Die Rotation nach Wasserstoffbrückenbrechung wird durch die langsamste Zeitkonstante τ_{D3} beschrieben.

1.2.2.2 Dynamische Stokes-Verschiebung

Bei zeitaufgelösten Emissionsspektren von Chromophoren wird zur Beschreibung der dynamischen Stokes-Verschiebung die Korrelationsfunktion $C(t)$ häufig in der Form

$$C_{\tilde{\nu}}(t) = \frac{\tilde{\nu}_{cg}(t) - \tilde{\nu}_{\infty}}{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\infty}}$$

angegeben. Wobei $\tilde{\nu}_{\infty}$ dem Schwerpunkt des Spektrums bei $t = \infty$ und $\tilde{\nu}_0$ dem Schwerpunkt bei $t = 0$ entspricht. Die zeitabhängige Verschiebung des Emissionsschwerpunktes wird durch $\tilde{\nu}_{cg}(t) = \tilde{\nu}_{\infty} + (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\infty}) \cdot \sum A_i \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_{s,i}}\right)$ beschrieben.⁴⁵ Damit hat die Korrelationsfunktion den Vorteil unabhängig vom gesamten Ausmaß der Relaxation zu sein und es können Experimente in verschiedenen Lösungsmitteln miteinander verglichen werden. Allerdings gehen so Informationen über das Spektrum bei $t = 0$ und $t = \infty$ verloren. Durch multiexponentielle Anpassung von $C(t)$ und $\tilde{\nu}_{cg}(t)$ lassen sich die einzelnen spektralen Relaxationszeiten τ_{SRi} bestimmen. Die in Tabelle 1.3 angegebenen Werte stammen von Anpassungen an die spektralen Daten unter der Annahme, dass die beobachtete dynamische Verschiebung des Emissionsübergangs hauptsächlich durch Rotation des Lösungsmittels verursacht wird. In diesem Fall enthält die Dipol-Dipol Korrelationsfunktion erster Ordnung dieselbe Orientierungsbewegung wie die longitudinale Autokorrelationsfunktion $C_{\vec{M}}^L(t)$ und die durch Anpassung von $C_{\tilde{\nu}}(t)$ erhaltenen Zeitkonstanten entsprechen den Werten von τ_L . Die verwendete Korrelationsfunktion hat somit die Form:⁴⁶

$$C_{\tilde{\nu}}(t) = C_{\vec{M}}^L(t) = C_{\mu}^{1st}(t)^{\delta \cdot P_{\mu i}} = \left(\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mu}(\Gamma) \cdot \hat{\mu}(t + \Gamma) d\Gamma}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{\mu}(\Gamma)|^2 d\Gamma} \right)^{\delta \cdot P_{\mu i}}$$

mit δ = Dipoldichte. Abhängig vom verwendeten Exponenten $P_{\mu i}$ werden dabei verschiedene Zeitkonstanten erhalten. Diese liegen verschiedenen Annahmen über die Chromophor-Solvens Wechselwirkung zugrunde, wobei stoßinduzierte Relaxationsprozesse grundsätzlich vernachlässigt werden. So beschreibt die langsamste Zeitkonstante τ_{SR3} in Tabelle 1.3 das Verhalten der Observablen $C_{\vec{M}}^T(t)$ und enthält langreichweitige Korrelationswechselwirkungen. Die zu τ_{SR2} zugehörige Korrelationsfunktion $C_{\Delta E}(t)$ beschreibt den Chromophor als Punktdipol unter Vernachlässigung der Solvenzstruktur.

Die schnellste Zeitkonstante $\tau_{\text{SR}1}$ wird aus der longitudinalen Korrelationsfunktion $C_{\vec{M}}^{\text{L}}$ erhalten.

Lösungsmittel	τ / ps		
	τ_{Di}	$\tau_{\text{OK}i}$	$\tau_{\text{SR}i}$
H_2O	8,24 (8,4)	1,54	7,91
	0,18	0,19	0,34
	k.A.	0,04	0,17
MeOH	48 [52] (27)	9,23	42
	1,2 [13]	1,77	5
	0,16 [1,4]	0,28	2,3
MeOH/ H_2O 2:1	(24,7)	-	-
	-	-	-
	-	-	-
BuOH	[670] 528 ⁴⁷	-	-
	[27]	-	-
	[2,4]	-	-
EG	122 {145}	k.A.	106
	11 {10}	9,72	15,3
	k.A.	0,386	5,23
MeCN	3,36 (3,4) [3,48]	1,85	3,2
	k.A.	0,8	0,26
	k.A.	k.A.	0,16

Tabelle 1.3: Relaxationskonstanten der untersuchten Lösungsmittel aus dem Überblick von Maroncelli et al.⁴⁶ τ_{Di} : Dielektrische Relaxationskonstanten, $\tau_{\text{OK}i}$: Relaxationskonstanten aus Messungen zum induzierten Kerr-Effekt, $\tau_{\text{SR}i}$: Anpassungsparameter der Korrelationsfunktion zur spektralen Verschiebung von Coumarin 153. k.A.: keine Angabe in der Literatur. (Wert): aus Schmuttenmaer et al.,⁴⁴ [Wert]: aus dem Lehrbuch von Lakowicz²⁸ und {Wert}: aus Buchner *et al.*⁴⁸ Die Zeitkonstanten sind nach absteigender Größe sortiert (τ_3 ist stets die langsamste und τ_1 stets die schnellste Zeitkonstante). Weitere Details siehe Text.

1.2.3 Modelle zur Beschreibung der spektralen Verschiebung

Die Zeitabhängigkeit des Emissionschwerpunktes kann entweder durch ein kontinuierliches Relaxationsmodell oder durch ein Zwei-Zustands Modell beschrieben werden. Ersteres liegt bei einer Dominanz von generellen Lösungsmiteleinflüssen vor, während das Zwei-Zustands Modell bei LE \rightarrow CT-Übergängen oder bei einem Protonentransfer im angeregten Zustand Anwendung findet.

Eine Unterscheidung zwischen beiden Prozessen kann über die Betrachtung der Zeitabhängigkeit der Halbwertsbreite gelingen (Abbildung 1.5). Im Falle der kontinuierlichen Lösungsmittelrelaxation erwartet man zunächst keine Zeitabhängigkeit der Halbwertsbreite (linker Teil von Abbildung 1.5). Praktisch sind die Intermediatspektren jedoch ein wenig breiter. Dies hat folgende Ursache: Die instantane Erhöhung des Chromophordipols durch Lichtabsorption zwingt die Dipolorientierung des Lösungsmittels aus ihrem ursprünglichen thermischen Gleichgewicht. Somit läuft die Umorientierung zunächst endotherm ab, wodurch sich die Energie des angeregten Zustands zunächst kurzzeitig erhöht. Dies führt zu einer leichten Verbreiterung der Intermediatspektren, so dass das im linken Teil von Abbildung 1.5 gezeigte Modell eine Vereinfachung darstellt.

Dem gegenüber steht das im rechten Teil von Abbildung 1.5 gezeigte Modell zur schrittweisen spektralen Verschiebung. Hierbei handelt es sich um zwei getrennte Zustände ψ_{FC} und ψ_{CT} die stark koppeln können. Abhängig vom Überlappungsgrad beobachtet man dann entweder zwei getrennte Banden, wobei die langwelligere über die Zeit anwächst und die kurzwelligere absinkt, oder eine mehr oder weniger deutliche Zeitabhängigkeit der Halbwertsbreite.

Zur Zeit wird davon ausgegangen, dass mehrere Zustände an den Emissionsspektren

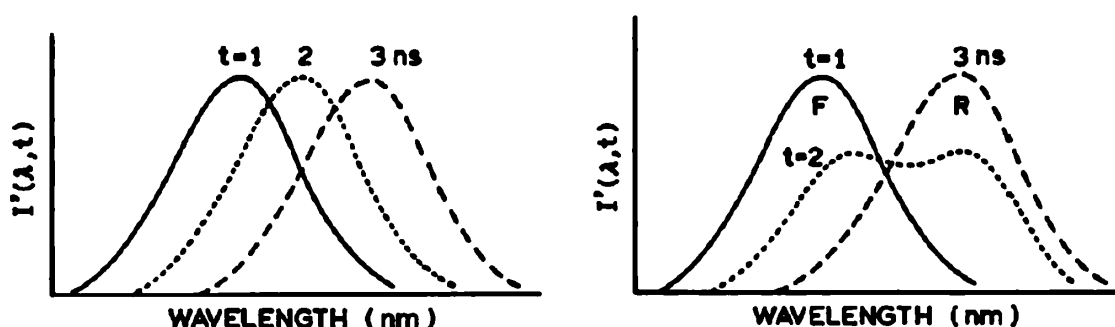


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der prinzipiell beobachteten zeitaufgelösten Emissionsspektren bei kontinuierlicher Relaxation eines Zustands (links) und bei Vorhandensein eines LE \rightarrow CT-Übergangs (rechts).²⁸ F: Franck-Condon Zustand, R: Relaxierter Zustand.

von Prodan und seinen Derivaten beteiligt sind:^{28,49} Nach Anregung des unpolaren Franck-Condon Zustands, welcher zu sehr frühen Zeiten das Emissionsspektrum dominiert, folgt Ladungstransfer im unteren Pikosekundenbereich und anschließende Stabilisierung des CT-Zustands durch das Lösungsmittel. Der Stabilisierungsprozess selbst, kann sowohl die Orientierungsrelaxation des Lösungsmittels, als auch spezifische Wechselwirkungen wie das Ausbilden oder Verstärken von Wasserstoffbrückenbindungen beinhalten.

1.3 Carotinoide

Carotinoide sind vielfach in der Natur zu finden. Von hoher Bedeutung für den Menschen sind besonders die Retinoide wie all-*trans*-Retinsäure und all-*trans*-Retinal, welche im Körper u.a. aus β -Carotin gebildet werden. Retinoide haben einen wesentlichen Einfluss auf die Zelldifferenzierung, insbesondere während der Embryonalentwicklung. Die zugehörigen Rezeptoren befinden sich im Zellkern und es wurden bereits über 530 Gene als direkte oder indirekte Ziele von all-*trans*-Retinsäure beschrieben.⁵⁰ Aufgrund epidemiologischer Studien⁵¹ wird zur Primärprävention von Krebs- und Herz-Kreislaufkrankungen eine tägliche Zufuhr von 2-6 mg β -Carotin empfohlen. Andererseits können Mengen >30 mg/Tag auch zu einer Erhöhung des Krebsrisikos führen.⁵²

Eine zentrale Rolle in der Natur nehmen Carotinoide sicherlich in der Photosynthese ein, wo sie einerseits die Lichtausbeute im blau-grünen Spektralbereich erhöhen, andererseits das Photosystem vor zu viel Licht schützen indem Singulett- und Triplett-Kanäle zur Löschung angeregter Chlorophylle bereitgestellt werden. Um die Rolle der Carotinoide in der Photosynthese besser zu verstehen, wurden in den letzten zehn Jahren eine Vielzahl an Ultrakurzpuls-Untersuchungen zur Photophysik von isolierten Carotinoiden und von Carotinoid-Chlorophyll Komplexen durchgeführt. Weiterhin wurden Carotinsäuren für ihre Anwendung in Grätzel-Solarzellen getestet.⁵³⁻⁵⁵ Apo-Carotinsäuren und Apo-Carotinale eignen sich ferner als Sonden zur Untersuchung der Solvationsdynamik in ionischen Flüssigkeiten⁵⁶⁻⁵⁹ oder Lösungsmittelgemischen.

1.3.1 Photophysik von C_{2h} -Carotinoiden

Die intramolekulare Dynamik von Carotinoiden mit C_{2h} -Symmetrie wie β -Carotin und Astaxanthin wurde zunächst durch ein einfaches Drei-Zustandsmodell mit den Singulettzuständen $S_0(1^1A_g^-)$, $S_2(1^1B_u^+)$ und $S_1(2^1A_g^-)$ beschrieben (für eine Übersicht siehe^{53,60}). Der Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ ist paritäts- und symmetrieverboten und der sehr hohe Extinktionskoeffizient im blau-grünen Spektralbereich von $10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ resultiert aus dem Übergang $S_0 \rightarrow S_2$. Nach 0-0 Anregung in den S_2 -Zustand erfolgt ultraschnelle innere Konversion (50-200 fs) in den schwingungsangeregten S_1 -Zustand. Im S_1 -Zustand

findet zunächst Schwingungsrelaxation statt. Diese verläuft parallel zur inneren Konversion in den schwingungsangeregten Grundzustand⁶¹ (S_0^* , Lebensdauer im S_1 -Zustand bei β -Carotin ca. 9 ps). Im S_0 -Zustand erfolgt schließlich vollständige Schwingungsrelaxation. Die Lebensdauer des ersten angeregten Zustands kann dabei durch Anregen des stark erlaubten $S_1 \rightarrow S_N$ -Übergangs ($\mu_{S_1 \rightarrow S_N} \approx \mu_{S_0 \rightarrow S_2}$) geprobt werden. Generell wird dabei für die C_{2h} -Carotinoide keine Abhängigkeit der S_1 -Lebensdauer von der Polarität des Lösungsmittels beobachtet.

Quantenmechanische Rechnungen an all-*trans*-Polyenen sowie Raman spektroskopische Untersuchungen legen nahe, dass ab einer Konjugationslänge $N \geq 9$ ein Zustand mit $^1B_u^-$ -Symmetrie zwischen S_1 - und S_2 -Zustand vorliegt. Entwicklungsassoziierte Differenzspektren, welche durch globale Analyse mittels sequentielltem Abklingschema aus transienten Absorptionsdaten gewonnen wurden, deuten ebenfalls auf eine kurzlebige, zum $S_1 \rightarrow S_N$ -Spektrum rotverschobene, Bande hin. Die TA-Daten schließen jedoch nicht aus, dass es sich dabei um den schwingungsheißen S_1 -Zustand handeln könnte. Der $^1B_u^-$ -Zustand wurde herangezogen um die, dem Energielückengesetz widersprechende, Zunahme der S_2 -Lebensdauer mit Verkürzung der Konjugation zu erklären. Vier-Wellen-Mischungsexperimente legen dagegen nahe, dass diese Abhängigkeit die Auswirkung einer konischen Durchschneidung von S_1 - und S_2 -Potentialhyperfläche ist. Ein weiterer Zustand (S^*), dessen Symmetrie unbekannt ist, wurde an der blauen Flanke der $S_1 \rightarrow S_N$ -Absorptionsbande entdeckt und hat eine längere Lebensdauer als der S_1 -Zustand. Hierbei könnte es sich entweder um ein schwingungsheißes Grundzustandsintermediat oder um den S_1 -Zustand eines leicht verdrehten Carotinoid-Konformers handeln.

1.3.2 Carbonylsubstituierte Apocarotinoide

Die Bedeutung von asymmetrisch mit elektronenziehenden Gruppen substituierten Carotinoiden, deren konjugiertes π -System von der C_{2h} -Symmetrie abweicht, ist besonders durch die Untersuchung von Peridinin erkannt worden. Bei Peridinin handelt es sich um ein hochsubstituiertes Carbonylcarotinoid welches in maritim lebenden Dinophlagelaten vorkommt und dessen S_1 -Lebensdauer deutlich lösungsmittelabhängig ist (180 ps in *n*-Hexan und 9 ps in MeOH).⁵³ Hierbei wurden die erhaltenen S_1 -Lebensdauern hauptsächlich mit der Δf - und der $f(\epsilon)$ -Skala verglichen. Untersuchungen an synthetischen Peridinin-Derivaten verschiedener Konjugationslänge,^{4,63} Apocarotinalen^{64,65} und Apo-Carotinsäuren^{2,66} legen dabei nahe, dass die Lösungsmittelabhängigkeit der S_1 -Lebensdauer mit Verkürzung der Konjugationslänge zunimmt. Weiterhin hat der elektronenziehende Charakter der funktionellen Gruppe einen wesentlichen Einfluss auf das Ausmaß der Lösungsmittelabhängigkeit, welche in der Reihenfolge Aldehyd < β -Lacton << Keton < Ester \approx Carbonsäure abnimmt. Tabelle 1.4 gibt einen Überblick über die Änderung der Lösungsmittelabhängigkeit der Lebensdauer im ersten angeregten Zustand mit Änderung der Konjugationslänge für drei verschiedene

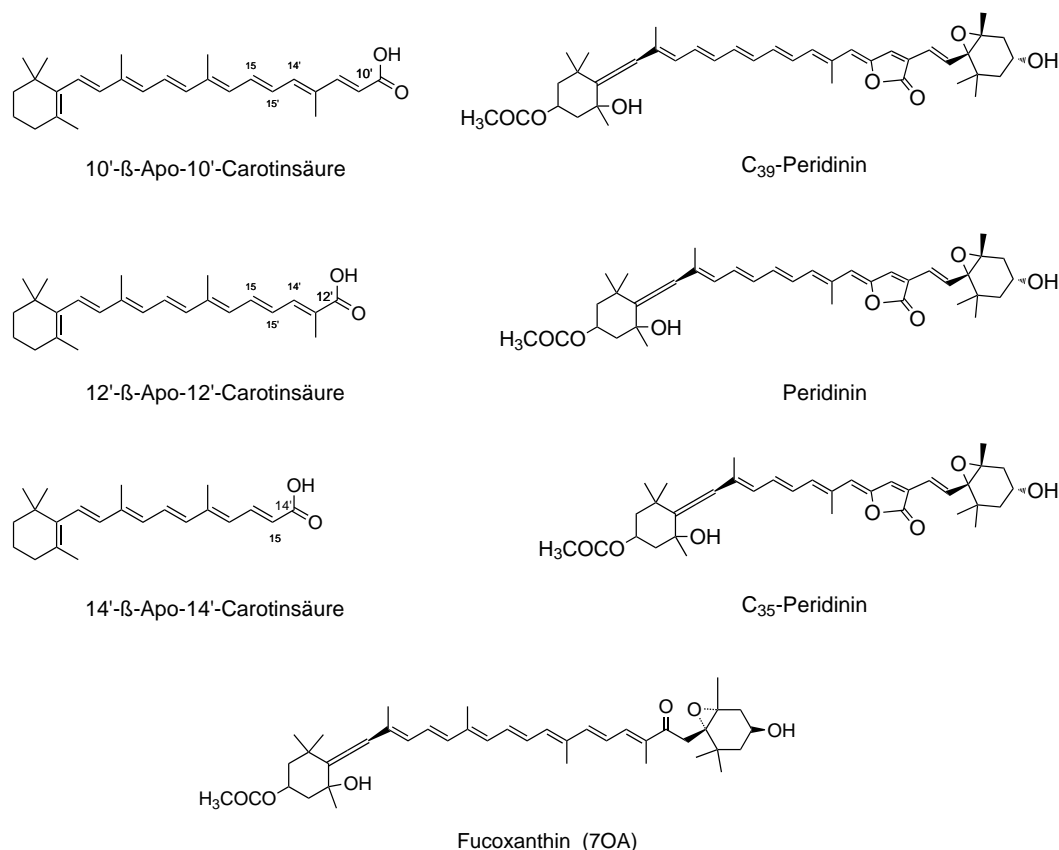


Abbildung 1.6: Strukturen der untersuchten β -Apo-Carotinsäuren (links), sowie von verschiedenen Peridinin Derivaten⁴(rechts) und Fucoxanthin⁶²(unten).

funktionelle Gruppen. So wird etwa beim β -Apo-8'-Carotinal (8'-Aldehyd, 8 acyclische Doppelbindungen) eine Lebensdauer von 9 ps in Methanol und 23 ps in *n*-Hexan beobachtet, während bei 8'- β -Apo-8'-Carotinsäure (8'-Säure) die Lebensdauer in beiden Lösungsmitteln bei etwa 23 ps liegt.⁶⁶ Im Falle des um zwei Doppelbindungen kürzeren 12'-Aldehyds bzw. bei 12'-Säure, wurde beim Übergang von *n*-Hexan zu Methanol eine Verkürzung von 220 ps auf 8 ps bzw. von etwa 200 ps auf etwa 52 ps beobachtet. Generell zeigen sich polaritätsinduzierte Effekte nur bei asymmetrisch carbonylsubstituierten Carotinoiden. So wurde beim vergleichsweise kurzen Carbonylcarotinoid Crocetindial aufgrund der symmetrischen Substitution nahezu keine Lösungsmittelabhängigkeit beobachtet.⁶⁷

Neben der Lösungsmittelabhängigkeit der Lebensdauer im ersten angeregten Zustand bei hinreichend kurzen Carbonylcarotinoiden, finden sich auch signifikante Änderungen im transienten Absorptionsspektrum. Der linke Teil von Abbildung 1.7 zeigt die transienten Absorptionsspektren von Peridinin in Methanol und *n*-Hexan.⁷⁰ Während das Spektrum in *n*-Hexan dem nicht carbonylsubstituierter Carotinoide gleicht ($S_1 \rightarrow S_N$ -

	Doppelbindungsanzahl	10	9	8	7	6	5
Carbonsäure	τ_{MeOH}	-	-	22-25	33-34	50-60	10-14
	τ_{Hex}	-	-	22-24	66-74	180 - 220	400-500
Aldehyd	τ_{MeOH}	4-5	6	8-9	-	7-9	-
	τ_{Hex}	5	12	21-25	-	180-220	-
β -Lacton	τ_{MeOH}	-	-	-	8-13	8-12	9-14
	τ_{Hex}	-	-	-	40	178	1000

Tabelle 1.4: Lebensdauern (in ps) des ersten angeregten Zustands von verschiedenen Carbonylcarotinoiden in Methanol und *n*-Hexan in Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe und der Konjugationslänge.^{2-4, 65, 66, 68, 69} Für die Konjugationslänge wurden die Anzahl der acyclisch konjugierten Doppelbindungen bis zur funktionellen Gruppe verwendet. Die Allen-Gruppe bei den Peridinin-Derivaten wurde als eine Doppelbindung gezählt.

Übergang), ist in Methanol die Intensität der um 600 nm zentrierten Bande deutlich erhöht und der $S_1 \rightarrow S_N$ -Anteil nur noch als Schulter im Spektrum enthalten. Weiterhin konnte im Falle von Peridinin in Methanol eine stimulierte Emission im Spektralbereich von 800-1000 nm beobachtet werden, welche in *n*-Hexan nicht vorhanden war (oben rechts in Abbildung 1.7). Die stimulierte Emissionsbande enthält auf der blauen Flanke eine Schulter, welche aus der Überlagerung mit der, in *n*-Hexan detektierten, $S_1 \rightarrow S_N$ -Bande stammt. Die spektrale Lage der $S_1 \rightarrow S_2$ Bande oberhalb von 1000 nm ist dagegen lösungsmittelunabhängig. Für die optimale Anpassung an die Transienten in Methanol wurde im Bereich der um 600 nm zentrierten Bande und im Bereich der stimulierten Emission, neben den Zeitkonstanten für die S_2 -Lebensdauer (im Folgenden τ_1) und die S_1 -Lebensdauer (im Folgenden τ_4), noch eine weitere Zeitkonstante $\tau_2 \approx 1$ ps benötigt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Apo-Carotinolen gemacht. Spätere Messungen zeigten, dass die stimulierte Emission bei vielen Carbonylcarotinoiden auch in unpolaren Medien wie *n*-Hexan beobachtet wird.^{2, 64} Darüberhinaus wurde bei Messungen von Frank *et al.* an den in Abbildung 1.6 gezeigten Peridinin-Derivaten auch in *n*-Hexan eine triexponentielle Kinetik festgestellt.⁴ Demnach scheint sowohl für τ_4 als auch für τ_2 eine Lösungsmittelabhängigkeit vorzuliegen.

Die genaue Ursache für die Lösungsmittelabhängigkeit von τ_4 und τ_2 , sowie für die Abhängigkeit des Ausmaßes der Lösungsmittelabhängigkeit von der Konjugationslänge, ist nach wie vor unklar. Einigkeit besteht bezüglich der Tatsache, dass ein Zustand mit hohem Ladungstransfercharakter nahe den angeregten Zuständen (S_1 und S_2) vorliegt, welcher mit dem elektrischen Feld der Lösungsumgebung geeignet wechselwirken kann. Zeitaufgelöste Spektren zu den in Abbildung 1.6 gezeigten Carotinsäuren liegen von Xiang *et al.* vor.⁵⁴ Allerdings lassen die Ergebnisse keine Rückschlüsse auf die Lösungsmittelabhängigkeit zu, da lediglich ein Lösungsmittel (Ethanol mit etwas THF, genaue Zusammensetzung ist unbekannt) verwendet wurde. Die dort gefundenen Lebensdauern im ersten angeregten Zustand (τ_4) liegen für 8'-Säure bei 23 ps, für

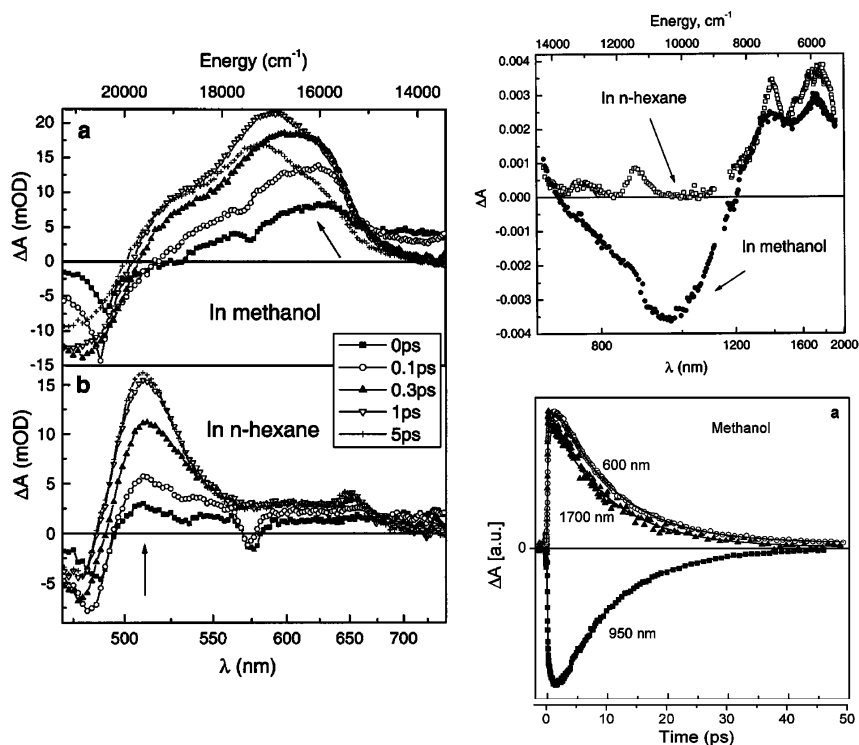


Abbildung 1.7: Transiente Spektren von Peridinin in Methanol und *n*-Hexan im Bereich von etwa 470-740 nm (links) und im Bereich von etwa 700-2000 nm (rechts oben).⁷⁰ Weiterhin ist rechts unten der Verlauf der einzelnen Transienten in Methanol gezeigt.⁷¹

10'-Säure bei 64 ps, für 12'-Säure bei 122 ps und für 14'-Säure bei 52 ps. Die im Vergleich zu 12'-Säure ungewöhnlich kurze Lebensdauer von 14'-Säure wurde von Xiang *et al.* durch die, mit Verkürzung der Konjugation zunehmende, Verkleinerung der $S_1 - S_2$ -Energielücke erklärt. Da der S_2 -Zustand aufgrund der hohen Oszillatorstärke ein großes Dipolmoment aufweist, erhält der S_1 -Zustand ebenfalls ionischen Charakter, wodurch der optische Übergang in den Grundzustand erleichtert wird. Dies wiederum führt dazu, dass die beim TA-Experiment beobachtete S_1 -Lebensdauer $\tau_4 = (k_{F1} + k_{IC})^{-1}$ kleiner wird. Weiterhin erklären Xiang *et al.* hierdurch die beobachtete stimulierte Emission im langwelligeren Teil des Vis-Spektrums. Mittels Stark-Spektroskopie durchgeführte Messungen an Fucoxanthin in MeTHF-Glass bei 77 K unterstützen aufgrund einer Änderung des Dipolmomentes zwischen S_0 - und S_2 -Zustand von 17 D die These, dass der S_2 -Zustand hohen Ladungstransfer aufweist.⁷² Den von Xiang *et al.* getroffenen Aussagen entgegen steht jedoch die bei Carotinsäuren und den Peridinenen in *n*-Hexan beobachtete erhöhte S_1 -Fluoreszenzquantenausbeute gegenüber Methanol,^{2,4} welche auf ein höheres k_{IC} in Methanol hindeutet. Weiterhin zeigte sich bei Messungen an Peridinin

Derivaten⁴ eine deutliche Rotverschiebung des Maximums der stimulierten Emission gegenüber dem Maximum der S_1 -Fluoreszenz, was darauf schließen läßt, dass die stimulierte Emission nicht aus dem S_1 -Zustand erfolgt.

1.3.3 Kinetische Modelle

Zunächst wurde für Peridinin in Methanol ein sequentielles Relaxationsschema vorgeschlagen,⁷⁰ wobei $\tau_2 \approx 1$ ps dem Befüllen $S_1 \rightarrow \text{ICT}$ und $\tau_4 \approx 10$ ps der inneren Konversion $\text{ICT} \rightarrow S_0$ zugeordnet wurde. Obwohl im Bereich der stimulierten Emission eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der Transienten erzielt wurde, konnte damit nicht die fehlende spektrale Abhängigkeit der Zeitkonstanten erklärt werden. Da insbesondere im Bereich der $S_1 \rightarrow S_2$ -Bande im NIR oberhalb von 1000 nm τ_4 -Werte von 10 ps gefunden wurden (und auch an der S_1 -Schulter bei 530 nm), wurde τ_4 der S_1 -Lebensdauer zugeordnet. Der S_1 -Zustand wird dann in Methanol hauptsächlich durch die polaritätskontrollierte S_1/ICT -Energiebarriere in den ICT-Zustand entvölkert und die Zeitkonstante τ_2 wird im Rahmen einer umgekehrten Anordnung der Zeitkonstanten der Entvölkerung des ICT-Zustands in den S_0 -Zustand zugeordnet. Dies wurde jedoch wieder verworfen, da es ein unrealistisch hohes $\text{ICT} \rightarrow S_0$ -Übergangsdipolmoment erfordern würde, um die beobachtete stimulierte Emission im NIR (zwischen 800 und 1000 nm) zu erklären.

Pumpwellenlängenabhängige Messungen an Peridinin in Methanol ergaben bei Anregung an der asymmetrisch verbreiterten roten Flanke des stationären $S_0 \rightarrow S_2$ -Spektrums eine lineare Verkürzung sowohl von τ_4 als auch von der Anstiegskomponente τ_2 mit Erhöhung der Pumpwellenlänge. Ferner zeigte sich in diesem Pumpwellenlängenbereich das Fehlen der S_1 -Schulter im transienten Vis-Spektrum, sowie eine im Verhältniss zur $S_1 \rightarrow S_2$ -Bande verstärkte stimulierte Emission $\text{ICT} \rightarrow S_0$. Derartige, pumpwellenlängenabhängig verstärkte, ICT-Eigenschaften wurden nur in protischen Lösungsmitteln beobachtet und wurden dem Vorliegen von wasserstoffbrückengebundenen Peridinin-Konformeren zugeordnet.⁷³ Ähnliche Beobachtungen wurden auch beim 12'-Carotinal gemacht.⁶⁸ Die ebenfalls festgestellte Temperaturabhängigkeit der Lebensdauern läßt auf eine polaritätsabhängige S_1/ICT -Potentialbarriere schließen. Die Anstiegskomponente τ_2 wurde dann als eine kleine strukturelle Änderung der Carbonylgruppe identifiziert, welche zu einer Erhöhung des ICT-Charakters der S_1/ICT -Potentialfläche führt. Da die beobachtete stimulierte Emission deutlich rotverschoben gegenüber der S_1 -Emission ist, wurde darauf geschlossen, dass der mit Erhöhung der Lösungsmittelpolarität (und Protizität) zunehmende ICT-Charakter zu einer Verbreiterung des S_1/ICT Potentials führt. Die Effekte der Carbonylgruppe auf die Photophysik der Carotinoide wurden dann folgendermaßen zusammengefasst:⁷¹

1. Unabhängig von der Lösungsmittelpolarität wird die Energie des S_2 -Zustands durch die Carbonylgruppe abgesenkt

2. In polaren Medien wird der ICT-Charakter des Grundzustands (S_0) erhöht, wodurch mehrere Konformere vorliegen
3. In polaren Lösungsmitteln wird der ICT-Charakter des S_1 -Zustands erhöht

Weiterhin wurde eine Entvölkerung des S_2 -Zustands über zwei Kanäle vorgeschlagen.^{4,63,64,74} Messungen mittels Pump-Abregungs-Probe Spektroskopie (pump-dump-probe, PDP) wurden von van Grondelle *et al.* an der roten Peridinin Form in Methanol durchgeführt. Bei den PDP-Experimenten wurde ein Abregungspuls im Bereich der stimulierten Emission (800 nm) verwendet und aus der Differenz zwischen Pump-Probe- und PDP-Spektren eine doppelt differenzielle optische Dichte ($\Delta\Delta OD$) gebildet, welche es erlaubte, die Auswirkungen des Abregungspulses zu erfassen. Hierbei zeigte sich im Bereich der ICT-Bande (590 nm) ein instantaner Signalverlust nach Applikation des 800 nm Abregungspulses. Da bei der Transiente im Bereich des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs (435 nm), das Ausbleichsignal jedoch nicht instantan sondern auf einer Zeitskala von 1 ps abgeschwächt wird, scheint der 800 nm Puls nicht den Übergang in den Grundzustand (S_0) abzuregen, sondern in ein so genanntes Grundzustandsintermediat (GSI), welches nach 1 ps in den S_0 -Zustand übergeht. Im Bereich der S_1 -Schulter führt der Abregungspuls erst nach etwa 4 ps zu einer Abschwächung des $\Delta\Delta OD$ -Signals. Dies deutet darauf hin, dass S_1 - und ICT-Zustand getrennt vorliegen, aber über ein Gleichgewicht miteinander verbunden sind. Das aus den PDP-Experimenten aufgestellte Relaxationschema ist in Abbildung 1.8 gezeigt.

In Abbildung 1.9 ist ein von Frank *et al.* aufgestelltes Relaxationsschema für die in Abbildung 1.6 gezeigten Peridinin Derivate dargestellt. Die S_2 -Energien wurden aus den stationären $S_0 \rightarrow S_2$ -Absorptionsspektren und die S_1 -Energien aus den stationären Fluoreszenzspektren ermittelt. In den transienten Spektren von C_{39} -Peridinin in Methanol, Peridinin in Methyl-Butyl-Ether und C_{35} -Peridinin in *n*-Hexan wurden gleiche S_1 - und ICT-Bandenintensitäten gefunden. Diese wurden darauf zurückgeführt, dass S_1 - und ICT-Zustand gleiche Energien haben, so dass die stationären Emissionsspektren dieser Systeme auch die Energie des ICT-Zustands in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante liefern. Die ICT-Energie in den anderen Lösungsmitteln wurde dann durch Extrapolation bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass die energetische Lage des ICT-Zustands unabhängig von der Konjugationslänge ist und dass die Lebensdauer aller Derivate in Methanol bei ≈ 10 ps liegt. Dies deutet darauf hin, dass der ICT-Zustand nahe des β -Lactonrings lokalisiert ist. Weiterhin wurde die beobachtete Dynamik durch die energetische Lage des ICT-Zustands relativ zum S_2 - und zum S_1 -Zustand erklärt: Liegt der ICT-Zustand unterhalb des S_1 wie etwa bei Peridinin in Methanol, so wird dieser überwiegend bevölkert, was zu einer intensiveren ICT-Bande führt. Sind die S_1 - und ICT-Energien ähnlich wie etwa bei C_{33} -Peridinin in *n*-Hexan oder C_{39} -Peridinin in Methanol, so werden auch ähnliche S_1 - und ICT-Amplituden im transiente Spektrum gefunden. Hierbei wird jeweils von ähnlichen $S_1 \rightarrow S_N$ - und $ICT \rightarrow S_N$ -Übergangsdipolmomenten ausgegangen. Es sei darauf hingewiesen, dass bei den in Abbildung 1.9 gezeigten Schemata zwar getrennte Zustände gezeigt sind, jedoch

nicht klar ist, ob es sich beim S_1 - und beim ICT-Zustand um zwei getrennte, quantenmechanisch gekoppelte, Zustände handelt oder ob ein gemeinsames S_1 /ICT-Potential mit zwei über eine Barriere getrennten Minima vorliegt.

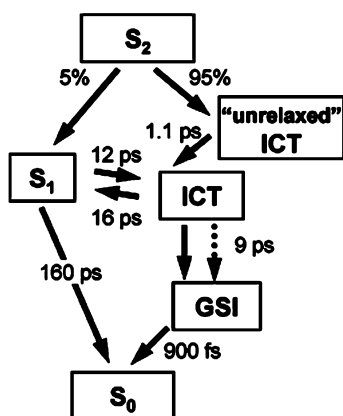


Abbildung 1.8: Aus Pump-Abregungs-Probe Messungen an der roten Peridininform in Methanol aufgestelltes kinetisches Modell.⁷⁴

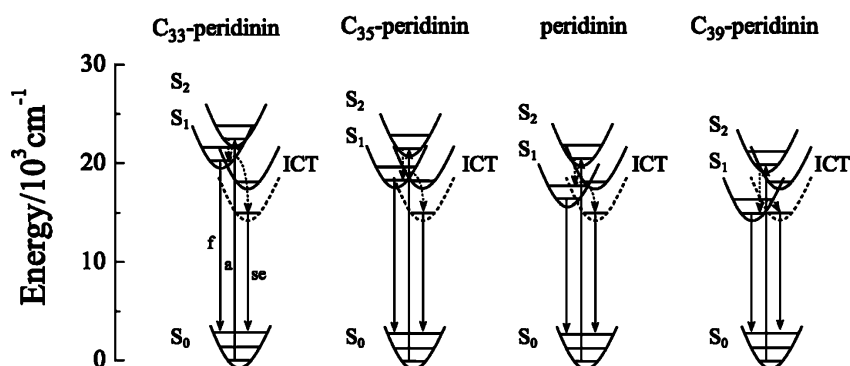


Abbildung 1.9: Energieniveauschemata für Peridin und seine Derivate von Frank *et al.*⁴ Das jeweils gestrichelte ICT-Potential gibt die Energie des ICT-Zustands in Methanol und das durchgezogene Potential die ICT-Energie in *n*-Hexan wieder. Die durchgezogenen Pfeile geben die optische Übergänge und die gestrichelte Pfeile die strahlungslosen Übergänge wieder.

Im Gegensatz zum reichhaltigen Vorhandensein an zeitaufgelösten Spektren von Peridinin und seinen Derivaten in verschiedenen Lösungsmitteln, liegen im Falle der β -Apo-Carotinsäuren nur wenige Daten vor. Diese beschränken sich im Wesentlichen auf die Lösungsmittelabhängigkeit der Lebensdauer im ersten angeregten Zustand. Spektral aufgelöste Messungen von 12'-Säure in ionischen Flüssigkeiten⁵⁶ bzw. von 8'-Säure und 12'-Säure in organischen Lösungsmitteln bei Verwendung einer Pumpwellenlänge von 480 nm liegen vor.^{58,59,75} Hierbei wurde im Falle der 12'-Säure bei 480 nm die rote Form angeregt, dessen Ultrakurzzeitdynamik möglicherweise stärkere ICT-Eigenschaften zeigt als die der normalen Form. Weiterhin wurde bei den dort vorgestellten Messungen das Vorhandensein eines Radikalkations ausgemacht, welches auf die Verwendung von hohen Pumpleistungen (> 700 nJ/Puls) schließen läßt.

In der hier vorliegenden Arbeit werden die Resultate zur spektral aufgelösten Ultrakurzzeitdynamik von 10'-Säure, 12'-Säure und 14'-Säure in den Lösungsmitteln *n*-Hexan und Methanol bei Probewellenlängen im sichtbaren Bereich (Vis) von 480-800 nm und im Nahen Infrarot (NIR) von 1100-1450 nm vorgestellt. Die Moleküle wurden dabei mit Überschussenergie angeregt, so dass die Dynamik der nicht-wasserstoffbrückengebundenen Carotinoid-Konformere studiert werden konnte. Um die Beteiligung von Radikalkationen an der Dynamik auszuschließen hatte der verwendete Anregungspuls eine relativ schwache Leistung von 60 nJ/Puls. Ferner wurden Messungen an 12'- und 14'-Säureanionen in Methanol durchgeführt, um die Auswirkungen eines Elektronenüberschusses an der funktionellen Gruppe auf die intramolekulare Dynamik zu untersuchen und dabei die fehlende Konvergenz der Lebensdauern im ersten angeregten Zustand in Methanol (10 ± 2 ps bei 8'- und 12'-Carotinal und bei den Peridinin, siehe Tabelle 1.4) zu erklären.

2 Experimenteller Aufbau

2.1 Regenerativer Verstärker

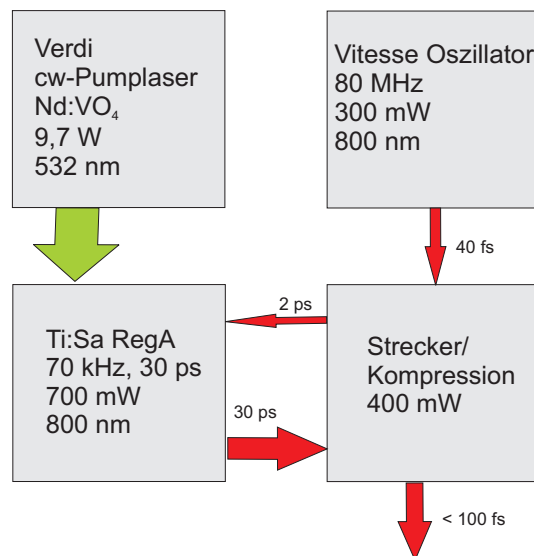


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der verwendeten Komponenten des Coherent Lasersystems.

Abbildung 2.1 zeigt die Komponenten des verwendeten Lasersystems der Firma Coherent.^{76,77} Dieses besteht aus einem Titan-Saphir (Ti:Sa) Oszillator, welcher ultrakurze Pulse (um 40 fs) durch Kerr-Linsen-Modenkopplung generiert. Diese werden durch ein Gitter auf mehrere Pikosekunden zeitlich gestreckt, und anschließend in den regenerativen Verstärker (RegA) eingekoppelt. Der im RegA enthaltene Ti:Sa Kristall wird durch einen 10 W Dauerstrich Laser (Verdi) angeregt. Der im Verdi enthaltene Nd:VO₄-Kristall als laseraktives Medium wird seinerseits von zwei Diodenlasern gepumpt. Der Emissionsbereich des Nd:VO₄ wird über einen temperaturphasenangepassten LBO-Kristall frequenzverdoppelt (532 nm). Dabei befinden sich die von einer Photodiode gemessene Leistung am Laser Ausgang (Ist-Wert) und die elektronisch eingestellte Leistung (Soll-Wert) in einem Regelkreislauf, dessen Stellglied der Diodenstrom der zwei

Diodenlaser ist. Zu Beginn der Arbeit musste eine der Laserdioden ausgetauscht werden. Die Ursache des Defekts ist unbekannt, es wurde jedoch festgestellt dass der Regelkreislauf für diese Laserdiode beständig den Diodenstrom erhöhte und schließlich der so genannte Roll-over-Punkt (Punkt an welchem die Emissionsleistung trotz Erhöhung des Diodenstroms abnimmt) erreicht wurde, an welchem sich der Laser ausschaltet. Für die Nachfolgende Evaluation musste das gesamte Pumpasersystem demontiert werden. Daher war es im Folgenden notwendig, den regenerativen Verstärker (RegA 9050) sowie die Ein- und Auskopplung des Oszillatorpulses und alle nachfolgenden Prozesse, wie Pulskompression und optisch parametrische Verstärkung, neu einzustellen. Der schematische Aufbau des RegA 9050 ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

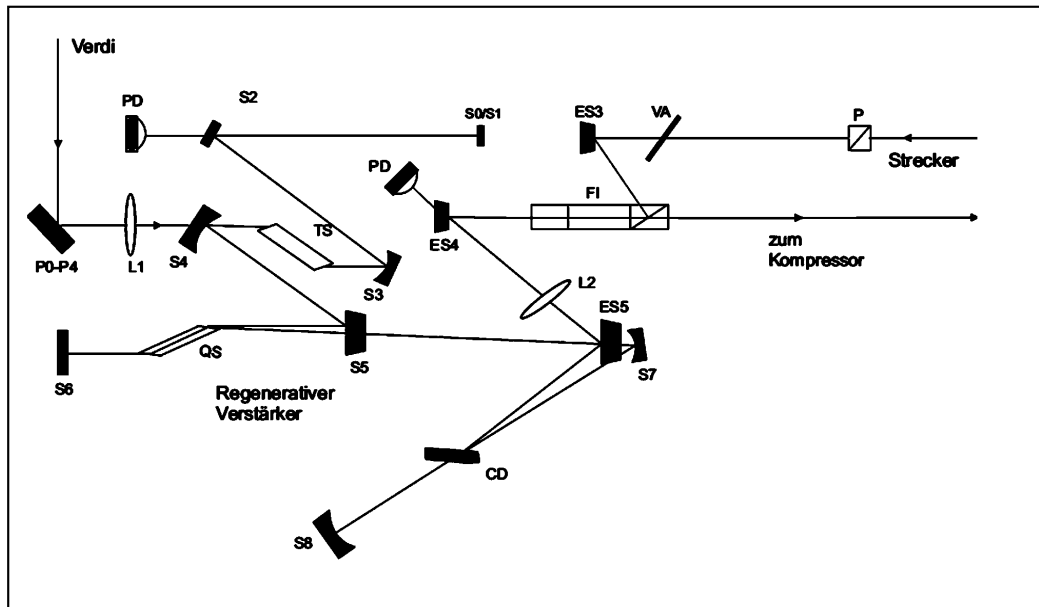


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau des regenerativen Verstärkers.⁷⁸ **S1-S8**: Resonatorspiegel, **ES3-ES5**: Ein- und Auskoppelspiegel, **QS**: Q-Switch, **CD**: Cavity-Dumper, **PD**: Photodiode, **L**: Linse, **FI**: Faraday-Isolator, **P**: Polarisator, **TS**: Ti:Sa-Kristall.

Zur Neujustage wurde zunächst der frequenzverdoppelte Ausgang des Dauerstrich Pumpasers mit Hilfe von Einkoppeloptiken auf den im RegA befindlichen Ti:Sa-Kristall fokussiert. Die entstehende schwache spontane Emission mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm wurde mittig auf die Resonatorspiegel gelenkt und vom letzten Resonatorspiegel (S8) zurückreflektiert, so dass die spontan emittierten Photonen eine stimulierte Emission im Ti:Sa verursachen können. Auf diese Weise befand sich das System im Dauerstrich Betrieb. Um den Resonator gepulst betreiben zu können, werden die spontan emittierten Photonen durch einen Akusto-optischen Modulator (AOM) per Beugung periodisch aus dem Resonator gelenkt. Abbildung 2.3 zeigt den schematischen Aufbau

des hierfür verwendeten Q-Switch. Dieser besteht aus einem SiO_2 -Kristall an dessen unteren Ende sich ein Piezo-Element befindet. Das obere Ende ist schräg angeschnitten um stehende Wellen zu vermeiden. Das Piezo-Element induziert eine akustische Welle im Kristall wodurch sich dessen Brechungsindex mit der Frequenz des Rf-Pulses (GHz-Bereich) ändert. Dies führt zur Ausbildung eines Beugungsgitters im Kristall, welches den einfallenden Lichtstrahl ablenkt. Das Licht wird an einem solchen Gitter in verschiedenen Beugungsordnungen gebeugt. Erfüllt der Winkel zwischen einfallendem Licht und der Normalen der Schallwelle im Kristall die Bragg-Bedingung ($\sin\Theta = \frac{\lambda}{2nd}$) so lässt sich das gebeugte Licht in einer der ersten Beugungsordnungen vereinigen. Durch Einstellen des Braggwinkels Θ kann das Licht so effizient abgelenkt werden. Die in den Kristall induzierten akustischen Wellen können sich auch überlagern. An den Punkten mit konstruktiver Überlagerung (Hot-Spots) ist die Beugung besonders effizient.

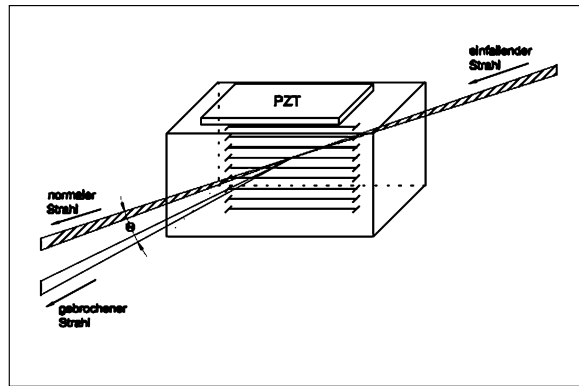


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des Q-Switch.⁷⁸ Details: siehe Text

Um das Laserlicht aus dem Resonator auszukoppeln, bedient man sich ebenfalls eines AOM. Dieser wird Cavity Dumper (CD) genannt und zweimal passiert, wodurch die Auskoppel-effizienz verdoppelt werden kann.⁷⁹ Der Teil des Lichtstrahls welcher beim ersten Durchgang abgelenkt wurde, passiert den Kristall aufgrund seiner veränderten Phase beim zweiten Durchgang unverändert.

Die elektronische und optische Optimierung des Q-Switch und des CD erfolgte mit Hilfe sogenannter Justage-Untermenüs der elektronischen Ansteuerung des RegA. Diese erlaubten es den Resonator entweder im Dauerstrich-Modus (Q-Switch und CD aus), im Q-switch Betrieb (Q-Switch auf 80 MHz oder die gewünschte Repetitionsrate) oder im CD Betrieb (Q-Switch aus, CD auf 380 MHz) zu justieren.

2.2 Verstärkung des Oszillatorpulses

Die zeitlich gestreckten Oszillatorpulse wurden zunächst über einen Polarisationspiegel gekippt um den Faraday-Isolator in Richtung RegA passieren zu können und gelangen

dann per CD in den RegA-Resonator. Dabei wurden Q-Switch und CD mit der verwendeten Repititionsrate (70 kHz) gepulst. Abbildung 2.4 zeigt die zeitliche Synchronisation von CD und Q-Switch. Die Oszillatorpulse haben eine Frequenz von 76 MHz. Die Repititionsrate des Lasers bildet den Auslöser (Trigger) für das Schalten des Q-Switches und des CD, so dass bei einer Repititionsrate von 70 kHz ein Zeitintervall von etwa $13\mu\text{s}$ zwischen zwei Trigger-Pulsen liegt. Innerhalb dieser $13\mu\text{s}$ besteht ein (genügend großes) Zeitfenster für die Verstärkung.

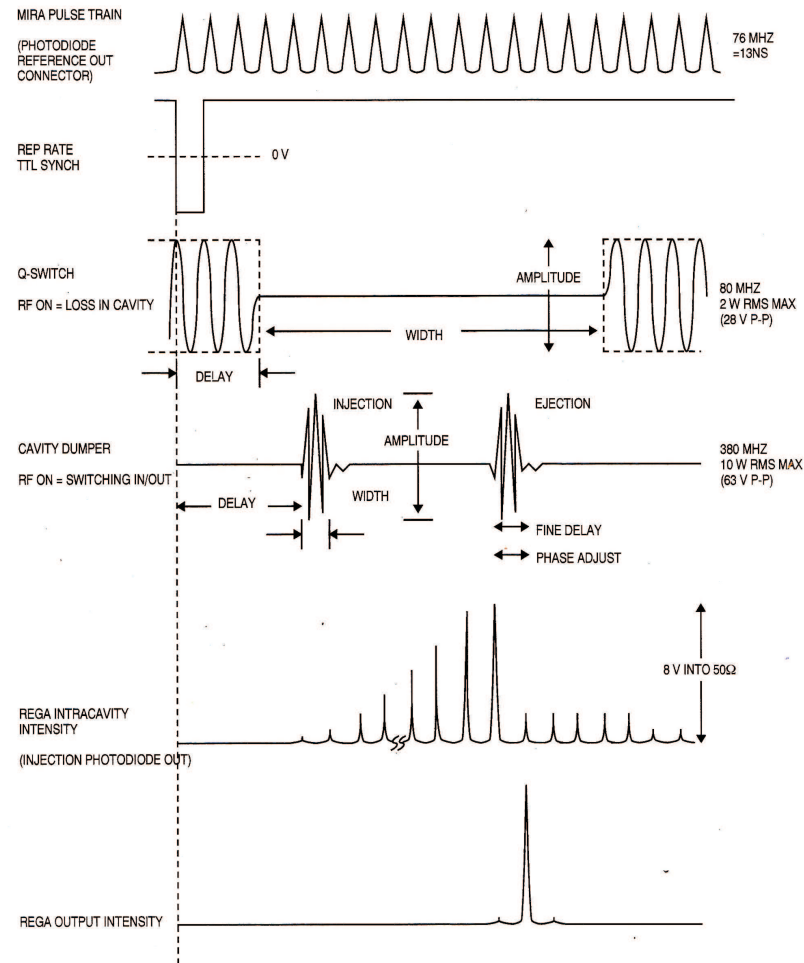


Abbildung 2.4: Zeitablaufdiagramm der Verstärkung des Oszillatorpulses.^{76,77}

Nach einer kurzen Verzögerungszeit (die selbst gewählt werden kann um den Ti:Sa-Kristall maximal zu pumpen) schaltet der Q-Switch aus. Der Rf-Puls des CD hat mit 380 MHz eine genügend hohe Frequenz um einen einzelnen Puls des 76 MHz Oszillator-Pulszuges einzukoppeln (wieder mit einstellbarer Verzögerung). Innerhalb der Verstärkung wird der Resonator 28 mal durchlaufen (Zeit pro Umlauf: 6,3 ns) und der Os-

zillatorpuls verstärkt sich in einem Zeitraum von etwa $0,19\mu\text{s}$ zu einem Maximum (Build-up) und wird unmittelbar danach über den CD wieder ausgekoppelt. Die Zeitdifferenz zwischen Ein- und Auskoppeln des Oszillatorpulses sowie die Öffnungsdauer des Q-Switches sind dabei ebenfalls einstellbar. Nach Beendigung der Verstärkung erhält auch der Q-Switch wieder RF-Pulse, wodurch eine erneute Besetzungsinversion im Ti:Sa-Kristall aufgebaut werden kann. Während das Experiment getestet wurde, hat sich gezeigt, dass ein besonders stabiler Output mit einer geringen Puls zu Puls Schwankung nicht durch Auskoppeln des maximal Verstärkten Oszillatorpulses sondern durch Auskoppeln nach einem weiteren Resonatordurchlauf erhalten wird.

2.3 Kompression

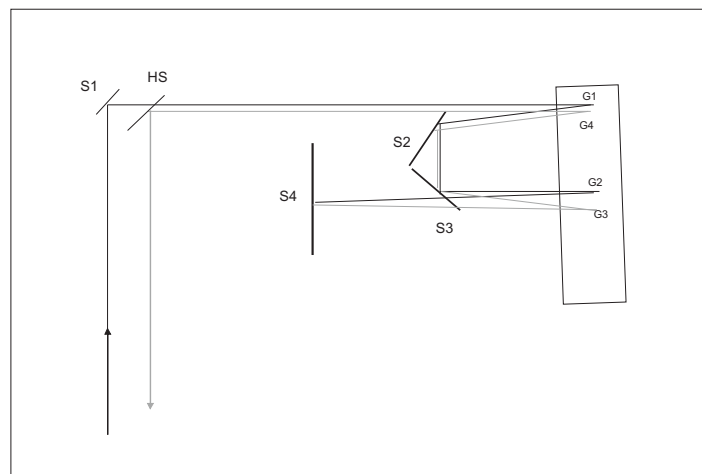


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des verwendeten 4-Durchgangs-1-Gitter Kompressors. Der grau gezeichnete Strahlengang verläuft unterhalb des schwarz gezeichneten. **S1**, **S2**, **S3**, **S4**: Spiegel, **HS**: halbhoher Spiegel, **G1**, **G2**, **G3**, **G4**: Auftrettspunkte auf dem Gitter.

Der aus dem RegA ausgekoppelte, verstärkte Oszillatorpuls besitzt eine Pulsbreite von etwa 30 ps und kann aufgrund seiner spektralen Breite durch Kompression auf $<100\text{ fs}$ verkürzt werden. Zur Pulskompression wird ein 4-Durchgangs-1-Gitter Kompressor verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Der über S1 eingekoppelte Puls trifft auf das goldbeschichtete Gitter und erscheint dort punktförmig (G1). Durch Beugung wird der Puls aufgespalten und über S2 und S3 erneut auf das Gitter reflektiert (G2). Der so nicht weiter aufspaltende Strahl trifft nun auf S4 und wird von dort erneut auf das Gitter reflektiert (G3). Nach Reflektion an S2 und S3 hat der Puls bei erneutem Auftreffen auf das Gitter in G4 wieder den gleichen Strahldurchmesser

wie vor der Einkopplung und erscheint wieder punktförmig. Der Strahl verläuft nun unterhalb des Einkoppelten und kann über den Halbhohen Spiegel (HS) ausgekoppelt werden.

Eine effiziente und möglichst verlustarme Kompression ist essentiell für die Funktion der nachfolgenden Prozesse wie optisch parametrischer Verstärkung und Erzeugung der zweiten Harmonischen. Da einige Stellen des Gitters durch die Laserexposition bereits beschädigt waren, musste die Kompression ebenfalls neu einjustiert werden. Als Indikator für die Pulskompression diente dabei die Effizienz der Weißlichterzeugung im Vis-OPA. Durch die Neujustage der Kompression und der weiter oben beschriebenen Komponenten wurde bei 70 kHz und 9,7 W Dauerstrich Pumpleistung eine Leistung von 400 mW (5,7 μ J/ Puls) erhalten (Coherent Spezifikation:⁸⁰ 100 kHz, 400 mW, bei 10 W Pumpleistung).

2.4 Erzeugung des Probelichts durch optisch parametrische Verstärkung im Vis- und NIR-Bereich

Die zur Erzeugung der verwendeten Probewellenlängen im Vis (480-750 nm) und im NIR (1100-1500 nm) verwendete kollineare optisch parametrische Verstärkung soll im folgenden kurz beschrieben werden. Der eintretende Strahl wird am Strahlteiler (75/25) geteilt. Der kleinere Anteil wird zur Erzeugung eines Weißlichtkontinuums mittels BK-7 Linse auf einen Saphir-Kristall fokussiert und mittels achromatischer Linse wieder kollimiert. Der größere Anteil wird frequenzverdoppelt (BBO, Typ II) und als Pumpstrahl mit dem erzeugten Weißlicht (Seedpuls) in einem weiteren BBO-Kristall überlagert. Die Polarisation des frequenzverdoppelten Pumpstrahls ist um 90° gegenüber dem Seedpuls verkippt. Da es sich um einen Typ II BBO handelt, findet die parametrische Wechselwirkung zwischen der außerordentlichen Komponente des elektrischen Feldvektors des Pumppulses und der ordentlichen Komponente des Seedpulses statt. Dieser verstärkt sich dabei zum Signalpuls. Als dritte Welle wird ein Idlerpuls generiert. Die Phasenanpassung ($n_e(\text{Pump}) = n_o(\text{Signal})$) wird durch Verkippen des Kristallwinkels senkrecht zur Strahlachse eingestellt und über die eine Verzögerungseinheit erfolgt die Wellenlängenselektion. Der bereits verstärkte Signalpuls wird in einer zweiten Überlagerung noch weiter verstärkt. Da Signal- und Pumpuls im Falle des OPA kollinear überlagern müssen, um eine optisch parametrische Verstärkung zu ermöglichen, wurden diese bei der Justage im Nah- und im Fernfeld überlappt.

Für die Justage des NIR-OPA wurden dabei spezielle Germanium-Photodioden verwendet, um das NIR-Licht zu detektieren. Für die Phasenanpassung im NIR-OPA gelten die gleichen Bedingungen wie im Vis-OPA. Die Phasenanpassung ist jedoch auch wellenlängenabhängig, so dass -im Gegensatz zum Vis-OPA- die Wellenlängenselektion im

NIR-OPA aufgrund der sehr geringen Dispersion der NIR-Pulse nicht über die Verzögerungseinheiten sondern ebenfalls über den Kippwinkel des Kristalls senkrecht zur Strahlachse erfolgt.

2.5 400 nm-Pump-Vis-Probe-Absorptionsspektroskopie

Abbildung 2.6 zeigt den Aufbau des transienten Absorptionsexperimentes wie es für Probewellenlängen im Bereich von 480-750 nm verwendet wurde. Die Wellenlänge des Vis-OPA Ausgangs wird mittels eines Spektrometers (Avantes) überprüft. Vom Probestrahl wird zunächst per Strahlenteiler (ST2) die Intensität I_0 als Referenz entnommen und mit einer integrierenden Photodiode (Hamamatsu 1336-8BQ) gemessen. Um Beiträge der Orientierungsrelaxation zur intramolekularen Dynamik größerer Farbstoffe zu vermeiden, wird die Polarisierung des an ST2 reflektierten Probestrahls mittels eines Phasenverzögerungsplättchens ($\lambda/2$ -Platte) und einem Polarisator (Pol) in einen Winkel von $54,7^\circ$ relativ zur Polarisierung des Pumpstrahls (senkrecht zur Tischplatte) gedreht. Der Probestrahl wird anschließend mittels bikonvexer Linse (L) ($f = 150$ mm) in die sich in einer Quartz-Durchflussküvette (DFK) (Hellma, 1 mm Schichtdicke) befindliche Farbstofflösung fokussiert. Die hinter der Küvette verbleibende Intensität (I) wird mittels einer baugleichen Photodiode (Hamamatsu 1336-8BQ) detektiert. Die Energien der Probepulse liegen im Bereich von 50 nJ/Puls.

Der Anteil des Kompressor-Ausgangs welcher nicht für den Vis-OPA verwendet wird (am Strahlenteiler ST1), kann entweder in den NIR-OPA eingekoppelt werden oder, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, über einen beweglichen Spiegel (S1) zur Erzeugung der zweiten harmonischen (SHG) und anschließenden elektronischen Anregung des Farbstoffes dienen. Die bei der Frequenzverdopplung verbleibende Fundamentale (800 nm) wird dabei durch dichroide Spiegel (z.B. S2) herausgefiltert.

Der 400 nm-Pumpstrahl wird dann über eine motorisierte Verschiebebühne geleitet, die es erlaubt die Verzögerung zwischen Pump- und Probestrahl mit einer Genauigkeit weit unterhalb der eigentlichen Zeitauflösung des Experiments (ca. 100 fs) einzustellen. Durch die manuell einstellbare Verzögerung können Wegunterschiede zwischen Pump- und Probestrahl, wie sie sich beim Wechsel zwischen den verschiedenen Probewellenlängenbereichen (z.B. Vis \rightarrow NIR) ergeben, ohne Verlust der Bühnenjustage ausgeglichen werden, so dass ein schneller Wechsel zwischen den verschiedenen Experimenten möglich ist.

Um als Messgröße die Änderung der optischen Dichte (ΔOD) zu erhalten, wird mit einer rotierenden Drehschlitzscheibe (Chopper) im Durchschnitt jeder zweite Pumpuls geblockt. Aufgrund der hohen Repetitionsrate des Lasers (70 kHz) und der geringeren Frequenz der Chopperscheibe (3 kHz) gelangen abwechselnd etwa 23 Pulse durch einen

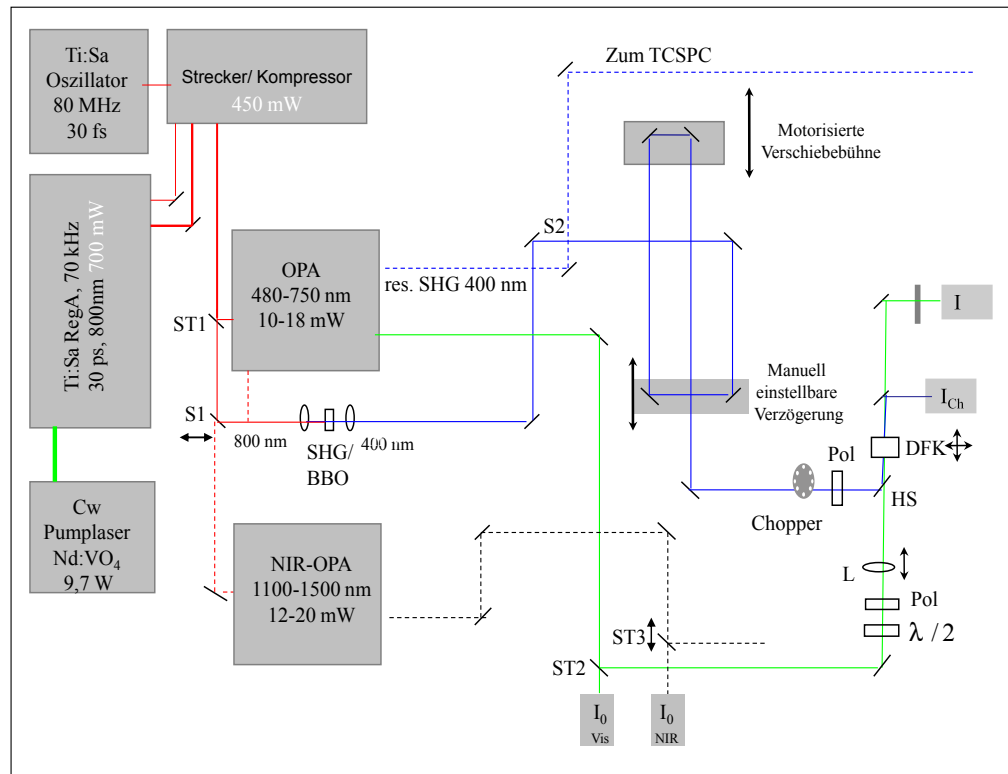


Abbildung 2.6: Aufbau des 400 nm-Pump-Vis-Probe-Absorptionsexperimentes. Der zugehörige Strahlengang ist mit durchgezogenen Linien, die Strahlengänge für die anderen Probewellenlängen bzw. Experimente gestrichelt gezeichnet. **ST1**: 50/50 Strahlenteiler (800 nm), **ST2**: 50/50 Strahlenteiler (400 - 800 nm), **ST3**: 50/50 Strahlenteiler (1000 - 1700 nm) **S1**, **S3**, **S4**, **SA**: bewegliche Spiegel, **S2**: Spiegel (HR 400 nm), **HS**: Hohlspiegel, **DFK**: Durchflussküvette. Weitere Erläuterungen: siehe Text.

Schlitz der Scheibe und 23 werden geblockt. Anschließend wird der Pumpstrahl mittels Hohlspiegel ($f = 50 \text{ mm}$) in die Durchflussküvette (DFK) fokussiert und per Lochblende nicht-kollinear mit dem Probestrahl überlagert. Der Pumpstrahl hat an dieser Stelle eine Energie von 60 nJ/Puls . Der Zustand des Choppers (geblockt oder nicht geblockt) wird mit einer integrierenden Photodiode (Hamamatsu S1336-8BQ) detektiert.

Um den NIR-OPA mit Wellenlängen von 1050-1500 nm zu betreiben wird S1 nach vorn bewegt. Zur Kontrolle der Wellenlänge des NIR-OPA-Ausgangs mit dem Avantes-Spektrometer wird dieser frequenzverdoppelt. Die Referenz (I_0) wird durch einen NIR-Strahlenteiler (ST3) entnommen, dieser wird in den Strahlengang des Vis-Probestrahls (welcher für die NIR-Experimente geblockt ist) bewegt, so dass der NIR-Strahl hinter ST3 den selben Strahlverlauf hat wie der Vis-Strahl zuvor. Zur Detektion des NIR-

Lichtes dienen InGaAs-Photodioden der Firma OEC.

Um den Pumpstrahl im NIR-Probe Experiment zu generieren, wird der Teil, welcher beim Vis-Experiment durch ST1 in den Vis-OPA geleitet wird, diesmal zur Erzeugung der zweiten Harmonischen verwendet. Hierbei wurde mittels Lochblenden sichergestellt, dass der Pumpstrahl anschließend denselben Strahlverlauf hat wie beim Vis-Experiment. Die Pulsenergien für Pump- und Probestrahl sind geringfügig größer als im Vis-Experiment (100 nJ und 90 nJ).

2.6 Elektronische Ablaufsteuerung des TA-Experimentes

Zur Steuerung des Meßablaufs wird die Repetitionsrate des RegA benutzt (zur elektronischen Ansteuerung des RegA siehe Abschnitt 2.1) Dieser triggert den Verzögerungsgenerator (Stanford Research Systems DG535/02), welcher die A/D-Wandlerkarte (Data Translation DT 304), die Integratoren der Photodioden (Hamamatsu S1336-8BQ) und den Chopper (New Focus 3501) ansteuert. Zur Ansteuerung des Choppers wird das Triggersignal zunächst am Frequenzteiler gedrittelt und der Chopper dann auf der siebten Subharmonischen (ergibt 3 kHz) betrieben. Mit einem in Agilent VEE geschriebenen Messprogramm wurde rechnergesteuert die Position der Verschiebebühne (Physik Instrumente), und damit die Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls) über die RS-232-Schnittstelle und ein zwischengeschaltetes Kontrollgerät (Physik Instrumente PCM E844) eingestellt. Anschließend werden die drei Kanäle der A/D-Wandlerkarte (Data Translation) ausgelesen, welche die Spannungswerte der drei Photodioden enthalten (in der Reihenfolge Chopper-Photodiodensignal, Probelaser-Intensität vor und hinter der Küvette). Dabei zeigt das Chopper-Photodiodensignal an, ob eine Messung mit oder ohne Pumpimpuls vorliegt. Die Signale der Photodioden können auch visuell auf einem Oszilloskop (Tektronix TDS 320) kontrolliert werden. Für jede Verzögerungszeit werden üblicherweise 20000 ΔOD -Werte gemittelt und der untersuchte Zeitbereich wird mindestens zweimal mit der Verschiebebühne abgetastet und die zwei Durchgänge anschließend gemittelt. Aus mindestens zwei der auf diese Weise bestimmten Absorptionszeitprofile wird anschließend der Mittelwert gebildet.

2.7 Zeitauflösung

Die Zeitauflösung des Experimentes wurde durch Messung des im Lösungsmittelsignal enthaltenen Kohärenz-Artefaktes bestimmt. Ein Kohärenz-Artefakt ist eine pumpinduzierte Änderung der Absorption des Probestrahls durch das Lösungsmittel. Möglicherweise sind hierbei virtuelle Zustände beteiligt, welche nur für die Dauer des Pump-

Probe-Überlapps optisch zugänglich sind. Daher liefert die zeitliche Entwicklung des extrem kurzlebigen Kohärenz-Artefaktes einen guten Hinweis auf die Zeitauflösung des Aufbaus. Die Zeitauflösung wurde dann mittels Anpassung durch eine Gauss-Funktion und anschließender Bestimmung der Halbwertsbreite erhalten. Abbildung 2.7 zeigt die Anpassungen der Kohärenzartefakte für verschiedene Probewellenlängen.

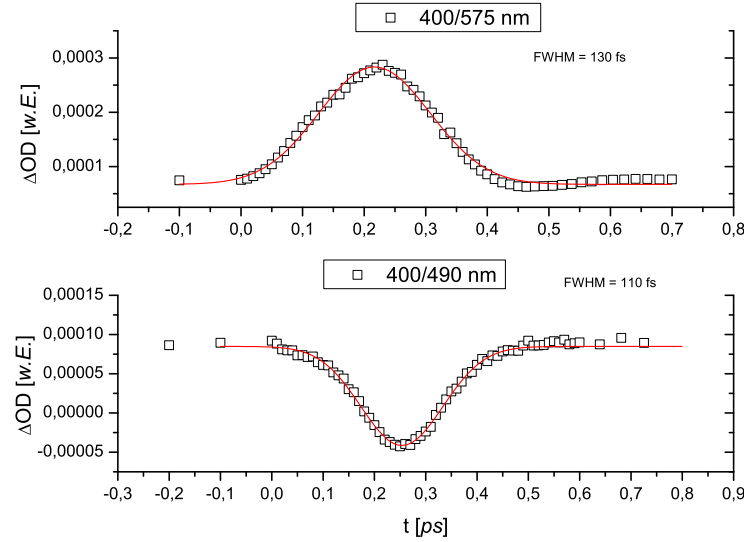


Abbildung 2.7: Hochaufgelöste Signale der Kohärenz-Artefakte bei $\lambda_{\text{Probe}} = 575 \text{ nm}$ (oben) und $\lambda_{\text{Probe}} = 490 \text{ nm}$ (unten). Pumpwellenlänge jeweils 400 nm. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung durch die Gauss-Funktion

2.8 Anpassung der transienten Absorptionssignale

Unter Annahme einer gaussförmigen Intensitätsverteilung der Kreuzkorrelation von Pump- und Probepuls wurde zur Anpassung an die transienten Absorptionszeitprofile das Faltungsprodukt einer Gaussfunktion $g(t)$ mit einer exponentiellen Abklingfunktion $f(t)$ verwendet. Einfach ausgedrückt versteht man unter dem Faltungsprodukt zweier Funktionen den überlappenden Anteil wenn diese um $t - \Gamma$ gegeneinander verschoben werden. Somit entspricht eine Faltungsfunktion einer Korrelationsfunktion bei welcher eine der beiden Funktionen an der y -Achse gespiegelt wurde. Die hier verwendete Abklingfunktion $f(t)$ lässt sich durch das Produkt einer Sprungfunktion $\Theta(t)$ mit einer Summe von Exponentialtermen beschreiben und die damit modulierte Gaussfunktion besitzt die volle Halbwertsbreite (FWHM) σ .

$$f(t) = \sum_{i=1}^n f_i(t) = \Theta(t) \cdot \sum_{i=1}^n A_i \cdot \exp(-k_i t) \quad (2.1)$$

$$g(t) = G \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\sigma}\right)^2\right] \quad (2.2)$$

mit: $\Theta(t) = 0$ für $t < 0$ und $\Theta(t) = 1$ für $t > 0$

Für die Faltung der beiden Funktionen gilt:

$$\begin{aligned} g(t) \star f(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(t - \Gamma) \cdot g(\Gamma) d\Gamma = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t - \Gamma) \cdot \sum_{i=1}^n A_i \cdot \exp(-k_i(t - \Gamma)) \cdot G \cdot \exp\left[-\left(\frac{\Gamma}{\sigma}\right)^2\right] d\Gamma \\ &= G \cdot \sum_{i=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t - \Gamma) \cdot A_i \cdot \exp(-k_i(t - \Gamma)) \cdot \exp\left[-\left(\frac{\Gamma}{\sigma}\right)^2\right] d\Gamma \end{aligned}$$

Für die Faltung der i -ten Komponente von $f(t)$ mit $g(t)$ gilt demnach:

$$\begin{aligned} g(t) \star f_i(t) &= G \cdot A_i \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t - \Gamma) \cdot \exp(-k_i(t - \Gamma)) \cdot \exp\left[-\left(\frac{\Gamma}{\sigma}\right)^2\right] d\Gamma \\ &= G \cdot A_i \cdot \exp(-k_i t) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t - \Gamma) \cdot \exp\left[-\left(\frac{\Gamma^2}{\sigma^2} - k_i \cdot \Gamma\right)\right] d\Gamma \end{aligned}$$

Substitution des Arguments der Exponentialfunktion im Integral durch $(a - b)^2 - b^2 = u^2 - b^2$ mit $a = \Gamma/\sigma$ und $b = k_i \cdot \sigma/2$ und ändern des Integrationsbereichs von $d\Gamma$ nach du (mit $d\Gamma = \sigma \cdot du$) sowie Substitution von Γ in der Sprungfunktion führt zu:

$$g(t) \star f_i(t) = G \cdot A_i \cdot \exp\left[-k_i t + \frac{k_i^2 \sigma^2}{4}\right] \sigma \int_{-\infty}^{\infty} \Theta\left(t - (\sigma u + k_i \sigma^2/2)\right) \cdot \exp[-u^2] du$$

Das o.g. Integral ist nur dann ungleich Null, wenn die Sprungfunktion ungleich Null (also = 1) ist. Sei y das Argument der Sprungfunktion, so gilt $\Theta(y) = 1$ wenn:

$$\begin{aligned} y &= t - \sigma \cdot u - \frac{k_i \cdot \sigma^2}{2} > 0 \\ \Leftrightarrow u &> \frac{-t}{\sigma} + \frac{k_i \cdot \sigma}{2} \end{aligned}$$

Die so erhaltene untere Integrationsgrenze für u ergibt für die Faltung:

$$g(t) \star f_i(t) = G \cdot A_i \cdot \exp \left[-k_i t + \frac{k_i^2 \cdot \sigma^2}{4} \right] \cdot \sigma \cdot \int_{u = \frac{-t}{\sigma} + \frac{k_i \cdot \sigma}{2}}^{\infty} \exp[-u^2] du$$

$$\text{mit } \int_z^{\infty} \exp(-u^2) du = \sqrt{\pi}/2 \cdot \operatorname{erfc}(z) = \sqrt{\pi}/2 \cdot (1 - \operatorname{erf}(z))$$

folgt somit:

$$g(t) \star f_i(t) = G \cdot A_i \cdot \exp \left[-k_i t + \frac{k_i^2 \sigma^2}{4} \right] \cdot \sigma \cdot \sqrt{\pi}/2 \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{-t}{\sigma} + \frac{k_i \sigma}{2} \right) \right]$$

Um Variationen des Zeitnullpunktes des Signals zu korrigieren wird t ersetzt durch $t' = t - t_0$ und eine Konstante y_0 addiert, welche den Signalsockel für $t < t_0$ beschreibt. Weiterhin wurde das Faltungsprodukt aus einer Sprungfunktion und einer Gaussfunktion (mit der Amplitude A_5) hinzu addiert um einen eventuellen Signalsockel bei langen Verzögerungszeiten anzupassen. In der so erhaltenen Funktion $Y_{i,\text{Final}}(t)$ werden die Amplituden G und A_i zusammengefasst und geben so die Anteile der einzelnen Exponentialfunktionen an der Kinetik wieder.

$$\begin{aligned} Y_{i,\text{Final}}(t) = & y_0 + G_i \cdot \exp \left[-k_i(t - t_0) + \frac{k_i^2 \sigma^2}{4} \right] \cdot \sigma \cdot \sqrt{\pi}/2 \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{-(t - t_0)}{\sigma} + \frac{k_i \sigma}{2} \right) \right] \\ & + A_5 \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{-(t - t_0)}{\sigma} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.3)$$

Abhängig von der Komplexität der Signale wurden dabei bis zu fünf Faltungsprodukte verwendet. Die Anpassung an die Signale erfolgte mittels Levenberg-Marquardt Algorithmus unter Verwendung des Programms Origin 7.5⁸¹ bzw. Origin 8.0.⁸²

3 Spektroskopische Untersuchungen an Patman

Wie in Abschnitt 1 beschrieben wird, ist die Dynamik von Patman, Prodan und Laurdan in organischen Lösungsmitteln oder mizellaren Umgebungen noch nicht bei Zeitauflösungen im Sub-Pikosekundenbereich charakterisiert worden. In einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Karel Procházka von der Universität Prag wurden daher statische sowie zeitaufgelöste spektroskopische Messungen an Patman in verschiedenen Umgebungen im Subpiko- bis Nanosekundenbereich durchgeführt. Sämtliche hier gezeigten statischen Emissionsspektren, statische Absorptionsspektren bei Konzentrationen $< 10^{-4}$ mol/L und die zeitaufgelösten Fluoreszenzkinetiken im Nanosekundenbereich wurden dabei von Pavel Matějček¹ gemessen. Um zunächst die Photophysik des Patman Moleküls in einfachen Umgebungen zu verstehen, wurden verschiedene organische Lösungsmittel untersucht.

3.1 Konzentrationsabhängigkeit der Photophysik in Wasser und Methanol

Aufgrund des relativ niedrigen Extinktionskoeffizienten der statischen Absorptionsbanden von $\epsilon_{\max} \approx 10^4$ L/mol · cm ($\epsilon_{400\text{ nm}} \approx 10^3$ L/mol · cm) wurde mit Konzentrationen von 10^{-3} mol/L gearbeitet. Da das Löslichkeitsverhalten in reinen Lösungsmitteln im Wesentlichen durch die Ladung des quartären Stickstoffs bestimmt ist, ließen sich ungesättigte Lösungen bei derartigen Konzentrationen nur in sehr polaren Lösungsmitteln herstellen. So wurde eine sehr gute Löslichkeit in Methanol, Ethylenglykol und Wasser beobachtet. Auch Acetonitril sowie höherkettige Alkohole bis Butanol scheinen geeignet, allerdings bedarf es hier zur vollständigen Löslichkeit einer Behandlung im Ultraschallbad. In den weiterhin getesteten Lösungsmitteln Aceton, Tetrahydrofuran, Ethylacetat sowie Propylencarbonat war es dagegen nicht möglich 10^{-3} molare Lösungen anzusetzen. Um die Auswirkung von derart hohen Konzentrationen zu testen, wurden konzentrationsabhängige Messungen des statischen Absorptions- sowie des Fluoreszenzspektrums¹ in Methanol und H₂O durchgeführt. Weiterhin wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer im Nanosekundenbereich unter-

sucht. Die statischen Absorptions- und Emissionsspektren von Patman in Methanol im oberen Teil von Abbildung 3.1 zeigen dabei keine Konzentrationsabhängigkeit. Bei Konzentrationen $> 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L wurde eine Abnahme der Fluoreszenzintensität mit Erhöhung der Konzentration durch mögliche Selbstlöschungs- oder Selbstabsorptionsprozesse beobachtet, die jedoch keine Auswirkung auf die Bandenlage hat. Dies konnte ferner durch die Konstanz der Fluoreszenzlebensdauer unabhängig von der Konzentration belegt werden (siehe Abbildung 3.2), so dass davon auszugehen ist, dass im Falle des Lösungsmittels Methanol die Konzentration von Patman über einen weiten Bereich keinen Einfluss auf dessen Photophysik hat.

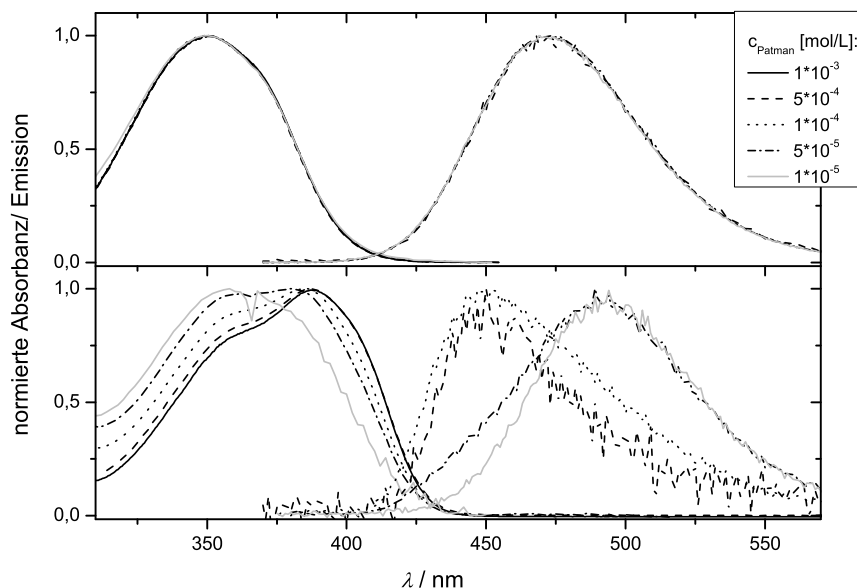


Abbildung 3.1: Konzentrationsabhängigkeit der normierten statischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Patman in Methanol (oben) und Wasser (unten).¹

Für das Lösungsmittel Wasser wurde dagegen eine starke Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen statischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren festgestellt. So zeigt sich beim statischen Absorptionsspektrum eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums mit *abnehmender* Konzentration, während für das Fluoreszenzmaximum die Blauverschiebung mit *Zunahme* der Konzentration beobachtet wird. Weiterhin sind die Emissionsspektren stark verrauscht, da die Fluoreszenzquantenausbeute von Patman in H_2O bei $c = 10^{-5}$ mol/L etwa 30 mal niedriger als in Methanol ist. Die Konzentrationsabhängigkeit der Photodynamik von Patman in H_2O wird weiter untermauert durch die Variation der Fluoreszenzlebensdauer, und schließlich, durch die Abhängigkeit der Partikelgröße¹ in Lösung von der Konzentration an Patman (Abbildung 3.2). Interessanterweise wurden hierbei die größten Partikel bei einer Konzentration von

10^{-3} mol/L gemessen, während bei weiterer Konzentrationserhöhung die Partikelgröße wieder abnimmt. Da bei den verwendeten Konzentrationen von 10^{-3} mol/L im Lösungsmittel H_2O offensichtlich eine Art Aggregatform vorliegt, wird ein Vergleich mit den anderen Lösungsmitteln problematisch. Die für das System Patman/ H_2O erhaltenen Ergebnisse werden daher in Kapitel 3.4 diskutiert.

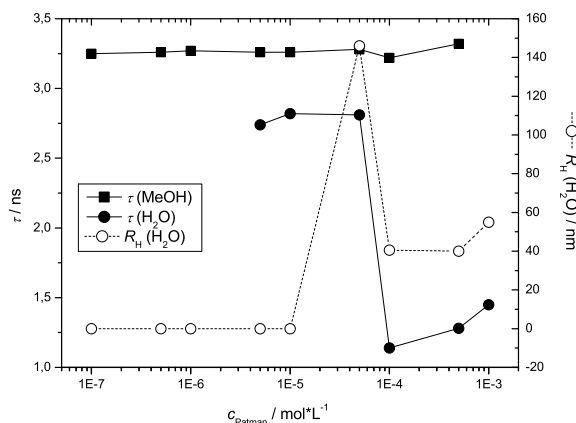


Abbildung 3.2: Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer und des Partikelradius von der Konzentration.¹

3.2 Stationäre Absorptions- und Emissionsspektren

Statische Absorptionsspektren des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von Patman in verschiedenen Lösungsmitteln sind im linken Teil von Abbildung 3.3 gezeigt. Die Absorptionsmaxima (Tabelle 3.1) skalieren grob mit der Fähigkeit des Lösungsmittels Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, wobei die stärkste Rotverschiebung, in Ethylenglykol bzw. dem Methanol/Wasser 2:1 Volumen-Gemisch beobachtet wird ($\lambda_{\text{abs,max}} \approx 358 \text{ nm}$). Die stärkste Blauverschiebung tritt im Lösungsmittel Acetonitril auf.

Für Butanol findet man bei Verwendung von analytisch reinem Lösungsmittel eine leichte Rotverschiebung des Absorptionsspektrums gegenüber dem bei Verwendung von spektroskopisch reinem Lösungsmittel¹ (hier nicht gezeigt), während bei den anderen Lösungsmitteln der geringfügig höhere H_2O Anteil keinen Einfluss auf die Bandenlage hat. Daher beobachtet man bei den in Abbildung 3.3 gezeigten Spektren eine leichte Blauverschiebung des Spektrums in Methanol gegenüber dem in Butanol, wohingegen bei spektroskopisch reinem Lösungsmittel beide Spektren das gleiche Absorptionsmaximum aufweisen ($\lambda_{\text{abs,max}} \approx 350 \text{ nm}$). Die nahezu gleichen Absorptionsmaxima in Butanol und Methanol lassen darauf schließen, dass die Protizität des Lösungsmittels die

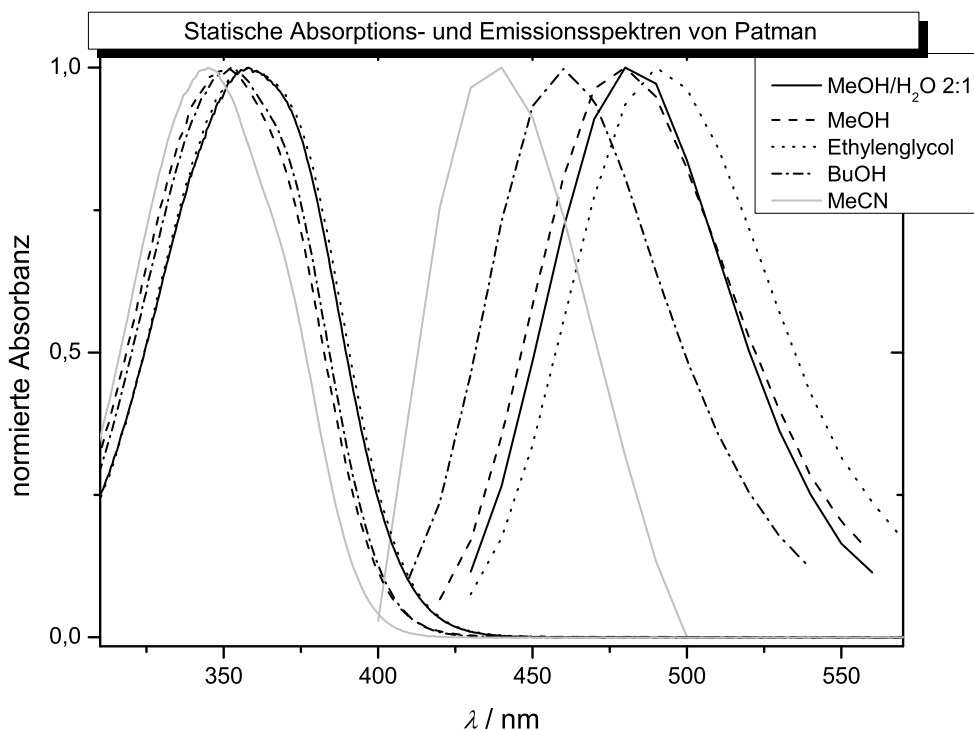


Abbildung 3.3: Normierte statische Absorptions- und Emissionsspektren von Patman in verschiedenen Lösungsmitteln.¹

Lage der statischen Absorptionsbanden von Patman nicht ausschließlich beeinflusst, da der, in der Literatur häufig als Mass für die H-Donorstärke verwendete, Lösungsmitteparameter α ⁴⁰ (siehe Tabelle 1.2) für Methanol einen wesentlich höheren Wert als für Butanol hat. Ferner ist der α -Wert von Methanol sogar größer als der von Ethylenglykol. Möglicherweise muss zusätzlich der Effekt der elektronischen Polarisierbarkeit berücksichtigt werden.

Semiempirische Rechnungen an Prodan⁸³ haben gezeigt, dass die beobachtete Absorptionsbande einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang auf der roten Flanke und zwei $\pi \rightarrow \pi^*$ - auf der blauen Flanke beinhaltet. In unpolar aprotischen Lösungsmitteln ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei Prodan und Laurdan noch gut in Form einer Schulter zu erkennen.^{20,26} In Acetonitril ist diese Schulter noch teilweise vorhanden, was auch bei Patman beobachtet wurde. In protischen Lösungsmitteln sind die drei elektronischen Übergänge bei allen drei Fluorophoren nicht mehr zu unterscheiden.

Das statische Fluoreszenzspektrum im rechten Teil von Abbildung 3.3 zeigt für Methanol und Butanol eine stärkere Abhängigkeit von der Lösungsmittelacidität als das statische Absorptionsspektrum. Allerdings ist auch hier wieder die stärkste Rotverschiebung in Ethylenglykol vorhanden und an man findet eher eine qualitative Übereinstimmung

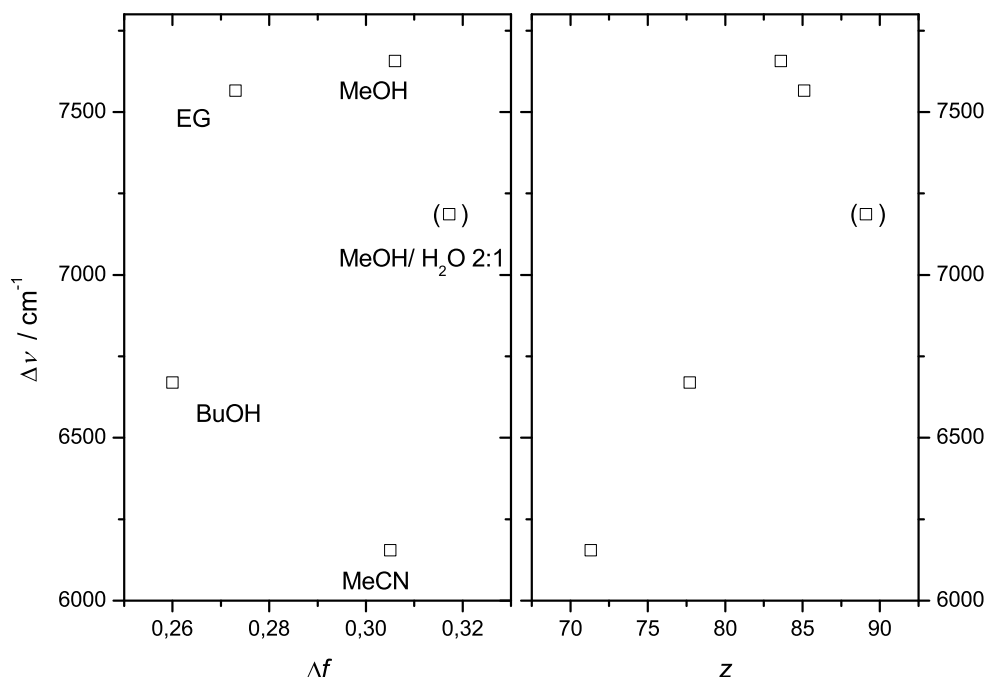


Abbildung 3.4: Auftragung der Stokes-Verschiebung von Patman in den untersuchten Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Orientierungspolarisierbarkeit (links) und den z -Werten von Kosower (rechts). Die Werte für das Methanol/Wasser Gemisch wurden aus den Molenbüchen abgeschätzt.

mit den z -Werten von Kosower.³⁶ Die aus den Absorptions- und Emissionsmaxima ermittelten Stokes-Verschiebungen aus Abbildung 3.4 zeigen dann ebenfalls keine Abhängigkeit von der Orientierungspolarisierbarkeit und sind eher durch die z -Werte zu beschreiben. Hierbei sind die Werte für das Methanol/ Wasser 2:1 Gemisch nur abgeschätzt.

Vergleicht man die Werte für die Emissionsmaxima mit denen von Lakowicz et al.²¹ (Tabelle 3.1), so findet man für die Lösungsmittel Butanol und Acetonitril eine gute Übereinstimmung. Für den Vergleich mit Ethylenglykol dient Propylenglykol, dessen Blauverschiebung des Emissionsmaximums gegenüber dem in Ethylenglykol teilweise durch die niedrigere Acidität erklärt werden könnte. Die Abweichung in Methanol ist dagegen recht groß. Zwar wurde bei den hier gezeigten stationären Spektren eine niedrigere Energie zur Anregung verwendet ($\lambda_{\text{exc}} = 371 \text{ nm}$ vs. $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$), jedoch ist ein möglicher Rote-Flanken Effekt, wie er bereits für Laurdan²⁵ und Prodan⁸⁴ in Ethylenglykol untersucht worden ist, unwahrscheinlich. Verantwortlich für den verstärkten Beitrag relaxierter Zustände zum Emissionsspektrum bei Anregung an der roten Flanke sind verschiedene Grundzustandskonformere, möglicherweise auch Lösungsmittel-Solvens-

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{max,abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max,em}} / \text{nm}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$	$\text{FWHM}_{\text{em.}} / \text{cm}^{-1}$
MeOH/H ₂ O 2:1	358	482	7186	2962
(MeOH/H ₂ O 1:1)		(481)		(2500)
MeOH	351	480 (472)	7657	3260 (2866)
	[362]{364}	[505]{494}	[8206]{7230}	[2849]
Ethylenglykol	358	491	7566	3176
	[375]{380}	[515]{499}	[7249]{6276}	[3530]
(Propylenglykol)		(473)		(2919)
BuOH	352	460 (459)	6670	3162 (2860)
MeCN	345	438 (440)	6155	3011 (3144)
	[350]{351}	[462, ²⁰ 456 ⁸⁷]{452} ⁸⁷	[6926]{6300} ⁸⁷	[2901]

Tabelle 3.1: Statische Absorptions- und Emissionsmaxima ($\lambda_{\text{Exc.}} = 371 \text{ nm}$) von Patman ($c = 10^{-5}$ bzw. 10^{-3} mol/L für Emissions- bzw. Absorptionsmaxima) in verschiedenen Lösungsmitteln sowie die zugehörigen Stokes-Verschiebungen und Halbwertsbreiten der Emissionsbanden. (Wert): Vergleich mit den Werten von Lakowicz et al.²¹ ($\lambda_{\text{Exc.}} = 350 \text{ nm}$), [Wert]: Vergleich mit den Werten für Prodan^{20,87} ($\lambda_{\text{Exc.}} = 370 \text{ nm}$), {Wert}: Vergleich mit Laurdan^{25,26,87} ($\lambda_{\text{Exc.}} = 380 \text{ nm}$) im entsprechenden Lösungsmittel.

Wasserstoffbrücken verknüpfte Systeme. Da die Lösungsmittelrelaxation in Methanol jedoch sehr schnell verläuft und bisher für die hier diskutierten Fluoreszenzsonden der Rote-Flanken-Effekt lediglich bei weniger mobilen Medien (viskose Lösungen,⁸⁵ Membranen⁸⁵ oder Matrizen⁸⁶) beobachtet wurde, ist es unklar ob eine spektrale Inhomogenität auch in Methanol vorliegen könnte.

Prinzipiell findet man für die Bandenmaxima von Patman eine Blauverschiebung im Vergleich zu denen von Prodan.²⁰ Für die Absorptionsmaxima in der Reihe MeCN, MeOH und Ethylenglykol ergibt sich eine deutliche, zunehmende Destabilisierung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs (mit $\Delta\nu_{\text{abs,max}} = 414 \text{ cm}^{-1}$, 866 cm^{-1} bzw. 1266 cm^{-1}), wohingegen die Destabilisierung der Emissionsübergänge in derselben Reihe tendenziell eher abnimmt ($\Delta\nu_{\text{em,max}} = 1185 \text{ cm}^{-1}$, 1030 cm^{-1} bzw. 950 cm^{-1}). Dieser Effekt sorgt dafür, dass Patman in Ethylenglykol eine größere Stokes-Verschiebung aufweist als Prodan (siehe Tabelle 3.1). Vergleicht man Prodan mit Laurdan so findet man für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang eine leichte Rotverschiebung für Laurdan die in der genannten Reihe zunimmt. Dagegen sind die Emissionsmaxima von Laurdan alle blauverschoben, wieder mit zunehmender Destabilisierung in der Reihenfolge MeCN, MeOH und Ethylenglykol. Daher erhält man für den Vergleich von Patman mit Laurdan ein qualitativ ähnliches Bild wie beim Vergleich mit Prodan. Die Effekte sind jedoch ausgeprägter und man findet in der Reihe MeCN, MeOH und EG: $\Delta\nu_{\text{abs,max}} = 495 \text{ cm}^{-1}$, 1018 cm^{-1} und 1617 cm^{-1} bzw. $\Delta\nu_{\text{em,max}} = 707 \text{ cm}^{-1}$, 590 cm^{-1} und 327 cm^{-1} . Somit ist die Stokes-Verschiebung

von Patman nicht nur in Ethylenglykol sondern auch in Methanol größer als die von Laurdan.

Dies zeigt, dass das Substitutionsmuster von Patman einen deutlichen Einfluss auf dessen Photophysik hat. Nimmt man für das $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsspektrum an, dass die unpolare CH-Seitenkette aufgrund der schlechteren Solvation eine leichte Erhöhung der Grundzustandsenergie hervorruft, so wäre dieser in der Reihenfolge MeCN, MeOH und EG immer stärker destabilisiert. Nimmt man weiterhin an, dass der S_1 -Zustand aufgrund des höheren Dipolmomentes in den genannten Lösungsmitteln weniger stark destabilisiert ist, so erhält man die beobachtete lösungsmittelabhängige Rotverschiebung der Absorptionsmaxima zwischen Prodan und Laurdan. Die folgende Relaxation des angeregten Chromophors durch Solvation ist bei Laurdan durch die CH-Seitenkette möglicherweise verlangsamt und/oder der CT-Zustand wird weniger stark stabilisiert, weshalb die Emissionsspektren in MeCN, MeOH und EG gegenüber denen von Prodan zunehmend blauverschoben sind. Entsprechend findet man für Prodan in MeOH und EG eine höhere Differenz der Stokes-Verschiebung gegenüber Laurdan als in MeCN.

Der Effekt der unpolaren Seitenkette scheint jedoch durch die zusätzlich eingeführte Ladung in Form des quartären Ammoniumions beim Übergang von Laurdan zu Patman kompensiert zu werden. So könnte die leichte Blauverschiebung des statischen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von Patman gegenüber Laurdan durch eine, mit dem Vorhandensein der Ladung verknüpfte, Stabilisierung des Grundzustands erklärt werden. Weiterhin führt die Ladung zu einer Erhöhung der lösungsmittelabhängigkeit der Stokes-Verschiebung und scheint somit die Sensibilität des Chromophors gegenüber der lokalen Umgebung zu erhöhen. Damit zeigt Patman von allen drei Chromophoren die größte Variation des Emissionsmaximums und der Stokes-Verschiebung mit Änderung der hier betrachteten Lösungsmittel. Generell muss jedoch für alle drei Moleküle zwischen der Acidität und der Polarität des Lösungsmittels unterschieden werden. Für aprotische Lösungsmittel findet man eine gute Übereinstimmung für die Abhängigkeit der Lage der Emissionsmaxima und der Stokes-Verschiebung von der Orientierungspolarisierbarkeit Δf . Allerdings ist der Einfluss der Acidität größer, so dass, sobald Hydroxy-Gruppen im Lösungsmittel vorhanden sind, die Polarität nur eine untergeordnete Rolle spielt. Daher wurde z.B. für Patman sogar in Octanol¹ (hier nicht gezeigt) eine größere Rotverschiebung des Emissionsmaximums und eine größere Stokes-Verschiebung gefunden als für Patman in Acetonitril.

Die besondere Rolle des Lösungsmittels Ethylenglykol, welches bei Patman eine ähnliche Stokes-Verschiebung hervorruft wie Methanol, ist ebenfalls interessant. Insbesondere die hohe Viskosität sollte zu einer Verlangsamung des Relaxationsprozesses²⁹ führen, wodurch verstärkt nicht relaxierte (blauverschobene) Übergänge zum Emissionsspektrum beitragen. Da dies für alle drei Farbstoffsonden nicht beobachtet werden konnte, scheint die Viskosität einen noch geringeren Einfluss als die Polarität zu haben und nur dann zum Tragen zu kommen, wenn das Lösungsmittelmolekül nicht variiert. Der zusätzliche Einfluss von mehreren Hydroxygruppen im Lösungsmittel auf die Photo-

physik der Chromophore müsste jedoch durch Untersuchung weiterer Polyole genauer charakterisiert werden.

3.3 Zeitaufgelöste Messungen an Patman in organischen Lösungsmitteln

3.3.1 Patman in Methanol

Erstmalig aufgenommene transiente Absorptions- und stimulierte Emissionssignale von Patman in Methanol nach Anregung durch einen Femtosekunden 400 nm-Pumpimpuls sind in Abbildung 3.5 zu finden. Der Transient bei 530 nm (oberer Teil von Abbildung 3.5) ist durch die langlebige Fluoreszenz des CT-Zustands dominiert, dessen Abklingkonstante mittels zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen bereits für Prodan und Laudran in verschiedenen Lösungsmitteln und Gemischen charakterisiert worden ist.^{25,31} Für Patman in Methanol erhält man mittels TCSPC eine, über den hier untersuchten Spektralbereich konstante, Lebensdauer von $\tau_4 = 3,3 \pm 0,1$ ns.¹ Diese wurde bei der Anpassung an die Signale mittels Modellfunktion (Abschnitt 2.8) konstant gehalten. Im Bereich der CT-Emissionsbanden, konnten die Signale dann unter Verwendung von drei weiteren Exponentialtermen gut beschrieben werden, während die Güte der Anpassung mit nur zwei weiteren Exponentialtermen insbesondere im Zeitbereich von 100-200 ps nicht ausreichend ist. Wird dagegen nur der Zeitbereich bis 150 ps angepasst (hier nicht gezeigt), so kann die Zeitabhängigkeit des gesamten gemessenen Spektrums biexponentiell beschrieben werden und für die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 werden vergleichbare Werte erhalten wie bei Anpassung des gesamten Zeitbereichs. Die in Abschnitt 2.8 gezeigte Anpassungsfunktion enthält weiterhin einen konstanten Endsockel mit der Amplitude A_5 . Dieser wurde, soweit nicht anders angegeben, bei den hier vorgestellten Zeitkonstanten ebenfalls variiert und führt zu tendenziell kleineren Zeitkonstanten als die Anpassung mit $A_5 = 0$. Da die Auswirkung auf Zeitkonstanten bis etwa 200 ps jedoch sehr gering ist und die relative Amplitude von A_5 stets kleiner als 5 % ist, wurde der Endsockel bei der Diskussion der relativen Amplitudenspektren vernachlässigt. Der Signalanteil der CT-Komponente wird mit Erhöhung der Probewellenlänge immer geringer und verschwindet, wie im mittleren Teil von Abbildung 3.5 zu sehen ist, bei etwa 592 nm fast vollständig. Im langwelligeren Teil des Spektrums wird schließlich eine transiente Absorption aus dem CT-Zustand mit einem Maximum bei 660 nm (unterer Teil von Abbildung 3.5) beobachtet. In Bereich der CT-Absorptionsbande konnten die Transienten dann über den gesamten Zeitbereich triexponentiell mit hoher Güte beschrieben werden.

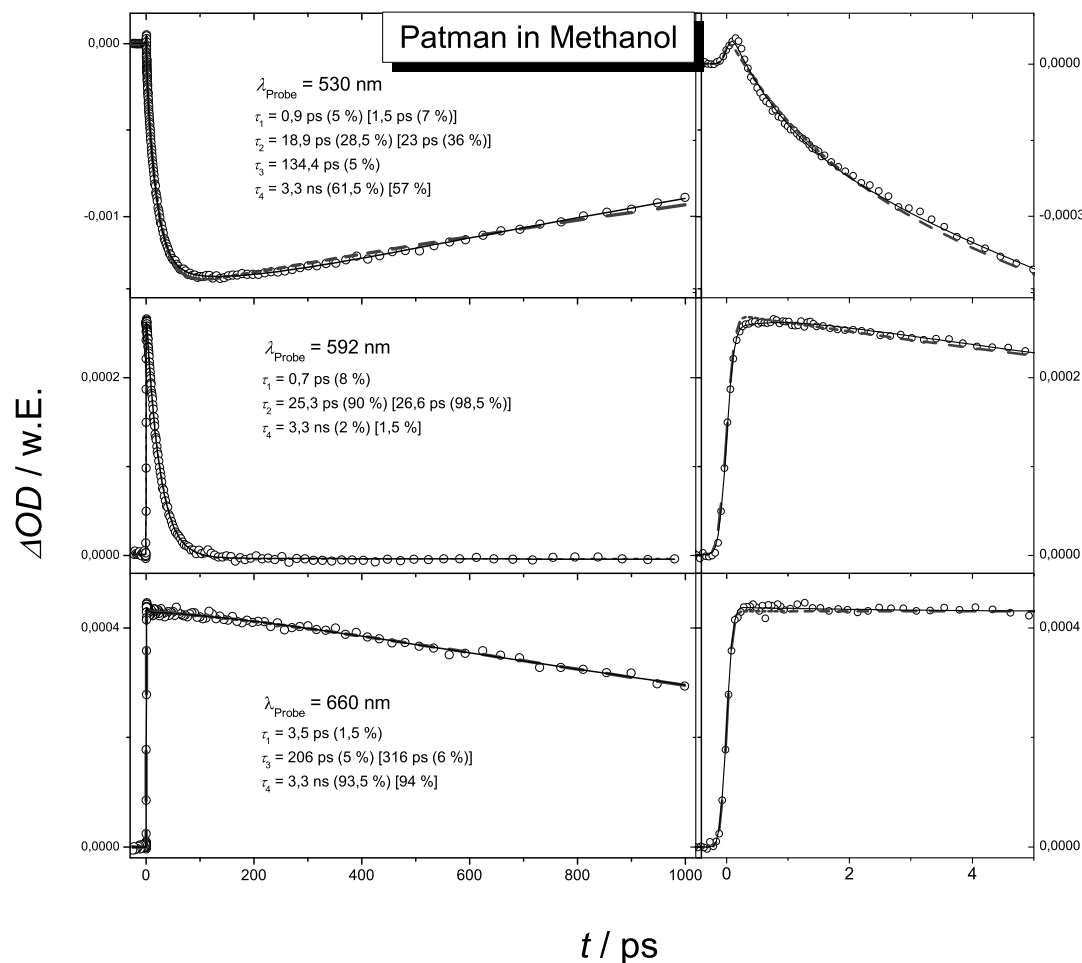


Abbildung 3.5: Transiente Absorptions- und stimulierte Emissionssignale von Patman in Methanol nach Anregung durch einen 400 nm-Pumpimpuls. Die durchgezogene schwarze Linie entspricht der multiexponentiellen Anpassung und die Graphen. Weiterhin sind die neben τ_4 erhaltenen Zeitkonstanten und deren relative Amplituden angegeben. Die gestrichelte graue Linie zeigt das Resultat der Anpassung mit einem Exponenten weniger (Zeitkonstanten in eckigen Klammern). Im rechten Teil der Abbildungen ist jeweils ein vergrößerter Ausschnitt des Zeitbereichs bis 5 ps zu sehen (Schrittweite im Anstieg: 50 fs).

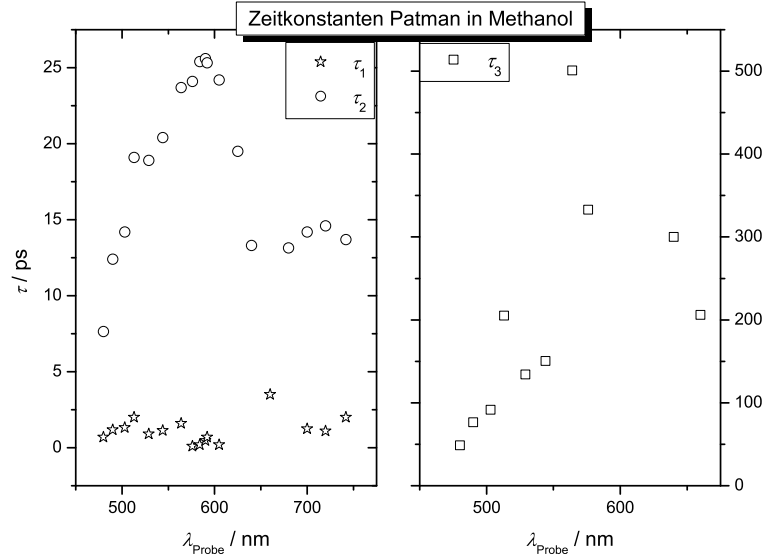


Abbildung 3.6: Lebensdauerspektren von Patman in Methanol. ☆: τ_1 , ○: τ_2 , □: τ_3 , $\tau_4 = 3,3$ ns.

Bei Betrachtung des zu den Zeitkonstanten zugehörigen relativen Amplitudenspektrums im oberen Teil von Abbildung 3.7 fällt auf, dass, neben der dominierenden CT-Komponente mit Abklingverhalten im Nanosekundenbereich, das Spektrum weiterhin durch eine zweite Komponente mit einer spektral abhängigen Lebensdauer im Bereich von $\tau_2 = 10 - 25$ ps (siehe Abbildung 3.6) charakterisiert ist. Dem Verlauf der Transienten nach entspricht diese Komponente einer Bevölkering des CT-Zustands. Wie der vergrößerte Bildausschnitt des oberen Teils von Abbildung 3.5 zeigt, tritt ab einer Probewellenlänge von 529 nm eine transiente Absorption auf, welche im kurzwelligeren Teil des Spektrums nicht beobachtet wurde. Diese transiente Absorption geht innerhalb von 1 ps bereits in das stimulierte Emissionssignal über. Mit zunehmender Erhöhung der Probewellenlänge wird die transiente Absorption immer stärker und bleibt über einen längeren Zeitraum erhalten, bis bei 592 nm fast ausschließlich die Absorption einer Komponente mit einer Lebensdauer von $\tau_2 = 25$ ps beobachtet wird. Im langwelligeren Teil des Spektrums wird keine spektrale Abhängigkeit von τ_2 beobachtet. Der Anteil am Signal nimmt zunächst wieder ab, ist bei $\lambda_{\text{Probe}} = 660$ nm Null und steigt anschließend wieder an.

Neben den das Spektrum dominierenden Zeitkonstanten τ_4 und τ_2 , findet man eine schnelle Kinetik zu Beginn des Signals, deren Zeitkonstante ($\tau_1 = 0,5 - 3$ ps) kaum eine Abhängigkeit von der Probewellenlänge zeigt. Der Anteil dieser Komponente ist im blauen Teil des Spektrums kleiner als 10 %, auf der roten Flanke zwischen 680 und 740 nm findet man dagegen Signalanteile bis 30 %. Ferner tritt insbesondere im blauen

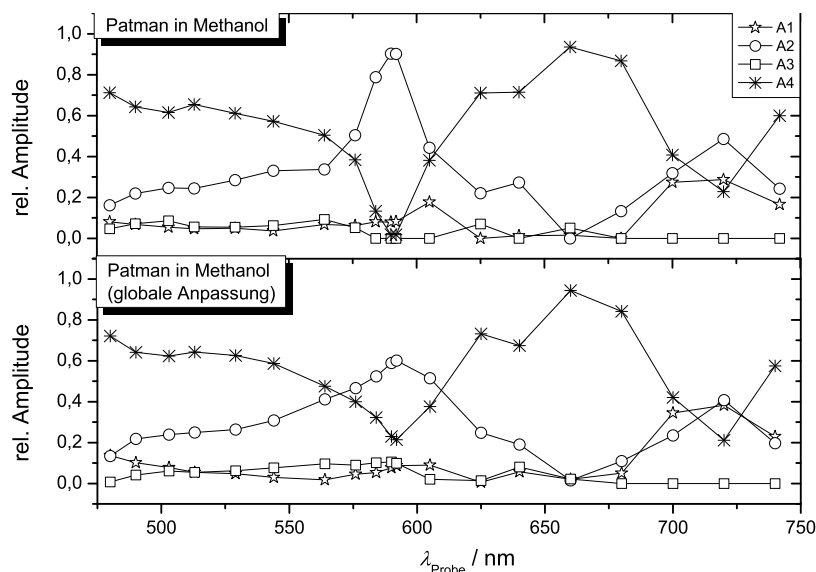
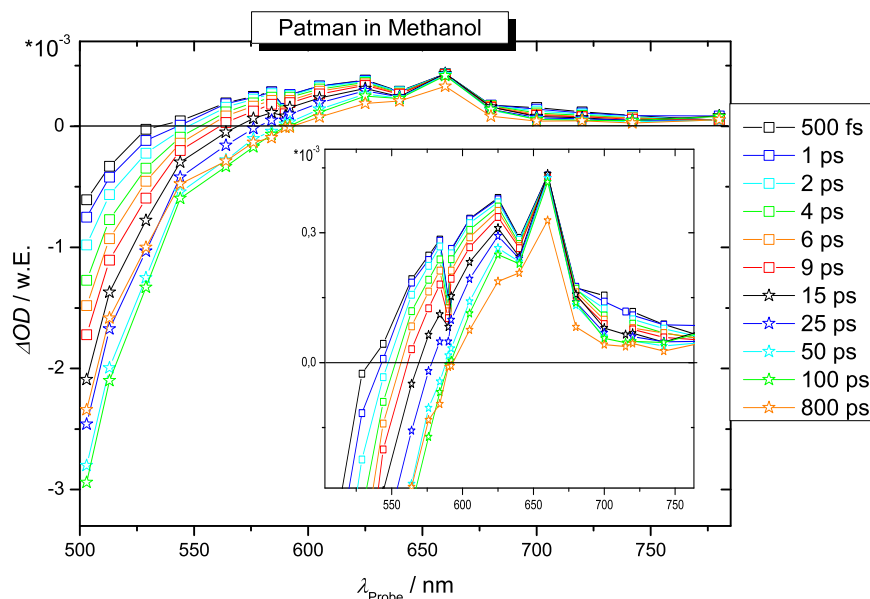


Abbildung 3.7: Relative Amplitudenspektren von Patman in Methanol. Oben: Anpassung mit $\tau_i = \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$, unten: globale Anpassung mit $\tau_i \neq \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$. \star : A_1 ($\tau_1 = 2,8 \text{ ps}$), \circ : A_2 ($\tau_2 = 20 \text{ ps}$), \square : A_3 ($\tau_3 = 195 \text{ ps}$), $*$: A_4 ($\tau_4 = 3,3 \text{ ns} = \text{konst.}$).

Teil des Spektrums eine weitere Zeitkonstante (τ_3 , mit $A_3 < 10\%$) auf, deren Wert mit Erhöhung der Probewellenlänge zunächst ansteigt (Abbildung 3.6).

An dieser Stelle sei erwähnt, dass es auch möglich ist das Spektrum global^{81,82} anzupassen (mit $\tau_1 = 2,8 \text{ ps}$, $\tau_2 = 20 \text{ ps}$, $\tau_3 = 195 \text{ ps}$ und $\tau_4 = \text{konst.} = 3,3 \text{ ns}$), wobei ein qualitativ ähnlicher Amplitudenverlauf erhalten wird (unterer Teil von Abbildung 3.7). Im Bereich des CT-Emissions-Absorptionsübergangs um 590 nm ist der Anteil von τ_3 an der Kinetik im Vergleich zur nicht globalen Anpassung an die Graphen jedoch ein wenig größer.

Einen Überblick über die zeitaufgelöste spektrale Entwicklung des angeregten Patman Moleküls im Pikosekundenbereich gibt Abbildung 3.8. Da die für den experimentellen Aufbau minimal erreichbare Probewellenlänge bei etwa 490 nm liegt, konnte nur die rote Flanke des CT-Emissionsspektrums erfasst werden. Dennoch ist mit zunehmender zeitlicher Entwicklung eine Rotverschiebung dieser Flanke zu erkennen. Dies führt zu einer dynamischen Überlappung mit der Absorptionsbande. Besonders im Bereich zwischen 550 und 580 nm ist gut zu erkennen, dass zu frühen Verzögerungszeiten Absorption und zu späten Zeiten Emission vorherrscht. Für den Verlauf der Absorptionsbande selbst, scheint oberhalb von 640 nm keine spektrale Entwicklung vorzuliegen und das Absorptionsmaximum ist zeitlich unabhängig. An dieser Stelle sei erwähnt, dass mit der, im experimentellen Aufbau integrierten, TCSPC-Anlage nach 400 nm Anregung



Abbildungung 3.8: Rekonstruierte transiente Spektren von Patman in Methanol bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen 400 nm-Pump- und Probepuls.

eine Fluoreszenz bis etwa 640 nm beobachtet werden konnte, so dass das transiente Absorptionsspektrum oberhalb dieser Wellenlänge als überlagerungsfrei anzusehen ist. Zu frühen Zeiten zeigt sich eine Struktur mit zwei lokalen Minima bei 590 bzw. 640 nm die zwar nur durch zwei bzw. eine Transiente gegeben sind, jedoch eine Dynamik zeigen und bei langen Verzögerungszeiten nicht vorhanden sind. Die dynamische Rotverschiebung der Emissionsbande und die damit einhergehende spektrale Abhängigkeit der Zeitkonstante τ_2 sind typische Merkmale einer Lösungsmittelrelaxation. Aufgrund des photoinduzierten Emissions- bzw. Absorptionsübergangs ist dabei sowohl die Solvationsdynamik des geprobten CT-Zustands, als auch die Solvationsdynamik des dabei bevölkerten Zustands (S_0 , S_N) im Signal enthalten. Im Bereich des Bandenüberlapps enthält das Signal dann noch zusätzliche zeitlich variable Anteile des Absorptions- und Emissionsübergangs. Die dem widersprechende, spektrale Konstanz des transienten Absorptionsmaximums und der Zeitkonstante τ_2 im zugehörigen Spektralbereich deutet auf eine hohe Dichte an für den Übergang passenden S_N -Zuständen hin (siehe auch Abschnitt 3.3.6).

3.3.2 Patman in Butanol

Repräsentative transiente Absorptionszeitprofile für das System Patman/Butanol sind in Abbildung 3.9 zu finden. Es fällt auf, dass das Abklingverhalten auf der Pikosekun-

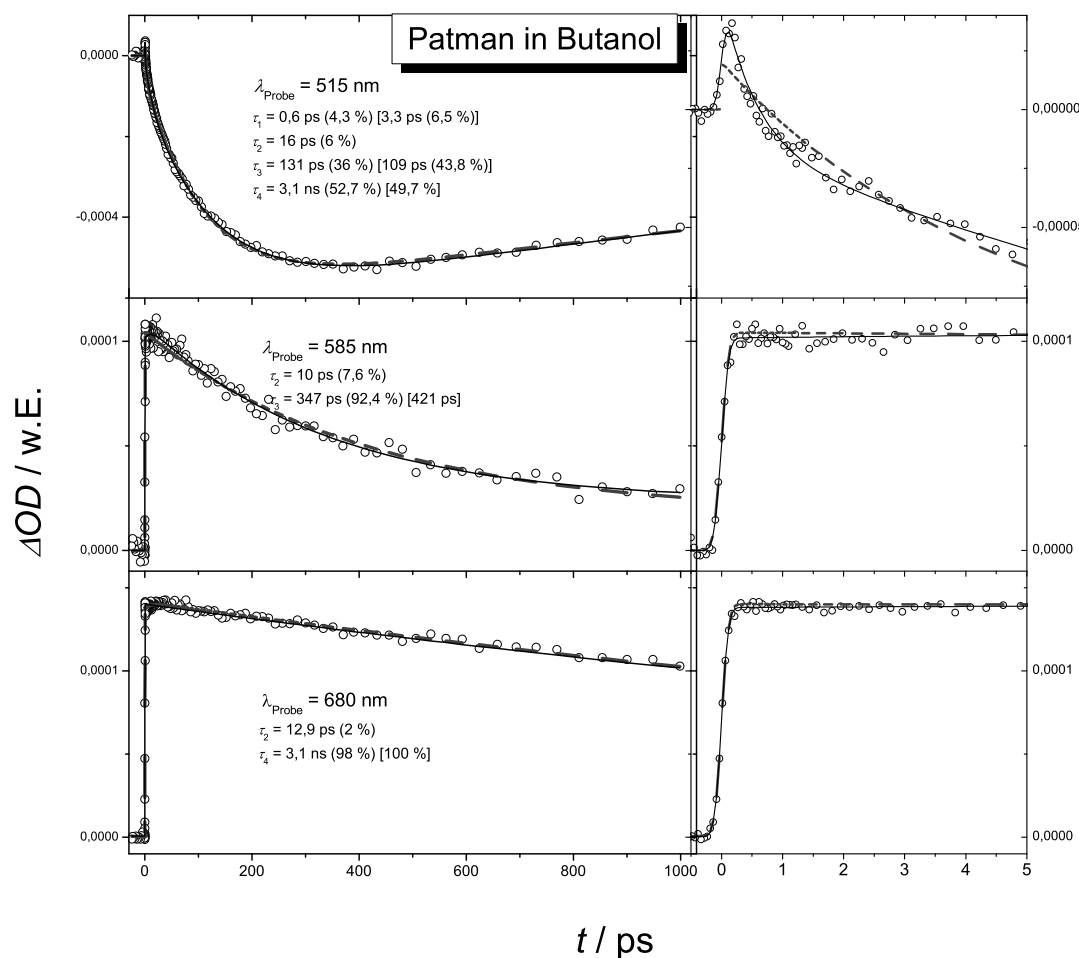


Abbildung 3.9: Wie in Abbildung 3.5 aber in Butanol.

denskala im Vergleich zum Lösungsmittel Methanol erheblich verlangsamt ist. So ist bei der Transienten bei $\lambda_{\text{Probe}} = 515 \text{ nm}$ die Fluoreszenz nach etwa 400 ps maximal, wohingegen dies in Methanol bereits nach etwa 100 ps der Fall ist. Die Anpassung an die Transienten mit $\tau_4 = \text{konst.} = 3,1 \text{ ns}^1$ ergab, dass die neben τ_4 dominante Komponente eine spektral abhängige Lebensdauer im Bereich von etwa 100-400 ps (Abbildung 3.10) hat. Neben τ_3 werden zwei weitere Zeitkonstanten τ_2 im Bereich von 10-30 ps und $\tau_1 \approx 1-5 \text{ ps}$ zur optimalen Anpassung benötigt deren Amplituden kleiner als 10 % sind. Auch in diesem Fall kann das gemessene Spektrum global angepasst werden. Hierbei werden die Zeitkonstanten $\tau_1 = 1,2 \text{ ps}$, $\tau_2 = 21,4 \text{ ps}$ und $\tau_3 = 133 \text{ ps}$ erhalten ($\tau_4 = 3,1 \text{ ns} = \text{konst.}$). Das zugehörige Amplitudenspektrum ist im unteren Teil von Abbildung 3.11 gezeigt. Hierbei sind im Bereich des sehr breiten Emissions-Absorptionsübergangs erneut verstärkte Beiträge der Amplituden A_2 und auch der CT-Komponente (A_4) vorhanden.

Das aus den Transienten konstruierte Spektrum zeigt einen, gegenüber dem Spektrum in MeOH, zu jedem Zeitpunkt vorhandene Blauverschiebung des CT-Emissions-Absorptionsübergangs. So wird die Emission von Patman in Butanol zu späten Zeiten, nach Abschluss möglicher Solvationsprozesse, bis etwa 575 nm und in Methanol bis etwa 590 nm beobachtet. Auch zu frühen Zeiten ist in Butanol bereits ab etwa 515 nm eine transiente Absorption vorhanden, in Methanol dagegen ab etwa 530 nm (siehe auch oberer Teil von Abbildung 3.9 bzw. 3.5).

Die transienten Absorptionsspektren sind weiterhin viel breiter als in Methanol und die dynamische Abnahme der Halbwertsbreite ist symmetrischer. Das im Vergleich zu Methanol rotverschobene Absorptionsmaximum bei 800 ps deutet auf eine weniger starke finale Stabilisierung des CT-Zustands hin. Wie in Methanol ist im Bereich des Absorptionsmaximums (670-690 nm) nahezu keine Ultrakurzzeitdynamik vorhanden (siehe auch Abbildung 3.9). Weiterhin ist das Spektrum zu frühen Zeiten wesentlich strukturierter als in MeOH und es ist eine dynamische Blauverschiebung des Absorptionsmaximums, mit einem Strukturverlust bei späten Zeiten, zu erkennen. Das Spektrum des relaxierten CT-Zustands zu späten Zeiten zeigt dann schließlich wie das Absorptionsspektrum in Methanol eine deutliche Asymmetrie.

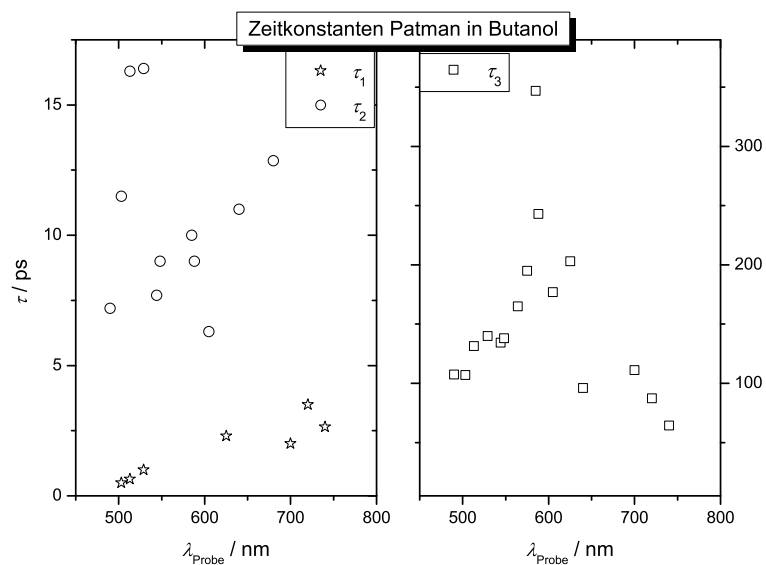


Abbildung 3.10: Lebensdauerspektren von Patman in Butanol. ☆: τ_1 , ○: τ_2 , □: τ_3 , $\tau_4 = 3,1$ ns.

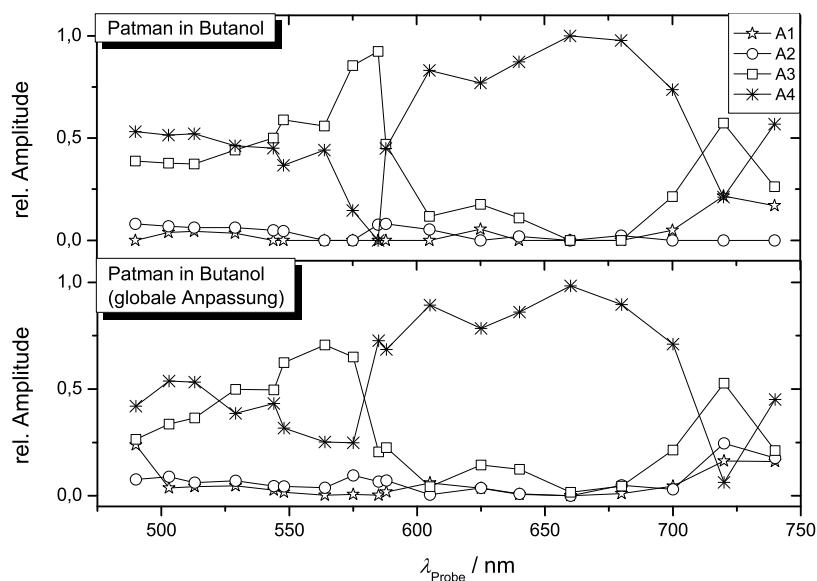


Abbildung 3.11: Relative Amplitudenspektren von Patman in Butanol. Oben: Anpassung mit $\tau_i = \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$, unten: globale Anpassung mit $\tau_i \neq \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$. \star : A_1 ($\tau_1 = 1,2 \text{ ps}$), \circ : A_2 ($\tau_2 = 21,4 \text{ ps}$), \square : A_3 ($\tau_3 = 133 \text{ ps}$), $*$: A_4 ($\tau_4 = 3,1 \text{ ns} = \text{konst.}$).

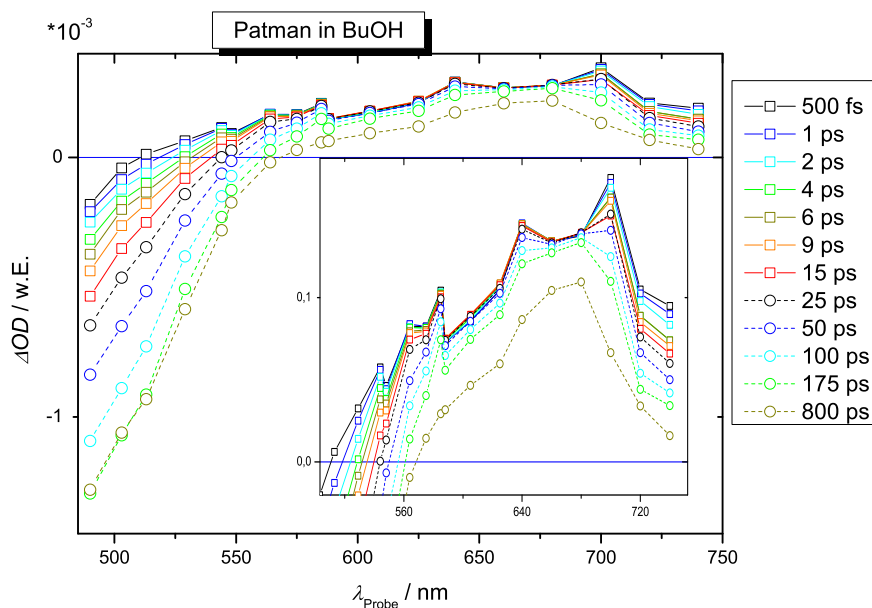


Abbildung 3.12: Rekonstruierte transiente Spektren von Patman in Butanol bei verschiedenen Verzögerungszeiten.

3.3.3 Patman in Ethylenglykol

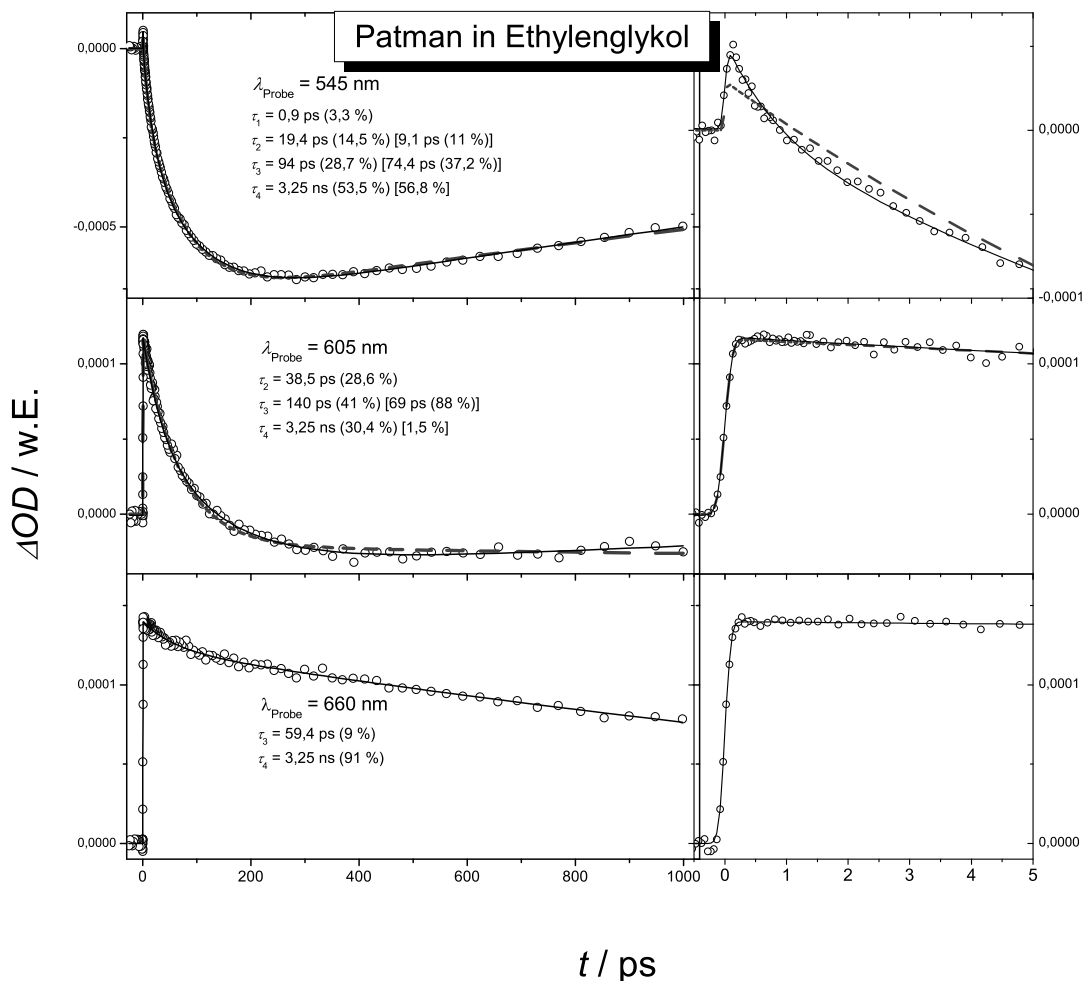


Abbildung 3.13: wie in Abbildung 3.5 aber in Ethylenglykol.

Weitere Untersuchungen an Patman wurden in dem sehr viskosen Lösungsmittel Ethylenglykol durchgeführt. Die Absorptionszeitprofile in Abbildung 3.13 zeigen einen Verlauf welcher mit dem der Transienten in Methanol und Butanol vergleichbar ist. Die Fluoreszenzlebensdauer des langlebigen Zustands wurde mittels TCSPC bestimmt¹ und ist in dem hier vorgestellten Spektralbereich konstant ($\tau_4 = 3,25 \pm 0,10 \text{ ns}$).

Im Unterschied zur Dynamik von Patman in Methanol und Butanol, lassen sich die transienten Absorptionszeitprofile von Patman in Ethylenglykol auch im Bereich der Emissionsbanden überwiegend triexponentiell anpassen und lediglich im Bereich des Emissions-Absorptionsübergangs zu frühen Zeiten wird eine schnelle Zeitkonstante τ_1 benötigt (siehe oberer Teil von Abbildung 3.13). Allerdings zeigen die beiden weiterhin

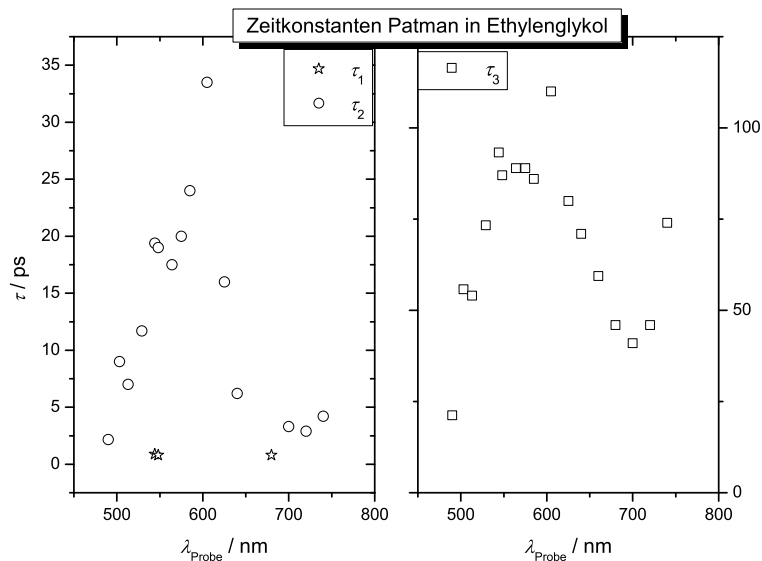


Abbildung 3.14: Lebensdauerspektrum von Patman in Ethylenglykol. ☆: τ_1 , ○: τ_2 , □: τ_3 , $\tau_4 = 3,25$ ns.

benötigten Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 beide eine spektrale Abhängigkeit und die bei der Anpassung der Signale in Methanol bzw. Butanol zusätzlich benötigte Zeitkonstante τ_3 bzw. τ_2 kann nicht mehr willkürlich gewählt werden. Weiterhin ist im oberen Teil von Abbildung 3.15 zu erkennen, dass sowohl τ_3 als auch τ_2 erhebliche Signalanteile aufweisen. Extremwerte von $\tau_2 = 34,5$ ps und $\tau_3 = 110$ ps werden, wie in Methanol und Butanol, im Bereich des Emissions-Absorptionsübergangs erhalten (mittlerer Teil von Abbildung 3.13). Im langwelligeren Teil des Absorptionsspektrums ist τ_2 konstant.

Eine globale Anpassung mit von der Probefrequenz unabhängigen Zeitkonstanten liefert $\tau_1 = 2,2$ ps, $\tau_2 = 20,5$ ps und $\tau_3 = 93$ ps ($\tau_4 = 3,25$ ns = konst.). Das zugehörige Amplitudenspektrum ist im unteren Teil von Abbildung 3.15 gezeigt. Neben einem minimalen Anteil von τ_1 ($< 5\%$) an den Signalen, ist ein, im Vergleich zur spektral abhängigen Anpassung der Zeitkonstanten, verstärkter Beitrag von τ_2 an der roten Flanke des Absorptionsspektrums zu erkennen.

Wie bereits erwähnt zeigt Patman in Ethylenglykol eine stärkere Stokes-Verschiebung als Prodan und Laurdan. Dies spiegelt sich auch in den hier vorgestellten konstruierten Spektren wieder. Durch die hohe Rotverschiebung ist es möglich das Emissionsmaximum (um 500 nm) bei langen Verzögerungszeiten mit dem hier verwendeten experimentellen Aufbau spektral zu detektieren (Abbildung 3.16). Die Geschwindigkeit der Bandenrelaxation ist langsamer als in Methanol und schneller als in Butanol. So findet man in Ethylenglykol nach etwa 100 ps keine weitere Rotverschiebung des Emissionsübergangs, in Methanol bzw. Butanol dagegen nach etwa 30 ps bzw. 175 ps. Die

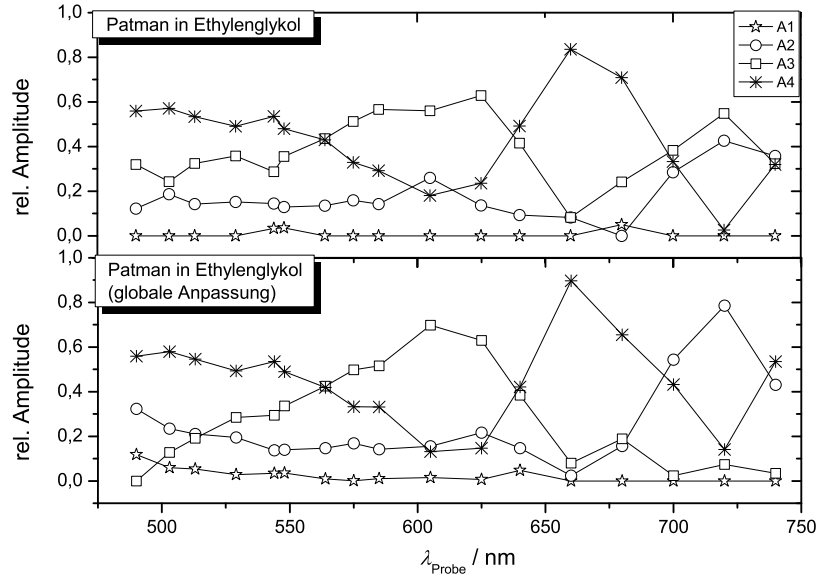


Abbildung 3.15: Relative Amplitudenspektren von Patman in Ethylenglykol. Oben: Anpassung mit $\tau_i = \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$, unten: globale Anpassung mit $\tau_i \neq \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$. \star : A_1 ($\tau_1 = 2,2$ ps), \circ : A_2 ($\tau_2 = 20,5$ ps), \square : A_3 ($\tau_3 = 93$ ps), $*$: A_4 ($\tau_4 = 3,25$ ns = konst.).

stimulierte Emission von Patman in Ethylenglykol wird bis etwa 605 nm beobachtet (siehe auch mittlerer Teil von Abbildung 3.13). Die Breite der beobachteten Absorptionsbande zu frühen Zeiten ist vergleichbar mit der in Butanol, jedoch wird ein stärkeres Abklingen der blauen Flanke beobachtet und das Spektrum bei hohen Verzögerungszeiten ist wesentlich schmäler und eher vergleichbar mit dem in Methanol. Erneut zeigt das Spektrum zu frühen Zeiten eine ausgeprägtere Struktur als bei hohen Verzögerungen.

Weiterhin zeigt sich die charakteristische, fehlende Ultrakurzzeit-Dynamik im Bereich des Absorptionsmaximums. (siehe auch unterer Teil von Abbildung 3.13). Ein weiteres Charakteristikum für die Dynamik von Patman in organischen Lösungsmitteln scheint das Auftreten der blauen Flanke der transienten Absorptionsbande zu frühen Zeiten zu sein. Diese wird in Butanol ab etwa 515 nm, in Methanol ab etwa 530 nm und in Ethylenglykol ab etwa 545 nm beobachtet. Möglicherweise führt der im Vergleich zu Butanol auch zu frühen Zeiten stark rotverschobene Emissionsübergang in Ethylenglykol, zu einer geringeren Differenz der Zentralwellenlängen von Emissions- und Absorptionsbande und somit zu einer stärkeren Überlappung, wodurch die transiente Absorption erst bei höheren Probewellenlängen beobachtet werden kann.

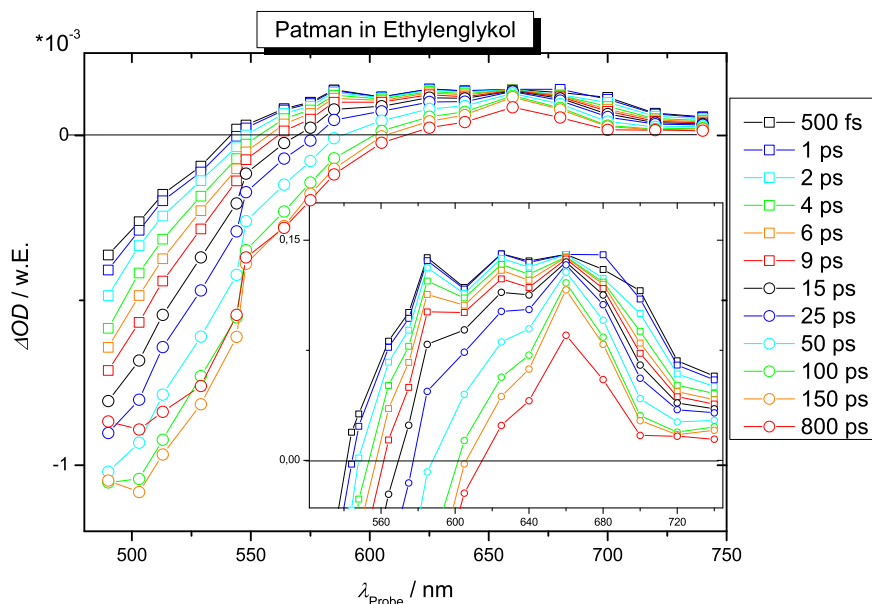


Abbildung 3.16: Rekonstruierte transiente Spektren von Patman in Ethylenglykol bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen 400 nm-Pump- und Probenpuls.

3.3.4 Patman in Methanol/ Wasser 2:1

Um das extrem unterschiedliche Verhalten von Patman in Methanol und von Patman in Wasser zu verstehen, wurden Messungen in einem Methanol/Wasser 2:1 Volumengemisch durchgeführt ($x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,53$). Repräsentative Transienten sind in Abbildung 3.17 zu finden. Hierbei zeigt sich, dass die Kinetik durchaus mit der in reinem Methanol vergleichbar ist. Jedoch scheint eine Beschleunigung des Relaxationsprozesses auf der Pikosekundenskala vorzuliegen. Die mittels TCSPC bestimmte Fluoreszenzlebensdauer von $3,5 \text{ ns}^1$ wurde bei der Anpassung an die gemessenen Transienten erneut konstant gehalten. Auf diese Weise wurden die in Abbildung 3.18 gezeigten Lebensdauern erhalten. Die neben τ_4 das Spektrum dominierende Zeitkonstante τ_2 liegt zwischen 5 ps und 20 ps und ist somit ein wenig kürzer als in reinem Methanol. Das Amplitudenspektrum zeigt den bei den anderen Lösungsmitteln beobachteten, typischen Verlauf mit einem maximalen Anteil der Komponente τ_2 im Bereich des Emissions-Absorptionsübergangs. Dessen Lage ist vergleichbar mit der in Ethylenglykol (um 605 nm). Wiederum werden insbesondere im Bereich der Emissionsbanden zwei weitere Zeitkonstanten τ_3 und τ_4 zur optimalen Anpassung benötigt. Die globale Anpassung an die Transienten von Patman in MeOH/H₂O 2:1 liefert $\tau_1 = 2,2 \text{ ps}$, $\tau_2 = 14,4 \text{ ps}$ und $\tau_3 = 135 \text{ ps}$ ($\tau_4 = 3,5 \text{ ns} = \text{konst.}$).

Die Verkürzung der Zeitkonstante τ_2 beim Übergang von MeOH zu MeOH/H₂O 2:1 zeigt sich auch in der Beschleunigung der Bandenrelaxation (Abbildung 3.20). Da-

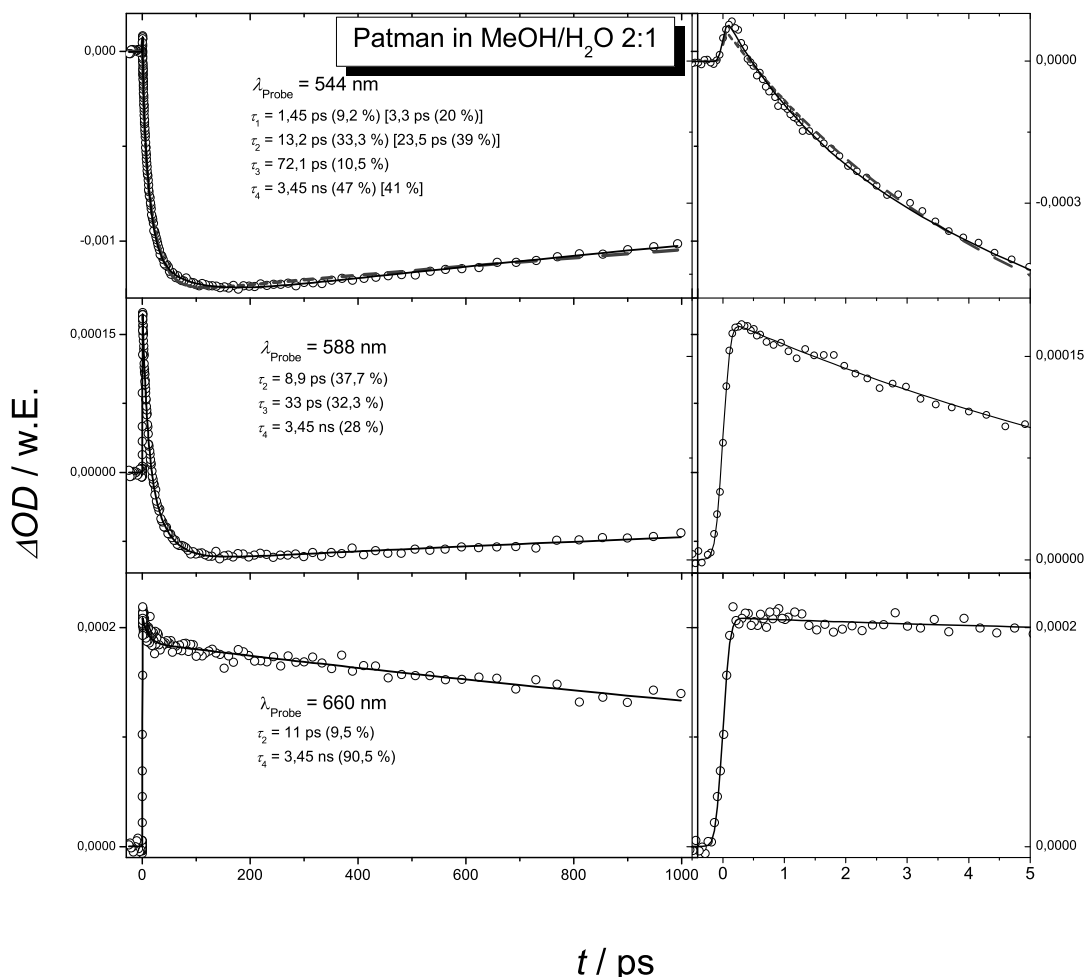


Abbildung 3.17: Wie in Abbildung 3.5 aber in Methanol/ Wasser 2:1.

rüberhinaus ist das transiente Emissionsspektrum gegenüber dem in Methanol leicht rotverschoben mit einem Emissions-Absorptionsübergang im Bereich von 600 nm. Gemeinsamkeiten mit den anderen besprochenen Lösungsmitteln finden sich in dem Fehlen der Ultrakurzzeitdynamik im Bereich des Absorptionsmaximums, sowie in dem Verlust der zu frühen Zeiten vorhanden Struktur der Absorptionsbande. Interessanterweise zeigt das transiente Absorptionsspektrum eine deutliche Dynamik. Ist in reinem Methanol der über die Zeit zunehmende Bandenüberlapp an der blauen Flanke des Absorptionsspektrums lediglich als asymmetrische Abnahme zu erkennen, so zeigt das 2:1 Gemisch eine dynamische Rotverschiebung des Absorptionsmaximums, welche noch stärker als in Ethylenglykol ausfällt. Dagegen ist die Dynamik an der roten Flanke nur sehr schwach ausgeprägt. Interessant ist auch das, mit der Situation in Ethylenglykol vergleichbare, Auftreten der Absorption bei $\lambda_{\text{Probe}} = 545 \text{ nm}$, so dass mit diesem Lösungsmittel eine recht gute Übereinstimmung bezüglich der spektralen Lage des

Absorptions-Emissionsübergangs bei langen Zeiten einerseits, und der Stabilisierung zu frühen Zeiten andererseits vorliegt.

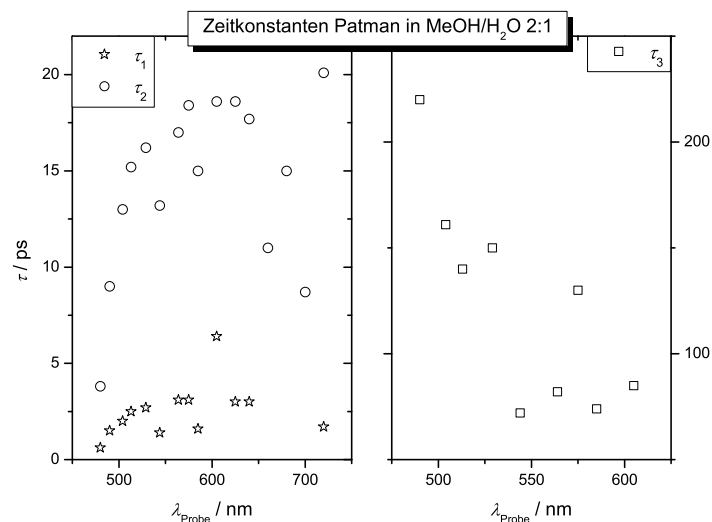


Abbildung 3.18: Lebensdauerspektren von Patman in MeOH/H₂O 2:1. ☆: τ_1 , ○: τ_2 , □: τ_3 , $\tau_4 = 3,5$ ns.

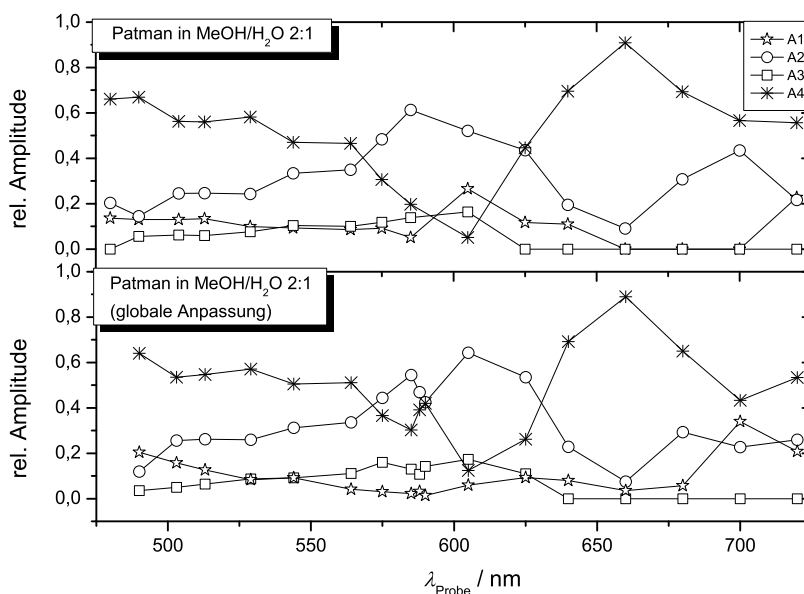


Abbildung 3.19: Relative Amplitudenspektren von Patman in Methanol/H₂O 2:1. Oben: Anpassung mit $\tau_i = \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$, unten: globale Anpassung mit $\tau_i \neq \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$. ☆: A_1 ($\tau_1 = 2,2$ ps), ○: A_2 ($\tau_2 = 14,4$ ps), □: A_3 ($\tau_3 = 135$ ps), *: A_4 ($\tau_4 = 3,5$ ns = konst.).

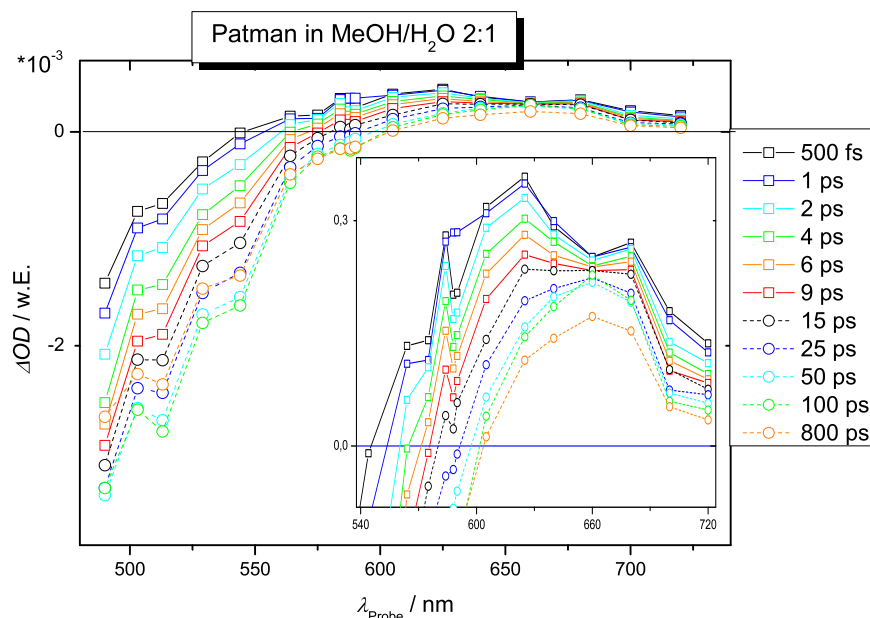


Abbildung 3.20: Rekonstruierte transiente Spektren von Patman in MeOH/H₂O 2:1 bei verschiedenen Verzögerungszeiten.

3.3.5 Patman in Acetonitril

Wie in Abbildung 3.3 zu erkennen ist, ist das stationäre Absorptionsspektrum von Patman in Acetonitril gegenüber den anderen Lösungsmitteln stark blauverschoben. Die in dem hier verwendeten experimentellen Aufbau verwendete Pumpwellenlänge von 400 nm reicht daher nicht aus, um genügend Chromophormoleküle anzuregen und es konnten lediglich im Bereich der transienten Emissionsbanden Signale mit ausreichendem Signal-zu-Rausch Verhältniss aufgenommen werden. Da Wellenlängen nahe der zweiten Harmonischen der Laserfundamentalen (800 nm) im allgemeinen nur schwer einzustellen sind, wurden in diesem Fall mit freundlicher Genehmigung und Unterstützung von Arne Walther⁸⁸ spektral- und zeitaufgelöste Messungen an einem Clarks CPA 2001 Lasersystem (760 nm Fundamentalwellenlänge)⁸⁹ unter Verwendung von $\lambda_{\text{Pump}} = 380 \text{ nm}$ durchgeführt. Die Zeitauflösung des Experiments ist in etwa vergleichbar mit der des in der hier vorliegenden Arbeit verwendeten Aufbaus. Der Verlauf der Transienten in Abbildung 3.21 ist weniger komplex als der in den protischen Lösungsmitteln. So zeigt die triexponentielle Anpassung an den Graph bei $\lambda_{\text{Probe}} = 500 \text{ nm}$ die gleiche Übereinstimmung wie die tetraexponentielle Anpassung. Weiterhin erfolgt die Ausbildung der Fluoreszenz schneller als in den protischen Lösungsmitteln und die, neben der Fluoreszenzabklingkonstante des CT-Zustands ($\tau_4 = 2,9 \text{ ns}^1$), das Emissionss-

pektrum dominierende Zeitkonstante hat einen Wert von $\tau_1 \approx 1$ ps (siehe Abbildung 3.22).

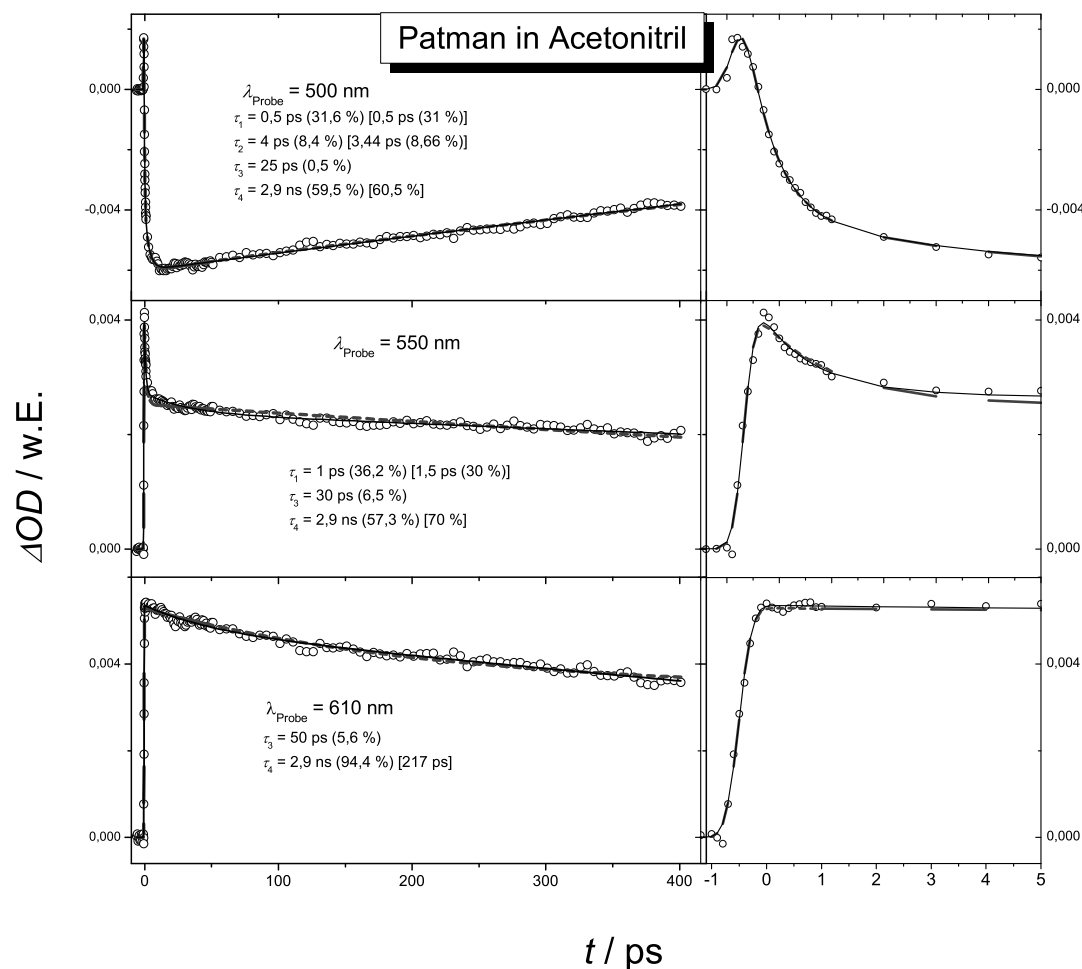


Abbildung 3.21: Transiente Absorptionssignale von Patman in Acetonitril. $\lambda_{\text{Pump}} = 380$ nm. Schrittweite im Anstieg: 100 fs. Für die Anpassung an die Transienten siehe Abbildung 3.5.

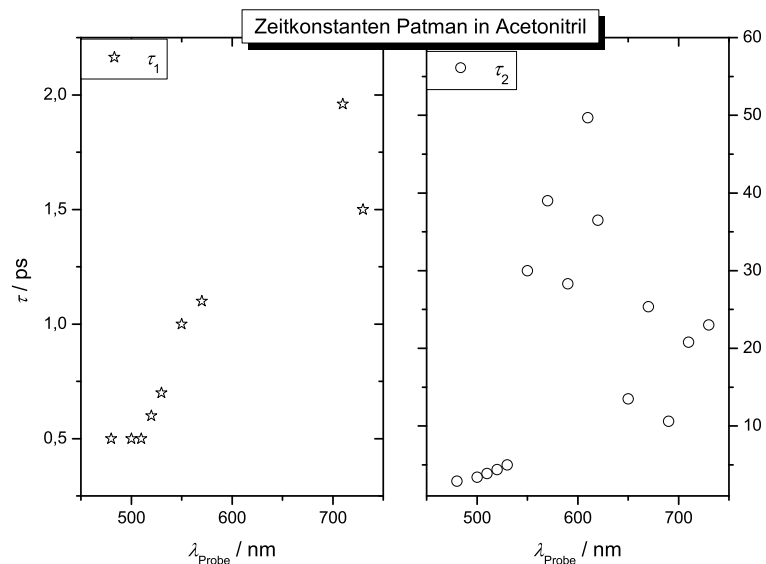


Abbildung 3.22: Lebensdauerspektren von Patman in Acetonitril. ☆: τ_1 , ○: τ_2 . $\tau_4 = 2,9$ ns.

Im Bereich des sehr breiten Absorptionsmaximums wurden fast ausschließlich Anteile von τ_4 gefunden, mit geringen, über das Spektrum nahezu konstanten, Anteilen (um 5 %) von $\tau_3 = 2\text{--}50$ ps. Wie in den anderen untersuchten Lösungsmitteln zeigt sich dabei für die schnelle Komponente τ_1 ein zunehmender Signalanteil an der roten Flanke des Absorptionsspektrums.

Eine triexponentielle globale Anpassung mit spektral unabhängigen Zeitkonstanten τ_i liefert: $\tau_1 = 0,7$ ps und $\tau_2 = 7,2$ ps. Bei der Anpassung wurde $\tau_4 = 2,9$ ns¹ erneut konstant gehalten. Das relative Amplitudenspektrum ist in guter Übereinstimmung mit dem bei spektral abhängiger Anpassung an die Graphen.

Ein Vergleich des gemessenen transienten Emissionsspektrums in Abbildung 3.24 mit den anderen Lösungsmitteln zeigt, neben der Beschleunigung des Relaxationsprozesses, eine zu jedem Zeitpunkt vorhandene, starke Blauverschiebung, sowie ein geringeres Ausmaß der Bandenrelaxation. Weiterhin ist das transiente Absorptionsspektrum zu jedem Zeitpunkt breiter und das Maximum ist tendenziell blauverschoben. Der Absorptions-Emissionsübergang zu frühen Zeiten liegt bei etwa 490 nm (siehe auch oberer Teil von Abbildung 3.21) und zu späten Zeiten bei etwa 530 nm. Interessanterweise wird der, für die protischen Lösungsmittel anscheinend typische, zeitliche Verlust der Struktur der Absorptionsbande in Acetonitril kaum beobachtet und lediglich an der roten Flanke (ab etwa 650 nm) führen die leicht verstärkten Anteile von τ_1 zu einem geringen zeitlichen Strukturverlust.

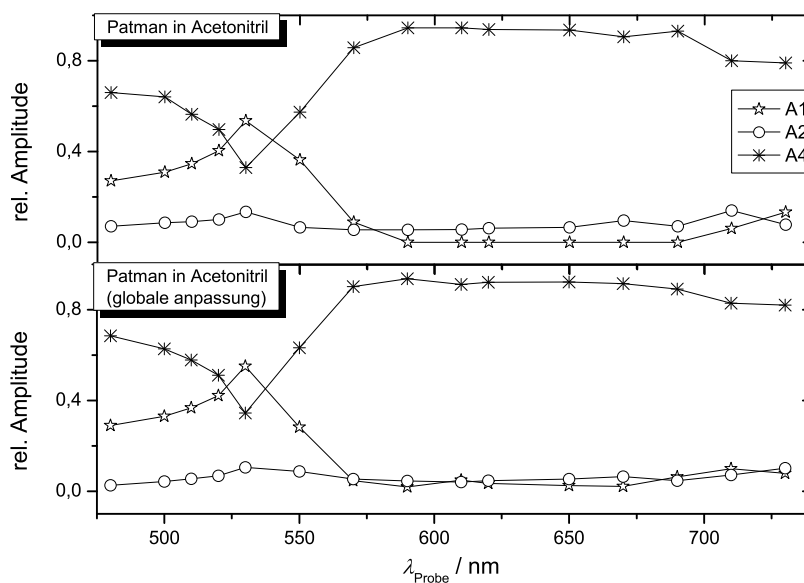


Abbildung 3.23: Relative Amplitudenspektren von Patman in Acetonitril. Oben: Anpassung mit $\tau_i = \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$, unten: globale Anpassung mit $\tau_i \neq \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$. \star : A_1 ($\tau_1 = 0,7$ ps), \circ : A_2 ($\tau_2 = 7,2$ ps), $*$: A_4 ($\tau_4 = 2,9$ ns = konst.).

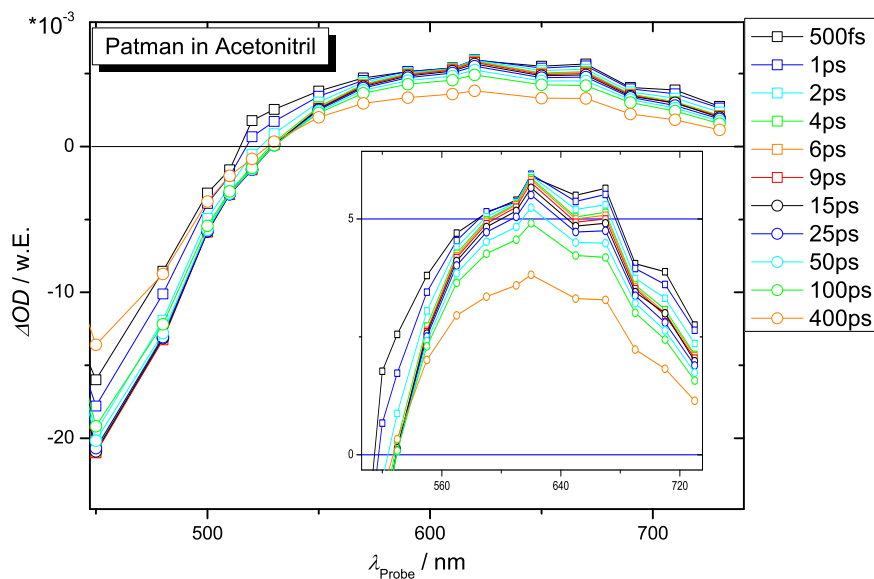


Abbildung 3.24: Transiente Spektren von Patman in Acetonitril bei verschiedenen Verzögerungszeiten (nicht alle Punkte des gemessenen Spektrums sind gezeigt).

3.3.6 Diskussion

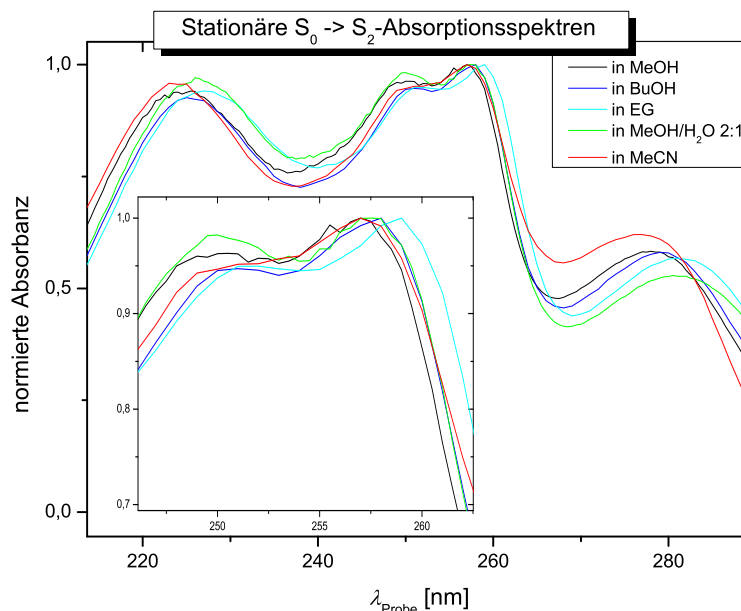


Abbildung 3.25: Normierte statische $S_0 \rightarrow S_2$ -Spektren von Patman in den untersuchten Lösungsmitteln.

Stellt man die Energie des 0-0 angeregten Chromophors zu frühen Zeiten nach Absorption des Probepulses durch die Summenfrequenz von Pump- und Probephoton dar, so erhält man für den hier betrachteten Spektralbereich von ca. 530-740 nm ein Summenfrequenzspektrum von 230-260 nm, welches im Bereich der stationären $S_0 \rightarrow S_2$ -Banden (Abbildung 3.25) liegt. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass der im transienten Absorptionsexperiment bevölkerte S_N -Zustand dem S_2 -Zustand entspricht. Da Beiträge von α_E beim $LE \rightarrow S_2$ -Übergang bei der Summenfrequenzbildung vernachlässigt wurden, ist es möglich, dass das reale Summenfrequenzspektrum zu frühen Zeiten etwas rotverschoben ist. Der Abstand der Übergänge bei 250 und 257 nm von etwa 1100 cm^{-1} ist dabei in guter Übereinstimmung mit den Abständen der Maxima um 660 nm im Spektrum nach 1 ps Verzögerungszeit. Weiterhin ist das Summenfrequenzspektrum ähnlich breit wie das für den stationären Übergang. Daher ist es möglich, dass die beobachtete Struktur im Spektrum zu frühen Zeiten ein Resultat der Struktur den stationären Banden sein könnte.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der statischen $S_0 \rightarrow S_2$ -Maxima um 250 bzw. 256 nm korreliert mit der elektronischen Polarisierbarkeit des Lösungsmittels, wohingegen die Lage der statischen $S_0 \rightarrow S_1$ Maxima scheinbar von α_E und der Protizität abhängt. Möglicherweise liegen im Grundzustand Wasserstoffbrückenbindungen vor, welche beim $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang nicht oder nicht vollständig gebrochen werden und so Beiträge zur

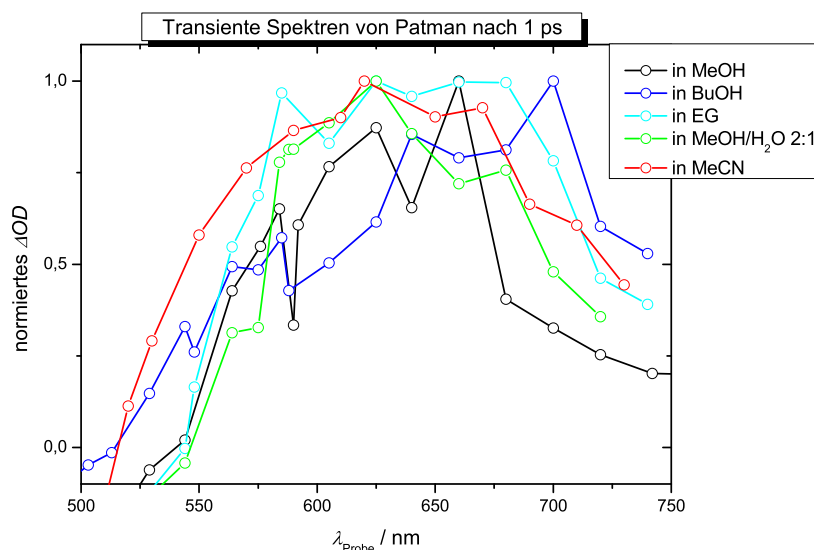


Abbildung 3.26: Normierte transiente Spektren von Patman in den untersuchten Lösungsmitteln nach 1 ps.

instantanen Stabilisierung des im S_1 -Zustand erhöhten Dipolmomentes leisten können, während bei der nachfolgenden $S_1 \rightarrow S_2$ -Absorption offensichtlich keine Beiträge von Wasserstoffbrückenbindungen zur Stabilisierung des angeregten Zustands vorliegen. Somit erhält man die in Abbildung 3.26 gezeigten Verschiebungen an der roten Absorptionsflanke. Hierbei ist vermutlich der S_1 -Zustand in EG wesentlich stärker als in Butanol stabilisiert (möglicherweise auch besser gelöst), während für den S_2 -Zustand eine ähnliche Stabilisierung vorliegt, so dass das beobachtete transiente Spektrum zu frühen Zeiten in BuOH rotverschoben gegenüber dem Spektrum in EG vorliegt. Methanol besitzt von allen untersuchten Lösungsmitteln die geringste elektronische Polarisierbarkeit und das transiente Spektrum zu frühen Zeiten ist dementsprechend am Stärksten blauverschoben.

An der blauen Flanke, unterhalb von 640 nm, ist dagegen eine Zuordnung der Übergänge erschwert, da aufgrund der um einen Faktor 10 höheren Intensität der Emissionssignale auch zu frühen Zeiten eine Überlappung zwischen transientem Absorptions- und Emissionsspektrum vorliegen könnte. Der durch die anschließende Lösungsmittelrelaxation zunehmende Bandenüberlapp zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum führt zu einer starken Abnahme der blauen Flanke (Abbildung 3.27). Diese Abnahme ist in Acetonitril nur sehr schwach vorhanden, so dass sich annehmen lässt, dass der Relaxationsprozess hauptsächlich durch spezifische Chromophor-Solvenz-Wechselwirkungen, in diesem Fall Wasserstoffbrückenbindungen kontrolliert ist. Die noch deutlich sichtbare Schulter an der blauen Flanke des Absorptionsmaximums bei langen Zeiten in BuOH deutet dabei auf ein geringeres Ausmaß der Bandenrelaxation als in den anderen protischen Lösungsmitteln hin. Weiterhin gezeigt ist das aus TCSPC Messungen bestimm-

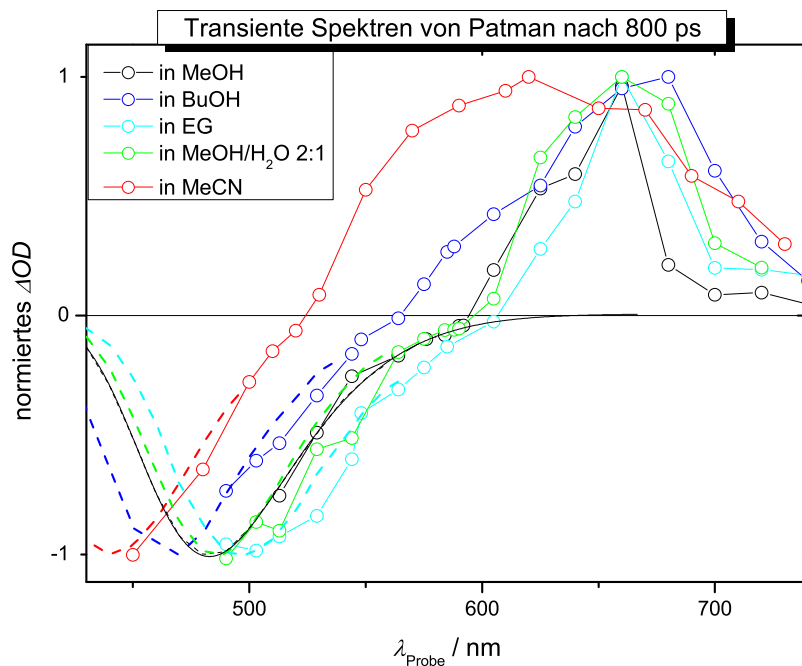


Abbildung 3.27: Transiente Spektren von Patman in verschiedenen Lösungsmitteln nach 800 ps bzw. 400 ps (MeCN) Verzögerungszeit. Die gestrichelten Linien zeigen die aus TCSPC Messungen konstruierten Spektren¹ bei derselben Verzögerung.

te Fluoreszenzspektrum bei derselben Verzögerungszeit. Dabei wurden alle Spektren auf das jeweilige Absorptionsmaximum bzw. die jeweiligen Emissionsminima normiert. In Methanol und Butanol konnte im Rahmen der stimulierten Emissionsspektren das Maximum nicht erfasst werden. Die transienten Spektren in diesen Lösungsmitteln wurden daher auf die Fluoreszenzspektren skaliert. Die Pump-Probe Spektren sind in guter Übereinstimmung mit den Fluoreszenzspektren, so dass davon auszugehen ist, dass der über die Zeit zunehmende Bandenüberlapp das Emissionsspektrum nur sehr gering beeinflusst, da die Fluoreszenzintensität wesentlich höher als die der transienten Absorptionen ist.

Einen Vergleich zwischen Einzel- λ -Anpassung und globaler Anpassung für die im Emissions-Absorptionsübergang dominante Komponente τ_a sowie die an der roten Absorptionsflanke dominante schnelle Komponente τ_b gibt Tabelle 3.2. Die τ_a -Werte der Einzel- λ -Anpassung wurden dabei an den jeweiligen Maxima der Amplitudenspektren entnommen und die schnelle Zeitkonstante τ_b an den jeweiligen roten Absorptionsflanken. Obwohl es nicht möglich ist, den Amplitudenspektren unterscheidbare Spezies zuzuordnen, zeigt sich doch ein charakteristischer Zusammenhang mit dem jeweiligen Lösungsmittel. So findet man in Analogie zu den transversalen Relaxationskonstanten (τ_{D3}) in der Reihe Butanol, Ethylenglykol, Methanol, Methanol/H₂O 2:1 eine Verrin-

	Einzel- λ		Global		DR			TRSS ⁴⁶	
	τ_a	τ_b	τ_a	τ_b	τ_{D3}	τ_{D2}	τ_{D1}	τ_{SR2}	τ_{SR1}
MeOH/H ₂ O 2:1	18	2	14,4	2,2	24,7 ⁴⁴	-	-	-	-
MeOH	26	2,5	20	2,8	27 ⁴⁴	1,2 ⁴⁶	0,12 ⁴⁶	5	2,3
EG	110	4	93	20,5	122 ⁴⁶	11 ⁴⁶	-	15,3	5,23
BuOH	350	2,5	133	21,4/ 1,2	670 ²⁸	27 ²⁸	2,4 ²⁸	-	-
MeCN	0,5		0,7		3,4 ⁴⁴	-	-	0,26	0,16

Tabelle 3.2: Vergleich der Zeitkonstanten (in ps) aus globaler Anpassung und Einzel- λ -Anpassung an die Transienten von Patman in verschiedenen Lösungsmitteln. τ_a : Im Emissions-Absorptions Übergang dominante Komponente. $\tau_a = \tau_2$ in MeOH und MeOH/H₂O 2:1, $\tau_a = \tau_3$ in EG und BuOH und $\tau_a = \tau_1$ in MeCN. τ_b : an der roten Absorptionsflanke dominante schnelle Komponente. $\tau_b = \tau_1$ in MeOH und MeOH/H₂O 2:1, $\tau_b = \tau_2$ in EG. In BuOH ist bei der globalen Anpassung sowohl die Komponente τ_1 als auch τ_2 enthalten und in MeCN gilt $\tau_a = \tau_b$. Weiterhin ist ein Vergleich mit den transversalen dielektrischen Relaxationskonstanten (DR) sowie mit den Relaxationskonstanten aus zeitaufgelösten Stokes-Verschiebungen gezeigt (TRSS).

gerung von τ_a . Die aus der Einzel- λ -Anpassung ermittelten τ_a -Werte zeigen sogar eine recht gute Übereinstimmung mit den τ_{D3} -Werten. Für die schnelle Zeitkonstante τ_b zeigt sich ebenfalls eine gute qualitative Übereinstimmung mit den τ_{D2} -Werten bzw. mit den Zeitkonstanten aus den zeitaufgelösten Stokes-Verschiebungen (τ_{SR1} bzw. τ_{SR2}). So wurde bei den dielektrischen Relaxationsmessungen und den TRSS-Messungen in Übereinstimmung mit dieser Arbeit in Ethylenglykol keine Zeitkonstante < 4 ps gefunden, während die Pikosekundenkinetik in Acetonitril hauptsächlich durch $\tau_1 < 4$ ps dominiert wird. Somit scheinen die erhaltenen Zeitkonstanten zumindest als empirischer Parameter zur Charakterisierung der Geschwindigkeit der Lösungsmittelrelaxation geeignet zu sein.

Die gefundenen Resultate deuten auf einen lösungsmittelunterstützten LE \rightarrow ICT-Übergang hin. Möglicherweise ist der LE-Zustand kurze Zeit nach Anregung besser solvatisiert und hat somit eine niedrigere Energie als der ICT-Zustand. Im Verlauf der Lösungsmittelrelaxation erniedrigt sich die Energie des ICT-Zustands jedoch schneller als die des LE, so dass es zu einem bestimmten Zeitpunkt, welcher abhängig von der Lösungsmittelpolarität und der Viskosität ist, zu einer Durchschneidung beider Potentialkurven kommt. Die Zeitkonstante τ_a könnte dabei als qualitatives Maß für den Zeitpunkt der Durchschneidung verwendet werden. Mit weiterer Verzögerung liegen dann immer mehr Chromophore im ICT-Zustand vor, wobei das gesamte Ausmaß der energetischen Absenkung des ICT-Zustands anscheinend hauptsächlich von der Lösungsmittelprotizität abhängt und sich in dem Ausbleichen der blauen Absorptionsflanke bzw. der Rotverschiebung des Emissionsspektrums äußert.

3.4 Stationäre Absorptionsspektren in wässrigen Medien

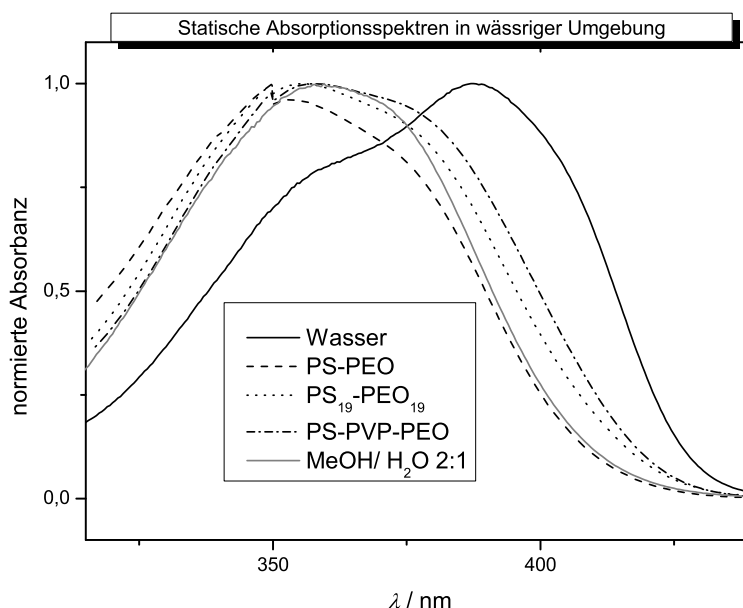


Abbildung 3.28: Normierte statische Absorptionsspektren von Patman in Wasser und Mizellen. Das stationäre Spektrum in Methanol/H₂O 2:1 ist als Vergleich gezeigt.

Stationäre und transiente Absorptions- bzw. Fluoreszenzmessungen sind auch für die Systeme Patman in Wasser sowie Patman in mizellaren Umgebungen durchgeführt worden. Bei den Mizellen handelt es sich um s. g. Block-Kopolymere bestehend aus unterschiedlichen Zusammensetzungen an Polystyren (PS), Polyvinylpyridin (PVP) und Polyethylenoxid (PEO). Die Spektren in Wasser wurden bei einer Konzentration von 10^{-3} mol/L aufgenommen und im Falle der Block-Kopolymere wurden Patman Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L verwendet. Für die Einlagerung des Chromophors in die Mizellen wurde dann etwa ein Tag gewartet.¹ Während dieser Zeit konnte eine zunehmende Entfärbung der zunächst schwach gelben Lösung beobachtet werden. Da bei Lösungen mit $c > 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L keine vollständige Entfärbung mehr beobachtet werden konnte, lagen die Mizellen anschließend mit der maximal möglichen Menge an eingelagertem Chromophor vor. Die stationären Absorptionsspektren dieser mizellaren Systeme und ein Vergleich mit den Spektren in Methanol/Wasser 2:1 und Wasser sind in Abbildung 3.28 gezeigt. Hierbei ist zunächst die bereits diskutierte Rotverschiebung des stationären $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrums in Wasser gegenüber dem 2:1 Gemisch zu erkennen. Weiterhin zeigt das Spektrum in Wasser auf der blauen Flanke ein deut-

liche Schulter. Bei Betrachtung der konzentrationsabhängigen stationären Absorptionsspektren aus Abbildung 3.1 fällt auf, dass der relative Anteil dieser Schulter mit Erniedrigung der Patman Konzentration steigt. Gleichzeitig sinkt die gemessene Partikelgröße (Abbildung 3.2) auf den Nullwert. Dies deutet darauf hin, dass die blaue Schulter vom Patman-Monomer und das Absorptionsmaximum aus der Aggregatform resultiert. Demnach wurde beim transienten Absorptionsexperiment hauptsächlich die Aggregatform durch den 400 nm Pumpuls angeregt.

Die stationären Absorptionsspektren der mizellaren Systemen zeigen eine weitaus weniger starke Asymmetrie als das Spektrum in Wasser und sind eher mit den Spektren in den organischen Lösungsmitteln vergleichbar, zeigen jedoch eine asymmetrische Verbreiterung an der roten Flanke. Extrapoliert man die bei den stationären Absorptionsspektren in den organischen Lösungsmitteln gemachten Beobachtungen auf die Mizellen, so scheint sich das Patman-Chromophor in PS-PEO in einer, im Vergleich zu PS₁₉ – PEO₁₉ oder PS-PVP-PEO, eher unpolaren Umgebung zu befinden, da hier die stärkste Blauverschiebung beobachtet wird.

3.5 Zeitaufgelöste Messungen in wässrigen Medien

3.5.1 Patman in Wasser

Abbildung 3.29 zeigt einige der aufgenommenen transienten Absorptionssignale einer 10⁻³ molaren Lösung von Patman in Wasser. Die bei dieser Konzentration gefundene Partikelgröße von 50 nm (siehe Abbildung 3.2) deutet auf das Vorliegen einer Aggregatform hin, was sich neben der Rotverschiebung der stationären S₀ → S₁- und S₀ → S₂-Absorptionsspektren und der Blauverschiebung des stationären Fluoreszenzspektrums, in einem gänzlich unterschiedlichen Verlauf der Transienten gegenüber denen des in den organischen Lösungsmitteln vorliegenden Monomers äußert. Die Ausbildung des beobachteten Fluoreszenzsignals im Bereich von 480-510 nm erfolgt dabei innerhalb der Zeitauflösung des experimentellen Aufbaus. Anschließend findet ein rasches Abklingen der Fluoreszenz statt, gefolgt von einer langlebigen transienten Absorption. Im Bereich von etwa 510-560 nm (mittlerer Teil von Abbildung 3.29) zeigt der Signalverlauf dann eine Zunahme der transienten Absorption während der ersten 30 ps, während oberhalb von 560 nm ausschließlich das multiexponentielle Abklingen aller Komponenten beobachtet wird.

Da die Fluoreszenzintensität von Patman in Wasser sehr schwach ist, ist die zuverlässige Ermittlung der Abklingskonstante mittels TCSPC erschwert.¹ Weiterhin ist das Abklingverhalten auf der ns-Zeitskala im Gegensatz zum Abklingverhalten in organischen Lösungsmitteln nicht ausschließlich monoexponentiell. Das aus zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen erhaltene Fluoreszenzhistogramm einer 10⁻³ molaren Patman/H₂O Lösung¹ ergab dabei durch monoexponentielle Anpassung $\tau_4 = 1,5$ ns, während durch

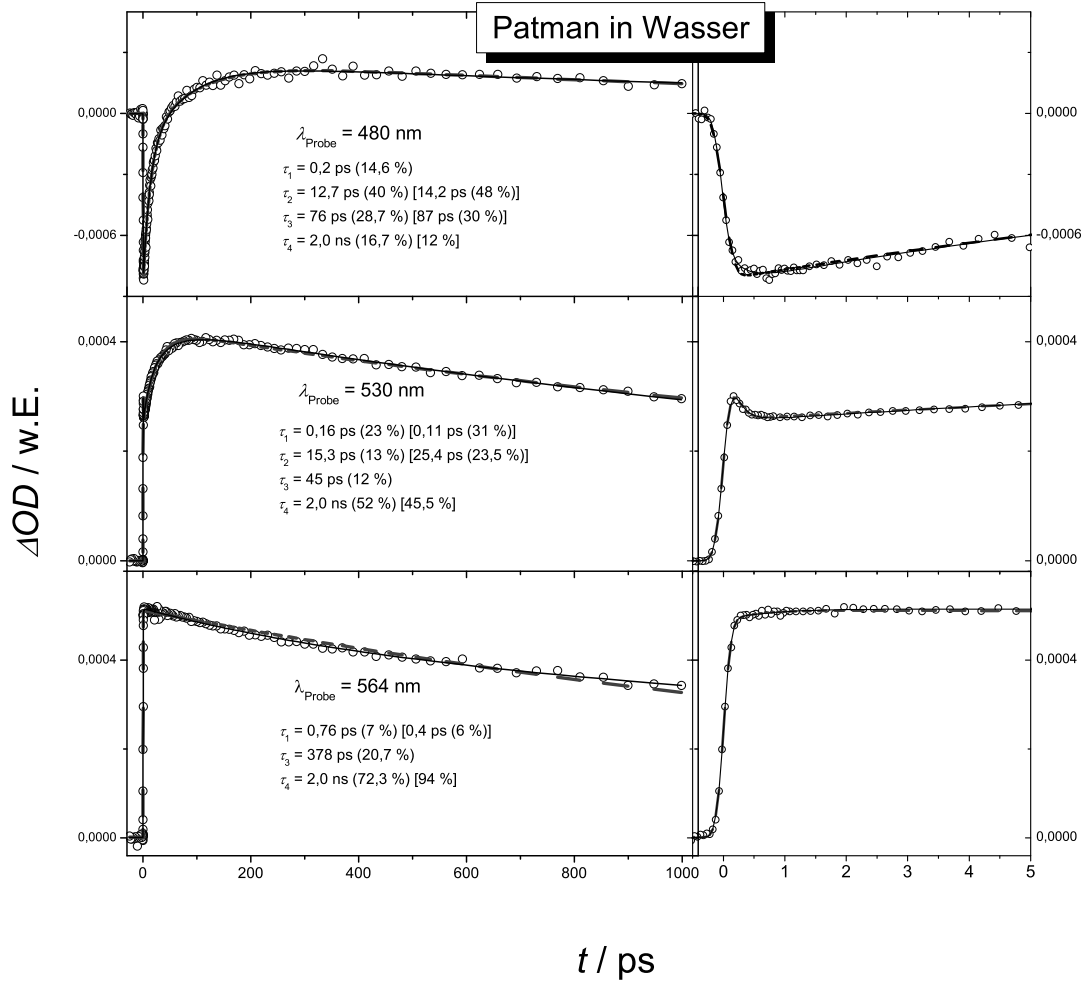


Abbildung 3.29: Wie in Abbildung 3.5 aber in Wasser.

biexponentielle Anpassung die Zeitkonstanten $\tau_4 = 2 \text{ ns}$ und $\tau_3 = 630 \text{ ps}$ erhalten werden. Die für die Auswertung der transienten Absorptionssignale verwendete Abklingkonstante des langlebigen fluoreszierenden Zustands τ_4 wurde erneut konstant gehalten und es wurden sowohl Anpassungen mit $\tau_4 = 1,5 \text{ ns}$ als auch mit $\tau_4 = 2,0 \text{ ns}$ vorgenommen und miteinander verglichen, wobei sich nahezu keine Auswirkungen der Wahl von τ_4 auf die anderen Zeitkonstanten ergaben. Eine tetraexponentielle Anpassung mit $\tau_4 = 2,0 \text{ ns} = \text{konst.}$ und einer Variation von $\tau_3 = 630 \text{ ps}$ um $\pm 200 \text{ ps}$, führt dagegen zu einer sehr ungenauen Beschreibung der Transienten.

Die bei der Anpassung ebenfalls verwendete Amplitude des Endsockels (A_5), hat nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf der Amplituden der Zeitkonstanten und liegt unter 5%. Weiterhin zeigt sich für die Anpassung mit $A_5 = 0$ und mit $A_5 \neq 0$ ein qualitativ ähnlicher Verlauf des Zeitkonstantenspektrums, so dass an dieser Stelle lediglich die Zeitkonstanten aus der Anpassung mit $\tau_4 = 2,0 \text{ ns} = \text{konst.}$ und $A_5 \neq 0$

diskutiert werden, wobei die geringen Anteile von A_5 bei der Berechnung der relativen Amplituden ignoriert wurden. Die so erhaltenen Zeitkonstanten bzw. deren relative Amplituden sind in den Abbildungen 3.30 bzw. 3.31 gezeigt. Hierbei sei erwähnt, dass,

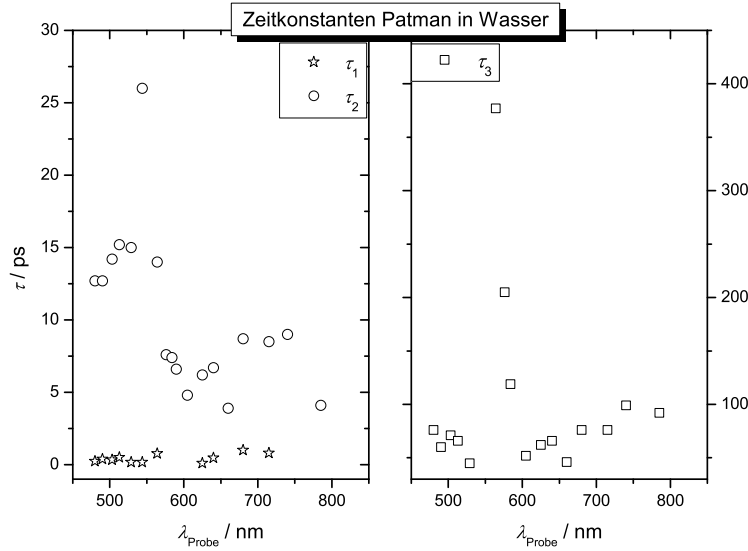


Abbildung 3.30: Lebensdauerspektren von Patman in H_2O . \star : τ_1 , \circ : τ_2 , \square : τ_3 , $\tau_4 = 2,0 \text{ ns}$.

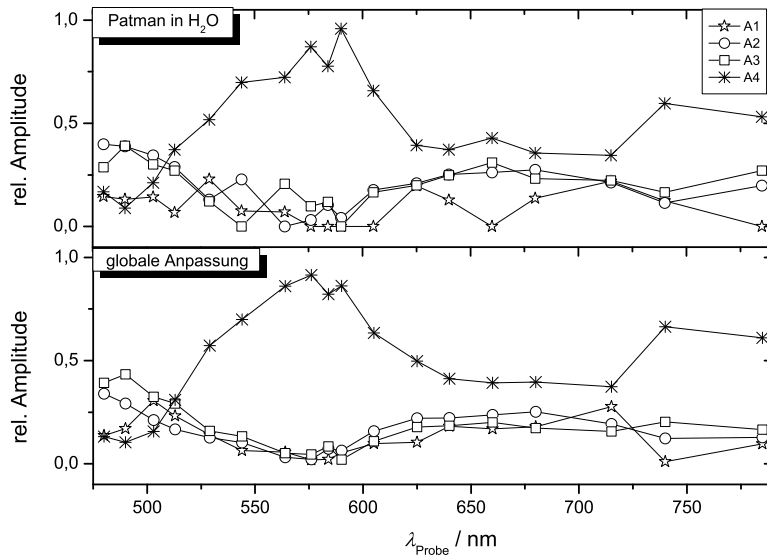


Abbildung 3.31: Relative Amplitudenspektren von Patman in H_2O . Oben: Anpassung mit $\tau_i = \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$, unten: globale Anpassung mit $\tau_i \neq \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$. \star : A_1 ($\tau_1 = 1 \text{ ps}$), \circ : A_2 ($\tau_2 = 80 \text{ ps}$), \square : A_3 ($\tau_3 = 200 \text{ ps}$), $*$: A_4 ($\tau_4 = 2,0 \text{ ns} = \text{konst.}$).

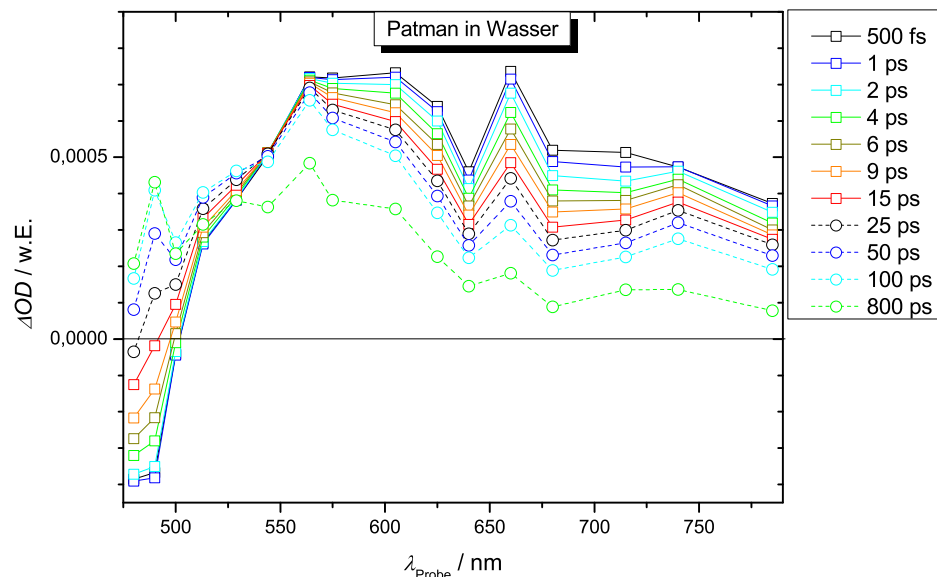


Abbildung 3.32: Transiente Spektren von Patman in H_2O bei verschiedenen Verzögerungszeiten.

in Analogie zu der Situation in organischen Lösungsmitteln, im Bereich der transienten Emissionsbanden eine tetraexponentielle Beschreibung, im Bereich des transienten Absorptionsmaximums dagegen eine triexponentielle Beschreibung den Verlauf der Transienten gut widerspiegelt. Andererseits ist im roten Bereich der Absorptionsbande zwischen 640-715 nm wiederum eine tetraexponentielle Anpassung notwendig. Die neben der das Amplitudenspektrum dominierenden Zeitkonstante τ_4 , erhalten Zeitkonstanten liegen dabei im Bereich von $\tau_1 = 0,5 - 2$ ps, $\tau_2 = 5 - 25$ ps und $\tau_3 = 100 - 600$ ps und haben ähnliche relative Amplituden (Abbildung 3.31). Hierbei ist die kürzeste Zeitkonstante τ_1 spektral unabhängig, während für τ_2 in Analogie zu den organischen Lösungsmitteln, im Bereich des Absorptionsmaximums tendenziell kürzere Werte als im Bereich des Emissions-Absorptions Übergangs vorliegen. Eine globale Anpassung mit $\tau_4 = 2,0$ ns = konst. liefert: $\tau_1 = 1$ ps, $\tau_2 = 80$ ps und $\tau_3 = 200$ ps.

Trotz des multiexponentiellen Abklingverhaltens und der spektralen Abhängigkeit von τ_2 und τ_3 scheint die Kinetik des angeregten Patmanmoleküls in Wasser nicht durch eine Lösungsmittelrelaxation bestimmt zu sein. Dies legt ein Blick auf das in Abbildung 3.32 gezeigte, konstruierte transiente Spektrum nahe. Obwohl nur die rote Flanke der Emissionsbande erfasst werden konnte, ist die, für die Lösungsmittelrelaxation typische, Rotverschiebung des Emissions-Absorptions Übergangs und die Abnahme der Halbwertsbreite, wie sie in den organischen Lösungsmitteln beobachtet wurde, nicht zu erkennen. Vielmehr ist bei Patman in Wasser im Bereich des Absorptionsmaximums und an der blauen Absorptionsflanke nahezu keine Ultrakurzzeitdynamik vorhanden.

An der roten Absorptionsflanke (570-630 nm) ist dagegen ein leichtes Ausbleichen zu erkennen und im Bereich oberhalb von 650 nm klingen alle Transienten mit spektral unabhängigen Zeitkonstanten ab.

Die gemachten Befunde deuten darauf hin, dass die Chromophor- bzw. Aggregat-Solvenz Wechselwirkung sehr gering ist und legen statt dessen intermolekulare Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen nahe. Die so zusätzlich vorhandenen Reaktionskanäle für die Entvölkerung des CT-Zustands führen zu einer Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute und einer damit einhergehenden Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer. Im Bereich der transienten Absorptionsbanden äußert sich diese Löschung dann durch ein multiexponentielles Abklingen der Absorptionszeitprofile.

3.5.2 Patman in PS₁₉ – PEO₁₉

Zeitaufgelöste transiente Absorptionsmessungen bei 400 nm Anregungswellenlänge wurden auch an Patman in verschiedenen Mizellen durchgeführt. An dieser Stelle soll das System Patman in PS₁₉ – PEO₁₉ in wässriger Lösung diskutiert werden. Hierbei besteht die Mizelle formal aus 19 Polystyren- und 19 Polyoxyethylenheiten. Aufgrund der, im Vergleich zu PS-PEO, erhöhten lokalen Polarität und Acidität ist somit auch eine stärkere Stokes-Verschiebung zu erwarten.

Bei Betrachtung des transienten Absorptionsspektrums in Abbildung 3.33 ist in der Tat eine dynamische Rotverschiebung des Emissions-Absorptionsübergangs zu erkennen, welche zunächst eine Analogie zum Verhalten in den organischen Lösungsmitteln nahe legt. Dies wird auch durch den Verlauf des Transienten bei 490 nm (oberer Teil von Abbildung 3.34) deutlich, bei welcher die Ausbildung der Fluoreszenz nicht instantan, wie in Wasser, sondern auf einer Zeitskala von etwa 5 ps erfolgt. Die 'Lösungsmittelrelaxation' in der Mizelle geht dann mit dem Verlust der um 525 nm zentrierten Absorptionsbande einher. Andererseits finden sich auch signifikante Unterschiede zu den transienten Spektren in den organischen Lösungsmitteln. Zum einen liegt das Spektrum in PS₁₉ – PEO₁₉ gegenüber den Spektren in den organischen Lösungsmitteln zu allen Zeiten blauverschoben vor und zum anderen scheint die Stokes-Verschiebung des CT-Zustands weniger stark zu sein, da nur die Absorptionsbande zwischen 510-540 nm ausbleicht. Weiterhin ist das, in organischen Lösungsmitteln charakteristische, Fehlen der Ultrakurzzeitdynamik im Bereich des Absorptionsmaximums nicht vorhanden. Vielmehr wird bei den um 590 nm und 660 nm zentrierten Banden eine dynamische Änderung der relativen Intensität beobachtet und die um 590 nm zentrierte Bande zeigt eine leichte Blauverschiebung. Die Analyse des Spektrums mittels einer Summe von Exponenten lieferte einen weniger komplexen Verlauf der Transienten als in den organischen Lösungsmitteln oder in Wasser. So wird lediglich beim Transient bei 490 nm eine Zeitkonstante τ_1 beobachtet. Die Zeitkonstanten $\tau_2 = 4-10$ ps und $\tau_3 = 50-200$ ps haben oberhalb von 600 nm gleiche Signalanteile von etwa 30 %. Im Bereich des Emissions-Absorptionsübergangs werden dagegen τ_3 -Anteile von bis zu 50 % gefunden. Für die

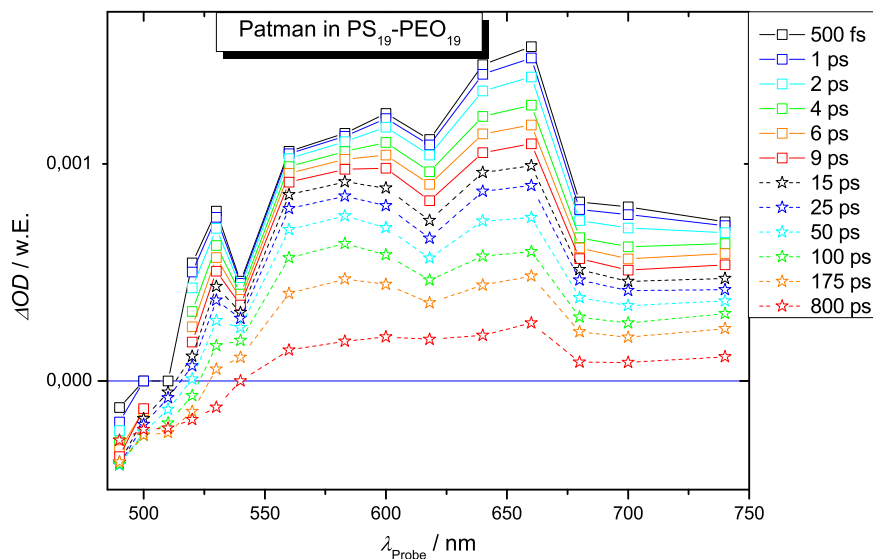


Abbildung 3.33: Transiente Spektren von Patman in $\text{PS}_{19} - \text{PEO}_{19}$ in wässriger Umgebung bei verschiedenen Verzögerungszeiten.

Fluoreszenzlebensdauer wurde bei allen Anpassungen $\tau_4 = 2 \text{ ns} = \text{konst.}$ angenommen. Somit ist, ähnlich zur Situation in Ethylenglykol, die Dynamik neben der Zeitkonstante τ_4 sowohl durch τ_2 als auch durch τ_3 bestimmt und eine schnelle Zeitkonstante τ_1 tritt im untersuchten Spektralbereich nur untergeordnet auf. Es sei jedoch erwähnt, dass die Signale insbesondere im Bereich der Emissionsbanden aufgrund von Streulicht stark verrauscht waren und die extrahierten Zeitkonstanten dementsprechend wesentlich stärker fehlerbehaftet sind als die bei der Analyse der Kinetik in den organischen Lösungsmitteln erhaltenen Zeitkonstanten.

Die globale Anpassung an das transiente Spektrum mit $\tau_4 = 2 \text{ ns} = \text{konst.}$ liefert $\tau_2 = 7 \text{ ps}$ und $\tau_3 = 141 \text{ ps}$. Das zugehörige Amplitudenspektrum zeigt, wie bei den organischen Lösungsmitteln, einen weniger scharfen Emissions-Absorptionsübergang als das Amplitudenspektrum aus der Einzel- λ -Anpassung. Weiterhin ist in diesem Spektralbereich der erhöhte Beitrag von τ_3 nicht zu erkennen. Darüber hinaus findet man im Spektralbereich oberhalb von 550 nm jedoch einen qualitativ ähnlichen Amplitudenverlauf.

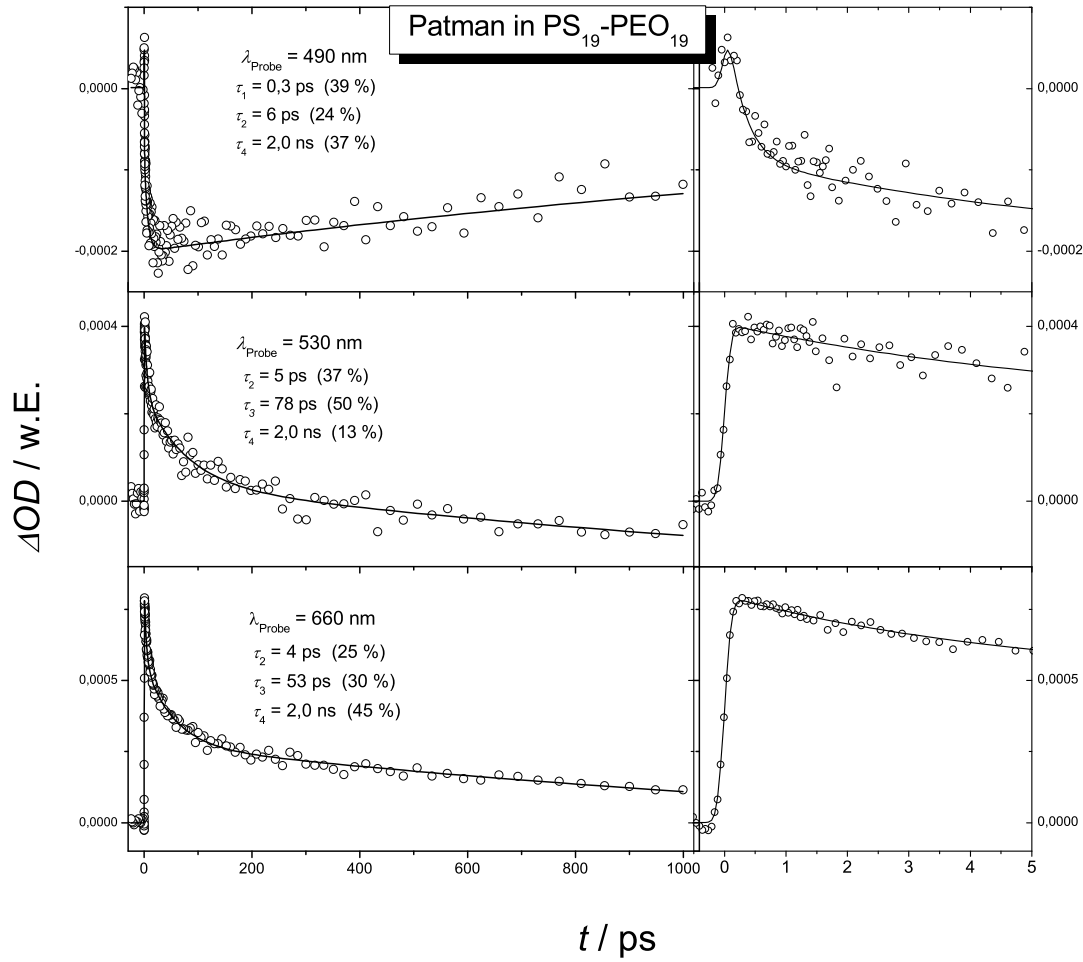


Abbildung 3.34: Wie in Abbildung 3.5 aber in PS₁₉ – PEO₁₉.

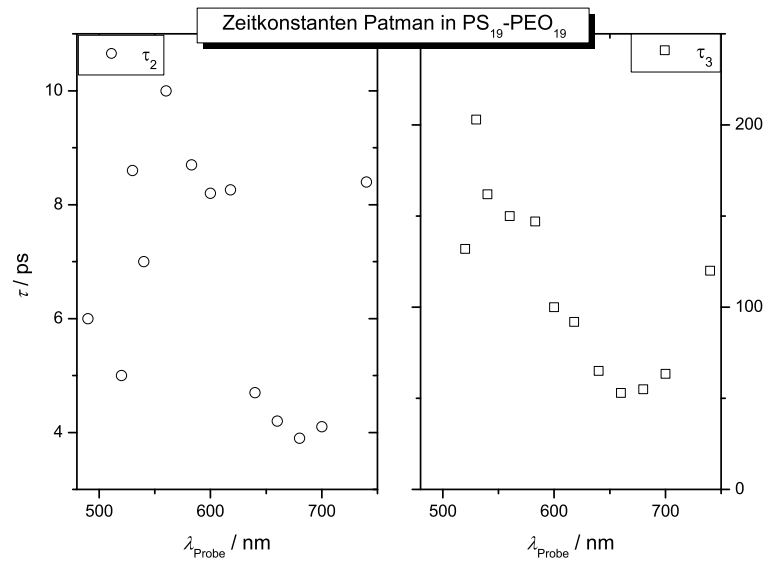


Abbildung 3.35: Lebensdauerspektren von Patman in $\text{PS}_{19} - \text{PEO}_{19}$ in wässriger Umgebung. \circ : τ_2 , \square : τ_3 , $\tau_4 = 2,0 \text{ ns}$.

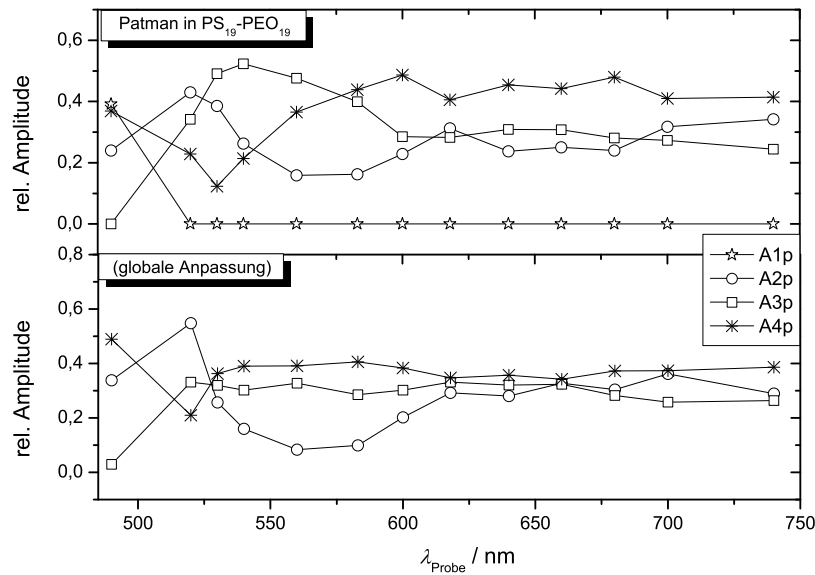


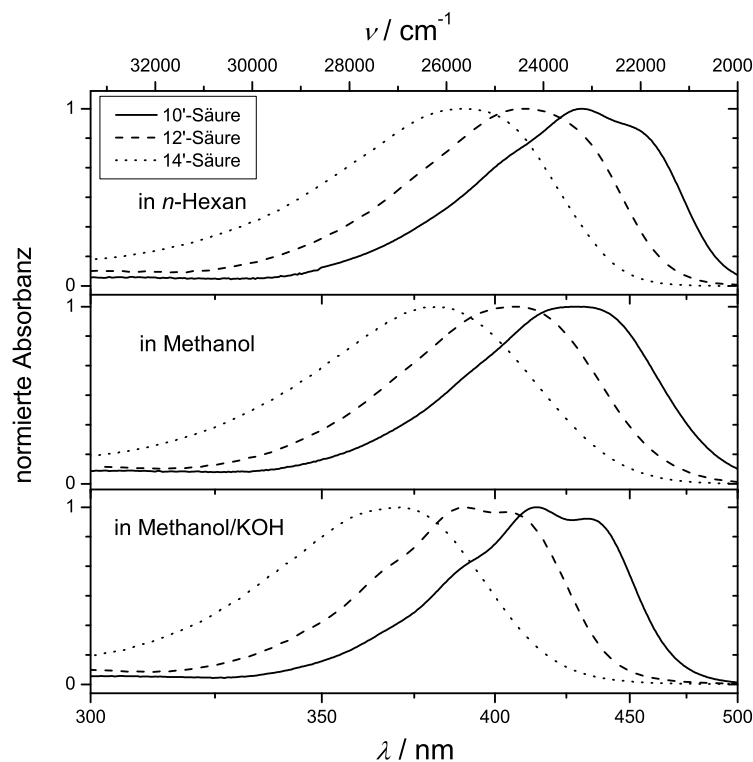
Abbildung 3.36: Relative Amplitudenspektren von Patman $\text{PS}_{19} - \text{PEO}_{19}$ in wässriger Umgebung. Oben: Anpassung mit $\tau_i = \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$, unten: globale Anpassung mit $\tau_i \neq \tau_i(\lambda_{\text{Probe}})$. \star : A_1 , \circ : A_2 ($\tau_2 = 7 \text{ ps}$), \square : A_3 ($\tau_3 = 142 \text{ ps}$), $*$: A_4 ($\tau_4 = 2,0 \text{ ns} = \text{konst.}$).

4 Spektroskopische Untersuchungen an β -Apo-Carotinsäuren

4.1 Stationäre Absorptionsspektren

Stationäre normierte Absorptionsspektren für den $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang der untersuchten Carotinsäuren in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Abbildung 4.1 gezeigt. Es zeigt sich in jedem Lösungsmittel die zu erwartende Blauverschiebung des $S_0 \rightarrow S_2$ -Absorptionsmaximums beim Übergang von 10'-Säure (701B1) zu 14'-Säure (501B1). Zudem ist in *n*-Hexan bei 10'-Säure die Schwingungsprogression gut zu erkennen, während diese in Methanol bei keiner Carotinsäure aufgelöst ist. Weiterhin sind die $S_0 \rightarrow S_2$ -Spektren in Methanol gegenüber den Spektren in *n*-Hexan blauverschoben. An der roten Flanke ist für alle drei Carotinsäuren ebenfalls eine leichte Verbreiterung in Methanol zu erkennen, welche durch Wasserstoffbrücken gebundene Spezies verursacht wird. Im Bereich der für die transienten Absorptionsexperimente verwendeten Pumpwellenlänge von 400 nm ist allerdings davon auszugehen, dass, aufgrund der Präparation des S_2 -Zustands mit Überschussenergie, im Lösungsmittel Methanol beim transienten Absorptionsexperiment im Falle von 10'-Säure (Anregung des 0-2 Übergangs) bzw. 12'-Säure (0-1 Übergang) keine Wasserstoffbrücken gebundenen Konformere angeregt wurden. Wie im Falle von Peridinin⁷³ festgestellt wurde, zeigen in protischen Lösungsmitteln lediglich solche Konformere einen entsprechenden Rote-Flanken Effekt, deren stationäre Spektren an der roten Flanke eine entsprechende Verbreiterung zum Spektrum in *n*-Hexan aufweisen (also im Falle der 10'-Säure alle Konformere die oberhalb von 500 nm, bei 12'-Säure alle die oberhalb von 470 nm und bei 14'-Säure alle Konformere die oberhalb 440 nm absorbieren). Daher ist auch im Falle von 14'-Säure ein Roter-Flanken Effekt beim transienten Absorptionsexperiment (Anregung des 0-0 Übergangs bei 400 nm) unwahrscheinlich. Weitere Diskussionen zu den stationären Spektren der Carotinsäuren in Methanol und *n*-Hexan sind früheren Arbeiten zu entnehmen.^{2,66}

Die Carotinsäureanionen, deren stationäre Absorptionsspektren im unteren Teil von Abbildung 4.1 gezeigt sind, wurden durch Auflösen der Carotinsäure in einem Überschuss (etwa 10 eq.) an in Methanol gelöstem Kaliumhydroxid erzeugt. Es zeigt sich, dass die Maxima der $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge gegenüber den Spektren in den anderen beiden



Abbildungung 4.1: Stationäre Absorptionsspektren von 10'-Säure (—), 12'-Säure (- - -) und 14'-Säure (···) in *n*-Hexan (oben), Methanol (mitte) und Methanol/KOH (unten).

Lösungsmitteln deutlich blauverschoben sind. Die somit vorhandene größere Energie-lücke zwischen S_0 und S_2 -Zustand ist zunächst überraschend, da die Deprotonierung der Carboxylgruppe zu einer Verlängerung der C=O-Bindung führt. Möglich ist an dieser Stelle eine, im Vergleich zur Säure, schlechtere Konjugation der COO^- -Gruppe mit dem π -System, welche zu einer effektive Verkürzung des Carotinats führt. Für die Verringerung der effektiven Konjugationslänge könnten Säure-Base Wechselwirkungen wie sie in Methanol und insbesondere Methanol/KOH vorliegen verantwortlich sein.⁶⁶ Dies wird dadurch untermauert, dass die Blauverschiebung der Spektren in der Reihenfolge *n*-Hexan < Methanol < Methanol/KOH mit Verkürzung der Konjugation zunimmt. So zeigt das Spektrum von 14'-Säure in Methanol eine stärkere Blauverschiebung gegenüber dem Spektrum in *n*-Hexan als bei 10'-Säure.

Weiterhin ist die Schwingungsstruktur wesentlich besser aufgelöst, so dass auch beim 14'-Säureanion der 0-2 Übergang bei $\approx 330\text{nm}$ zumindest in Form einer Schulter zu erkennen ist. Im Falle des 10'-Säureanions gelingt eine exakte Anpassung an das stationäre $S_0 \rightarrow S_2$ -Spektrum nur unter Verwendung einer Summe aus vier Gaussfunktionen. Hierbei beschreiben die ersten drei Summanden den 0-0, den 0-1 und den 0-2 Übergang

bei 22900, 24200 und 25200 cm⁻¹. Die vierte Gaussfunktion beschreibt eine Bande bei 25400 cm⁻¹, deren Fläche etwa vier mal kleiner als die der Bande bei 25200 cm⁻¹ ist. Beim 12'-Säureanion erhält man Wellenzahlen von 24400, 25800 und 26950 cm⁻¹ und beim 14'-Säureanion Wellenzahlen von 26000, 27500 und 30400 cm⁻¹. Die so erhaltenen Energiedifferenzen zwischen 0-0 und 0-1 Übergang steigen somit kontinuierlich mit Verkürzung der Konjugation um 100 cm⁻¹ an (von 1300 cm⁻¹ beim 10'-Säureanion auf 1500 cm⁻¹ beim 14'-Säureanion).

4.2 10'- β -Apo-10'-Carotinsäure (10'-Säure)

4.2.1 10'-Säure in *n*-Hexan

Die rekonstruierten transienten Absorptionsspektren von 10'-Säure in *n*-Hexan bei verschiedenen Verzögerungszeiten nach 0-2 Anregung in den S₂-Zustand sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Hierbei ist im langwelligen Teil des gemessenen Spektrums ab etwa 700 nm bei sehr kurzen Verzögerungen eine transiente Absorption zu beobachten, welche innerhalb von 1 ps fast vollständig abklingt. Eine typische Transiente aus diesem Spektralbereich zeigt Teil **C** aus Abbildung 4.3. Im kurzwelligen Teil des Spektrums unterhalb von etwa 650 nm sind dagegen mindestens drei langlebigere Banden mit Zentralwellenlängen von 520, 560 und 600 nm vorhanden. Die kurzwellige Bande wird auf einer Zeitskala von etwa 5 ps ausgebildet, wohingegen dies bei den langwelligeren Banden bereits nach etwa 200 fs der Fall ist. Der Verlauf der einzelnen Transienten aus den Maxima der um 520 und 600 nm zentrierten Banden ist Abbildung 4.3 (Teil **A** und **B**) zu entnehmen. Die Zeitkonstanten der einzelnen Transienten wurden durch Anpassung mittels der in Abschnitt 2.8 gezeigten Funktion erhalten und sind in Abbildung 4.4 gezeigt. Über den gesamten untersuchten Spektralbereich wurden vier Zeitkonstanten identifiziert: Die langsamste Zeitkonstante τ_4 liegt bis etwa 620 nm bei 70-73 ps, in guter Übereinstimmung mit Messungen an einem Hurricane-Lasersystem ($\lambda_{\text{Pump}} = 390$ nm, bei 2 μ J/Puls, mit $\lambda_{\text{Probe}} = 390$ bzw. 575 nm und $\tau_3 = 67,4$ bzw. 74 ps^{2,66}). Im langwelligeren Teil des Spektrums ist $\tau_4 \approx 66$ ps ein wenig kürzer. Wie das Amplitudenspektrum in Abbildung 4.6 zeigt, liefert τ_4 bis etwa 670 nm einen deutlichen Beitrag zur Dynamik des angeregten 10'-Säuremoleküls. Vergleiche zur Literatur finden sich bei Xiang *et al.*,⁵⁴ welche die Lebensdauer τ_4 mittels globaler Analyse durch Singulärwertzerlegung (Singular Value Decomposition, SVD) im Bereich 500-700 nm für 10'-Säure in Ethanol mit etwas THF (genaue Zusammensetzung ist unbekannt) einen Eigenwert von 66 ps bestimmt haben. Dieser ist, aufgrund des schnellen Abflachens der $\tau_4/\Delta f$ -Kurve bei länger-kettigen Carbonylcarotinoiden, eher mit dem hier in *n*-Hexan bestimmten Wert vergleichbar als mit dem τ_4 -Wert von 10'-Säure in Methanol (etwa 34 ps, siehe nächster Abschnitt). Der zugehörige Eigenvektor spiegelt im Wesentlichen das transiente Spektrum ab etwa 50 ps wieder. In der Arbeit von Xiang *et al.* wird jedoch nicht zwischen

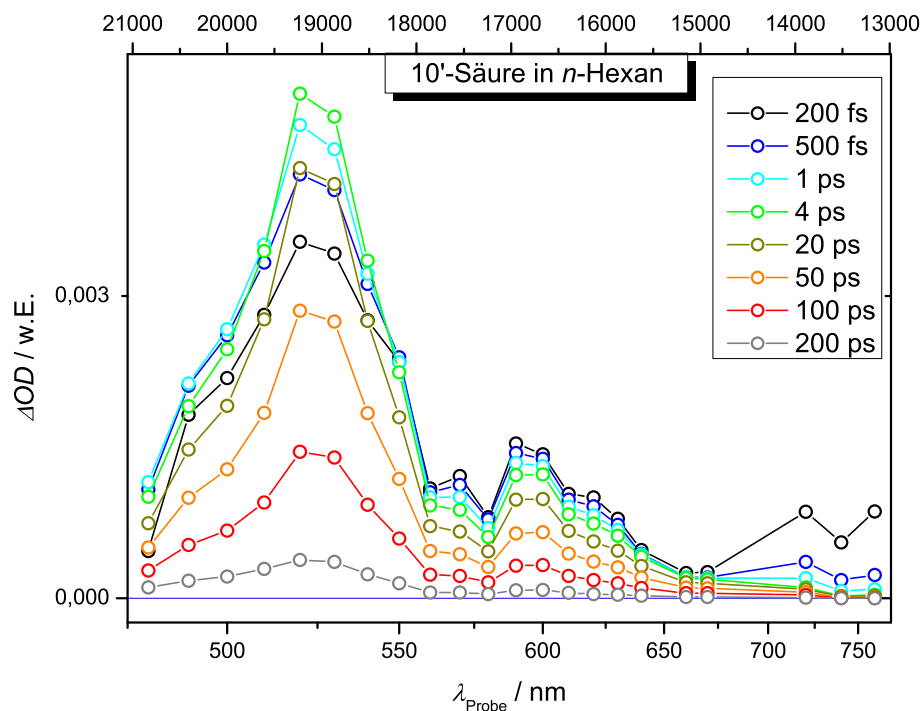


Abbildung 4.2: Transiente Absorptionsspektren von 10'-Säure in *n*-Hexan nach Anregung durch einen 400 nm Pumpuls.

der um 520 nm und der um 600 nm zentrierten Bande unterschieden und beide werden der transienten Absorption eines einzelnen Zustands mit 1A_g -Symmetrie zugeordnet. Aufgrund des Mangels an spektroskopischen Daten zur Ultrakurzzeitdynamik von 10'-Säure in der Literatur, soll als weiterer Vergleich Fucoxanthin dienen,^{62,90} welches die gleiche Anzahl acyclisch konjugierter Doppelbindungen besitzt wie 10'-Säure, jedoch statt des β -Iononringes eine Allengruppe und statt des Carboxylsubstituenten eine Ketogruppe aufweist. Es zeigt sich, dass die gefundene Lebensdauer im ersten angeregten Zustand von Fucoxanthin in *n*-Hexan mit 60-70 ps dem für 10'-Säure bestimmten Wert entspricht. Auch für das Profil des transienten Absorptionsspektrums wird eine gute Übereinstimmung gefunden. In Analogie zu den für Fucoxanthin gemachten Beobachtungen, wird demnach die um 520 nm zentrierte transiente Absorptionsbande aus Abbildung 4.2 der $S_1 \rightarrow S_N$ -Absorption und die um 600 nm zentrierte Bande der $ICT \rightarrow S_{N'}$ -Absorption (polaritätsinduzierte Absorptionsbande) zugeordnet. Hierbei scheint das um 600 nm zentrierte Spektrum aus mindestens zwei Banden zu bestehen, wobei unklar ist ob es sich um Übergänge in verschiedene Schwingungsniveaus der $ICT \rightarrow S_{N'}$ -Absorption handelt oder ob eine der Banden einer $S_1 \rightarrow S_{N'}$ -Absorption zugeordnet werden könnte.

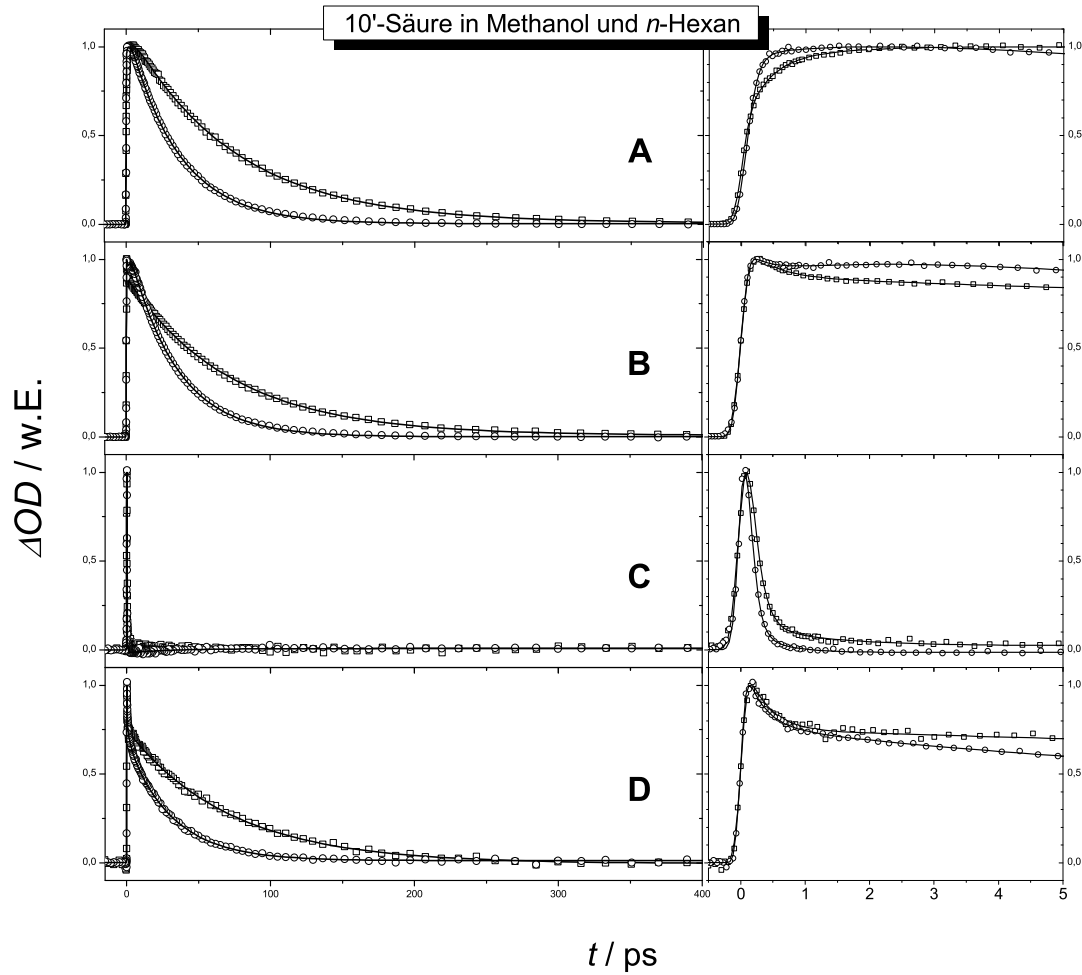


Abbildung 4.3: Transiente Absorptionszeitprofile von 10'-Säure in *n*-Hexan (\square) und Methanol (\circ). **A**: Transienten aus dem Bereich der $S_1 \rightarrow S_N$ -Bande (520 und 530 nm), **B**: aus dem Bereich der ICT $\rightarrow S_{N'}$ -Bande (600 und 610 nm), **C**: aus dem Bereich der $S_2 \rightarrow S_N$ -Bande (760 und 780 nm), **D**: aus dem Bereich der S_1 /ICT $\rightarrow S_2$ -Bande (jew. 1250 nm). Im jeweils rechten Teil der Abbildungen ist der Zeitbereich bis 5 ps dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Anpassung mittels der in Abschnitt 2.8 beschriebenen Summe aus Exponenten.

Die schnellste Zeitkonstante τ_1 liegt im Bereich der Zeitauflösung des TA-Experiments (0,1-0,2 ps). Hierbei wurde τ_1 an der blauen S_1 -Flanke als stimulierte Emission und im langwelligen Teil des Spektrums als transiente Absorption beobachtet und scheint im übrigen Teil des Spektrums im pumpinduzierten Signalanstieg enthalten zu sein. Eine derart kurze Lebensdauer ist typisch für Carotinonide im S_2 -Zustand. Hierbei stellt sich die Frage ob der ultraschnelle Signalabfall in der $S_2 \rightarrow S_N$ -Bande (Transiente **C** in Abbildung 4.3) durch eine innere Konversion in den S_1 -Zustand oder in den S_1 -Zustand *und* den ICT-Zustand verursacht wird oder ob es sich möglicherweise um eine Art ICT-Vorläufer-Mode handelt, deren Progression zu einer Erhöhung des Dipolcharakters und somit zur Ausbildung des ICT-Zustands führt. Da lediglich eine Obergrenze für τ_1 angegeben werden kann, ist eine genauere Zuordnung schwierig. Geht man beispielsweise davon aus, dass beim 0-2 angeregten 10'-Säuremolekül die symmetrische C-C/C=C-Streckschwingung mit etwa 1300 cm^{-1} angeregt wird, so benötigt eine Schwingungsperiode etwa 25 fs und liegt somit deutlich unterhalb der verwendeten Zeitauflösung.

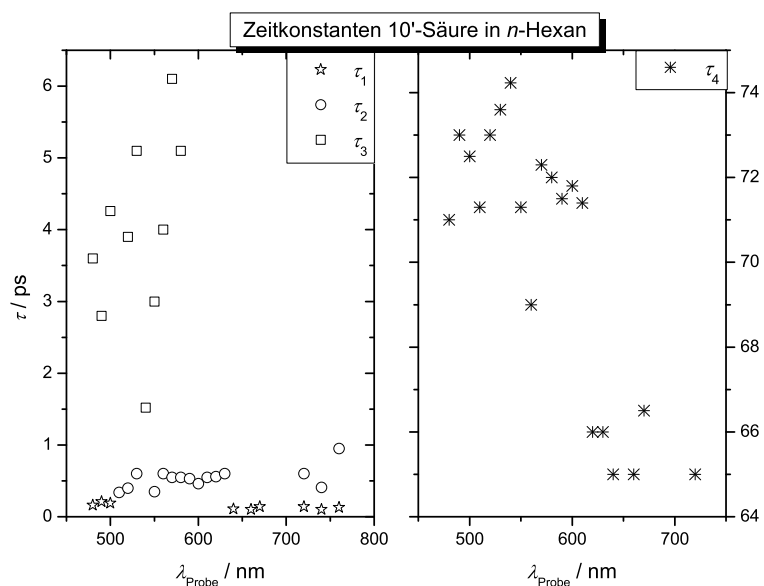


Abbildung 4.4: Zeitkonstantenspektrum von 10'-Säure in *n*-Hexan. ☆: τ_1 , ○: τ_2 , □: τ_3 , *: τ_4

Eine Zeitkonstante $\tau_2 = 0,4 - 0,6\text{ ps}$ wurde im Spektralbereich von 510-630 nm beobachtet und liegt in der S_1 -Bande als Anstieg und in der ICT-Bande als Abfall vor. Im Lösungsmittel *n*-Hexan sind lediglich elektronische Anteile der Polarisation zur Stabilisierung des ICT-Zustands vorhanden, so dass der ICT-Zustand im Rahmen der verwendeten Zeitauflösung eine zeitlich konstante Energie aufweist. Handelt es sich bei der Zeitkonstante τ_1 um die Schwingungsfrequenz einer ICT-Vorläufermode, so würde das 10'-Säuremolekül anschließend (25 fs später) ausschließlich im ICT-Zustand vorlie-

gen. Durch ein schnelles Gleichgewicht zwischen S_1 - und ICT-Zustand geht dann ein Teil in den S_1 -Zustand über, was sich in dem Ausbleichen der ICT-Bande und dem Ansteigen der S_1 -Bande mit 0,4-0,6 ps widerspiegelt. Möglich ist aber auch, dass der ICT-Zustand durch eine innere Konversion aus dem S_2 -Zustand schneller bevölkert wird als der S_1 -Zustand, was ebenfalls eine sich anschließende Gleichgewichtseinstellung zur Folge hätte.

Schließlich wurde noch eine vierte Zeitkonstante $\tau_3 = 1-6$ ps im Bereich der S_1 -Bande gefunden. Diese liegt im Maximum als Anstieg und an den Flanken jeweils als Abfall vor, was auf eine Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand hindeutet. Eine genauere Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der S_1 -Bande in Abbildung 4.2 zeigt eine Abnahme der Halbwertsbreite mit zunehmender Pump-Probe Verzögerung. Diese ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Die Halbwertsbreiten bei den jeweiligen Pump-Probe Verzögerungen wurden dabei durch Anpassung der normierten S_1 -Bande mittels einer Summe aus drei Gaussfunktionen bestimmt. Hierbei wurde, ausgehend von einer Halbwertsbreite von etwa 2400 cm^{-1} , eine biexponentielle Abnahme mit Zeitkonstanten von 0,9 ps (55 %) und 3,8 ps (45 %) auf etwa 1500 cm^{-1} beobachtet, welche in der Größenordnung von τ_2 und τ_3 liegen und somit die Annahme einer Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand untermauern. Das Fehlen einer Zeitkonstante τ_3 im Bereich der ICT-Bande könnte durch die im Vergleich zum S_1 -Zustand geringere Energiedifferenz $\text{ICT} - /S_2$ erklärt werden, wodurch der ICT-Zustand nach erfolgter Ausbildung weniger schwingungsheiß als der S_1 -Zustand vorliegt.

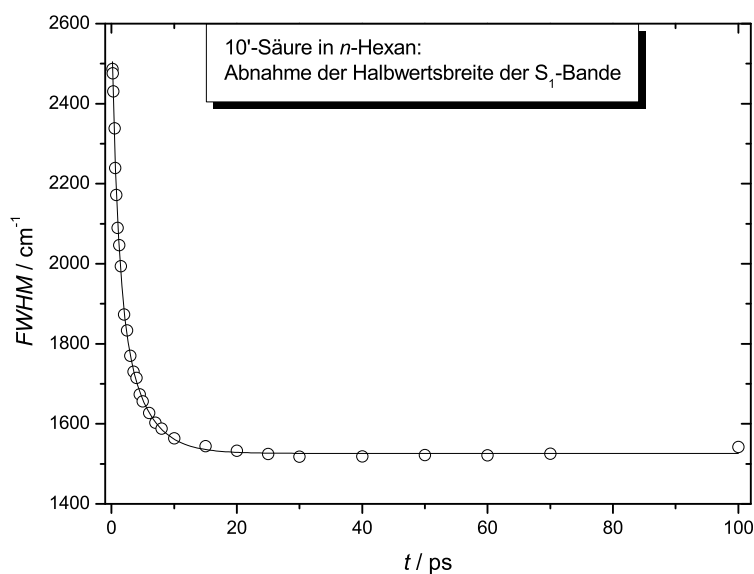


Abbildung 4.5: Zeitliche Abnahme der Halbwertsbreite der S_1 -Bande von 10'-Säure in n -Hexan. Durchgezogene Linie: Biexponentielle Anpassung mit $\tau_a = 0,9$ ps (55 %) und $\tau_b = 3,8$ ps (45 %)

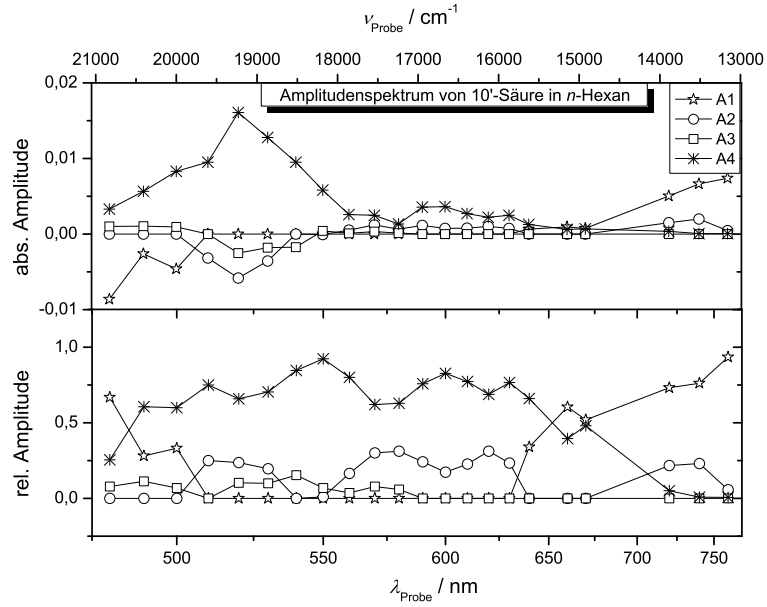


Abbildung 4.6: Absolute und relative Amplitudenspektren von 10'-Säure in n -Hexan.
 \star : A_1 ($\tau_1 = 0,1 - 0,2$ ps $\approx \sigma$), \circ : A_2 ($\tau_2 = 0,4 - 0,6$ ps), \square : A_3 ($\tau_3 = 1 - 6$ ps),
 $*$: A_4 ($\tau_4 = 66 - 75$ ps).

Entsprechend den oben angestellten Beobachtungen ist eine globale Beschreibung des gesamten gemessenen Spektrums mit $\tau_i \neq \tau_i(\lambda)$ nur unter Verwendung von vier Zeitkonstanten möglich. Ausgehend vom Regressionskoeffizienten liefert eine Beschreibung mit drei Zeitkonstanten ($\tau_1 = 0,23$ ps, $\tau_3 = 2,4$ ps und $\tau_4 = 73$ ps) zwar auch eine gute Beschreibung der Transienten, jedoch werden die Absorptionssignale des extrem kurzlebigen S_2 -Zustands ab etwa 700 nm weniger gut wiedergegeben. Eine globale Anpassung mit drei Zeitkonstanten gelingt im Spektralbereich von 500-640 nm und liefert 0,4 ps, 3,5 ps und 73 ps. Eine globale Anpassung des gesamten untersuchten Spektralbereichs unter Verwendung von vier Zeitkonstanten ergibt 0,18 ps, 0,9 ps, 5,9 ps und 73 ps. Hierbei wurden alle Amplituden variiert. Da die Zeitkonstante τ_1 bei der Einzel- λ -Anpassung jedoch im Spektralbereich von 520-640 nm nicht in den Transienten enthalten ist und zudem in der Größenordnung der Zeitaufösung liegt, wird τ_1 bei der globalen Anpassung in den pumpinduzierten Signalanstieg angepasst. Setzt man analog zur Einzel- λ -Anpassung in diesem Spektralbereich $A_1 = 0$, so wird das in Abbildung 4.7 gezeigte Amplitudenspektrum mit den Zeitkonstanten $\tau_1 = 0,16$ ps, $\tau_2 = 0,45$ ps, $\tau_3 = 4,2$ ps und $\tau_4 = 73$ ps erhalten.

Als Resultate der globale Analyse durch SVD sind von Xiang *et al.* lediglich zwei Zeitkonstanten (0,28 ps und 64 ps) mit den zugehörigen SAD-Spektren angegeben (diese wurden den Symmetrien ${}^1B_u^+$ und ${}^1A_g^-$ zugeordnet) und es ist unklar ob durch die SVD nicht noch weitere prinzipielle Prozesse extrahiert wurden.

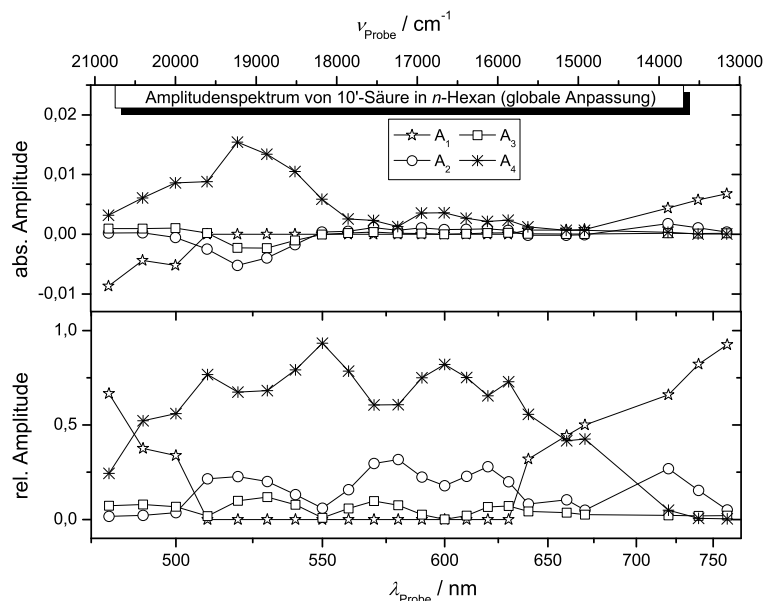


Abbildung 4.7: Durch globale Anpassung an die Transienten erhaltenes Amplitudenspektrum von 10'-Säure in *n*-Hexan. ☆: A_1 ($\tau_1 = 0,16$ ps), ○: A_2 ($\tau_2 = 0,45$ ps), □: A_3 ($\tau_3 = 4,2$ ps), *: A_4 ($\tau_4 = 73$ ps).

4.2.2 10'-Säure in Methanol

Beim transienten Absorptionsspektrum von 10'-Säure in Methanol aus Abbildung 4.8 lassen sich, in Analogie zum Spektrum in *n*-Hexan, etwa drei Banden ausmachen: Die extrem kurzlebige Absorptionsbande des S_2 -Zustands oberhalb von etwa 670 nm, eine sehr breite um 600 nm zentrierte polaritätsinduzierte ICT-Bande und im kurzwelligen Teil die um 530 nm zentrierte S_1 -Bande. Letztere hat ihr Maximum nach etwa 3 ps erreicht und die ICT-Bande nach etwa 200 fs. Im Gegensatz zum Lösungsmittel *n*-Hexan, bleibt in Methanol die Intensität der ICT-Bande dann allerdings über 4 ps konstant bevor sie mit $\tau_3 = 33$ ps abklingt (siehe auch Teil **B** von Abbildung 4.3). Ferner unterscheidet sich die Kinetik der roten Flanke der ICT-Bande (630-650 nm) von der des ICT-Maximums in den ersten 5 ps. Das Verhältniss der beiden stark verschmierten Banden beträgt in Methanol etwa 1:2. Wie im Lösungsmittel *n*-Hexan wird eine Abnahme der S_1 -Halbwertsbreite beobachtet, welche auf eine Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand schließen läßt. Aufgrund der starken Überlappung zwischen S_1 - und ICT-Spektrum, ist die S_1 -Bande stark verbreitert und eine Auftragung *FWHM* gegen *t* liefert einen sehr komplexen Verlauf, welcher eine Extraktion von physikalisch sinnvollen Zeitkonstanten erschwert. Es sei jedoch erwähnt, dass die S_1 -Halbwertsbreite in

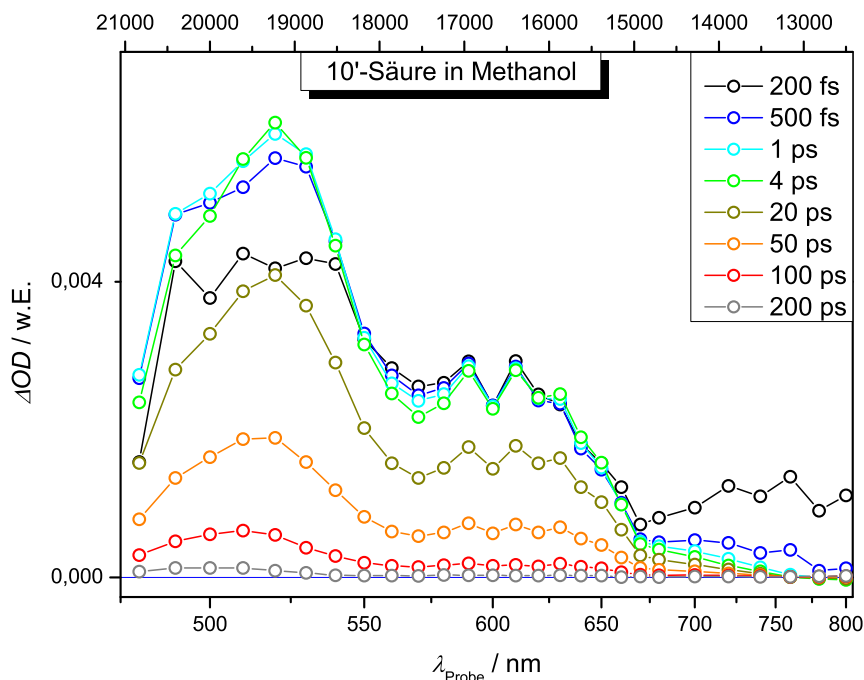


Abbildung 4.8: Transiente Absorptionsspektren von 10'-Säure in Methanol nach Anregung durch einen 400 nm Pumpimpuls.

Methanol zu Beginn etwa 1000 cm^{-1} größer als in *n*-Hexan ist und sich dann innerhalb von 5 ps von 3400 cm^{-1} auf 2500 cm^{-1} verringert.

Aufgrund der hohen Orientierungspolarisierbarkeit von Methanol würde man eine Blauverschiebung des ICT-Spektrums als Antwort des Lösungsmittels auf das geänderte Dipolmoment im ICT-Zustand erwarten. Diese wurde nicht beobachtet, was darauf hindeutet, dass der zugehörige S_N -Zustand ebenfalls CT-Charakter aufweist.

Für die optimale Anpassung an die Transienten von 10'-Säure in Methanol wurden im Bereich von 480-520 nm vier Exponentialfunktionen und im Spektralbereich oberhalb von 520 nm drei Exponentialfunktionen benötigt. Über den gesamten untersuchten spektralen Bereich wurden dabei fünf verschiedene Gruppen von Zeitkonstanten identifiziert: Die Zeitkonstante $\tau_4 = 30 - 37\text{ ps}$ dominiert das Spektrum im Bereich von 500-650 nm und ist etwa halb so groß wie in *n*-Hexan. Diese Beschleunigung wurde durch die Stabilisierung des ICT-Potentials bzw. des ICT-Minimums im kombinierten S_1 /ICT-Potential im polaren Lösungsmittel Methanol erklärt.^{2,66} Gemäß eines Energy-Gap-Law Ansatzes führt die verringerte Energielücke zum S_0 -Zustand zu einer Beschleunigung der inneren Konversion. Ist die Kopplung zwischen S_1 - und ICT-Zustand wesentlich schneller als die Abklingkinetik, so beobachtet man sowohl im Bereich der ICT-Bande als auch im Bereich der S_1 -Bande gleichermaßen eine Beschleunigung der

inneren Konversion und man findet für τ_4 keine spektrale Abhängigkeit.

Im Bereich von 480-520 nm und oberhalb von 670 nm hat die Zeitkonstante $\tau_1 = 0,1 - 0,2$ ps große Anteile an der Kinetik des 0-2 angeregten 10'-Säure-Moleküls. Hierbei wurde an der blauen S_1 -Flanke eine stimulierte $S_2 \rightarrow S_0$ -Emission beobachtet und im S_1 -Maximum liegt τ_1 als Anstieg vor. Ab etwa 610 nm beschreibt τ_1 eine transiente $S_2 \rightarrow S_N$ -Absorption.

Die Zeitkonstante $\tau_3 = 1,5 - 3$ ps ist in den Transienten von 480-650 nm sowie beim stimulierten Emissionssignal (800 nm) enthalten. Im Bereich der S_1 -Bande liegt τ_3 an der blauen Flanke als Abfall und im Maximum als Anstieg vor, was auf eine Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand hindeutet. Im Bereich des Bandenüberlapps (550-570 nm) hat τ_3 eine sehr kleine Amplitude.

Im Bereich der ICT-Bande liegt τ_3 ausschließlich als Anstieg vor. Da τ_3 in der Größenordnung der longitudinalen dielektrischen Relaxationskonstante (τ_{L3} bzw. τ_{SR1} , siehe Tabelle 1.3) liegt, könnte τ_3 eine Stabilisierung des ICT-Zustands durch die Orientierungspolarisierbarkeit des Lösungsmittels beschreiben. Durch die Stabilisierung würde sich die Gleichgewichtskonstante zugunsten der Reaktion $S_1 \rightarrow \text{ICT}$ verschieben und so den im Bereich der ICT-Bande beobachteten Signalanstieg mit τ_3 erklären.

Eine weitere Zeitkonstante $\tau_2 = 0,3 - 0,6$ ps mit Signalanteilen bis 25 % wird im Bereich des S_1/ICT -Bandenüberlapps und im ICT-Maximum (550-610 nm) sowie im Bereich der $S_2 \rightarrow S_N$ -Absorption beobachtet und liegt ausschließlich als Abklingkinetik vor. Interessanterweise wurde τ_2 an der roten ICT-Flanke nicht beobachtet. Die hier zugehörigen Transienten zeigen zwar, wie Transienten im ICT-Maximum (Teil **B** von Abbildung 4.3) einen wellenartigen Verlauf während der ersten 5 ps, jedoch ist das Abklingen zu Beginn schneller und wird eher durch τ_1 beschrieben. Da τ_1 und τ_2 recht nahe beieinander liegen, ist es jedoch schwierig die einzelnen Prozesse auseinander zu halten.

Eine fünfte Zeitkonstante $\tau_{4b} = 80 - 120$ ps ist an der blauen S_1 -Flanke an der Dynamik beteiligt. Hierbei ist es unklar ob diese ein Resultat der Überlappung des Ausbleichsignals vom Grundzustand mit der transienten $S_1 \rightarrow S_N$ -Absorption ist oder ob es sich um ein langlebiges Grundzustandsintermediat handelt, welches in diesem Spektralbereich absorbiert.

Eine globale Anpassung des Spektrums von 520-800 nm ergibt mit drei Zeitkonstanten (0,15 ps, 2,4 ps und 34 ps) zwar einen hohen Regressionskoeffizienten von 0,99954, jedoch werden die Transienten zwischen 550-610 nm und 700-740 nm im kurzen Zeitbereich weniger gut beschrieben, da die Zeitkonstante τ_2 fehlt. Die globale Anpassung des gesamten untersuchten Spektralbereichs liefert $\tau_1 = 0,13$ ps, $\tau_2 = 0,34$ ps, $\tau_3 = 2,5$ ps, $\tau_4 = 33,5$ ps und $\tau_{4b} = 85$ ps (mit $A_{4b} = 0$ für $\lambda_{\text{Probe}} > 520$ nm). Das zugehörige Amplitudenspektrum ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

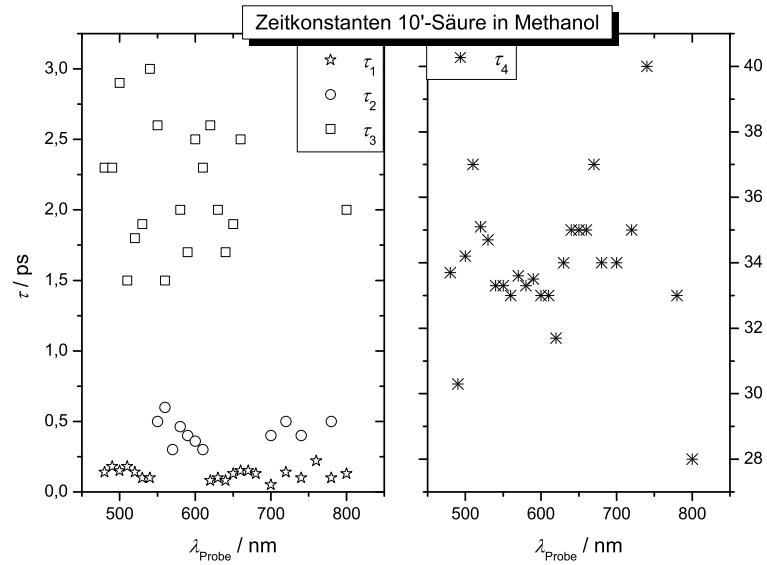


Abbildung 4.9: Zeitkonstantenspektren von 10'-Säure in Methanol. \star : τ_1 , \circ : τ_2 , \square : τ_3 , $*$: τ_4

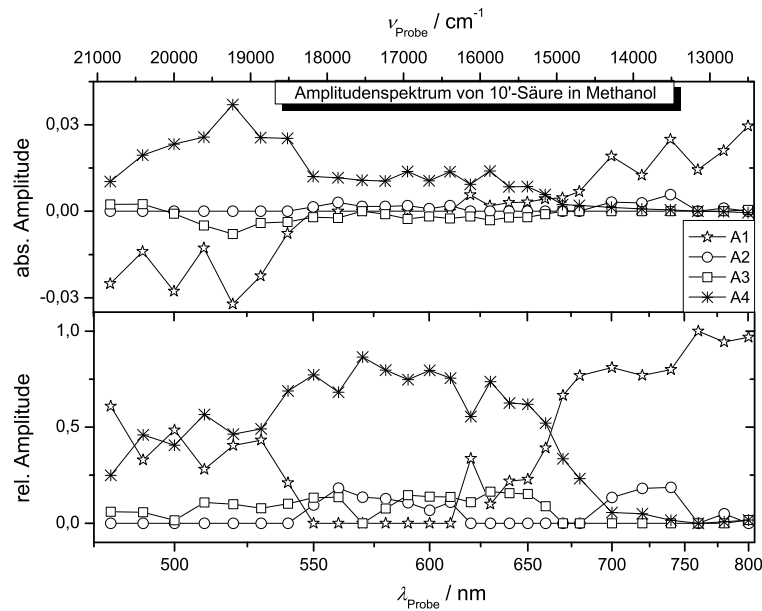


Abbildung 4.10: Absolute und relative Amplitudenspektren von 10'-Säure in Methanol. \star : A_1 ($\tau_1 = 0,1-0,2$ ps), \circ : A_2 ($\tau_2 = 0,4-0,6$ ps), \square : A_3 ($\tau_3 = 1,5-3,0$ ps), $*$: A_4 ($\tau_4 = 32-38$ ps)

Anhand der Amplitudenspektren aus der globalen Anpassung an die Transienten sei für eine Zuordnung der gefundenen Zeitkonstanten folgendes Modell für die Dynamik des angeregten 10'-Säuremoleküls vorgeschlagen: Nach 0-2 Anregung in den S_2 -Zustand geht dieser, entweder durch innere Konversion oder durch Ladungstransfer innerhalb der Zeitauflösung ($\tau_1 \approx \sigma$) in den ICT-Zustand über. Dieser ist kurze Zeit nach der Anregung (≈ 200 fs) nur durch Anteile der elektronischen Polarisierbarkeit des Lösungsmittels stabilisiert ($f(n)_{\text{MeOH}} \approx f(n)_{n\text{-Hexan}}$) und liegt somit höchstwahrscheinlich energetisch oberhalb vom S_1 -Zustand. Die anschließende, weitere Stabilisierung des ICT-Zustands durch die Orientierungspolarisierbarkeit erfolgt mit τ_3 . Da die abschließende Entvölkerung in den Grundzustand mit $\tau_4 \approx 33$ ps schneller erfolgt als in n -Hexan, kann, im Rahmen eines Energielücken-Ansatzes, davon ausgegangen werden, dass der ICT-Zustand nach Abschluss der Lösungsmittelrelaxation stabiler als der S_1 -Zustand vorliegt. Somit könnte die Zeitkonstante τ_2 einer Entvölkerung des ICT- in den S_1 -Zustand zugeordnet werden, welche kurze Zeit (etwa 200 fs) nach Bildung durch den S_2 -Zustand auftritt.

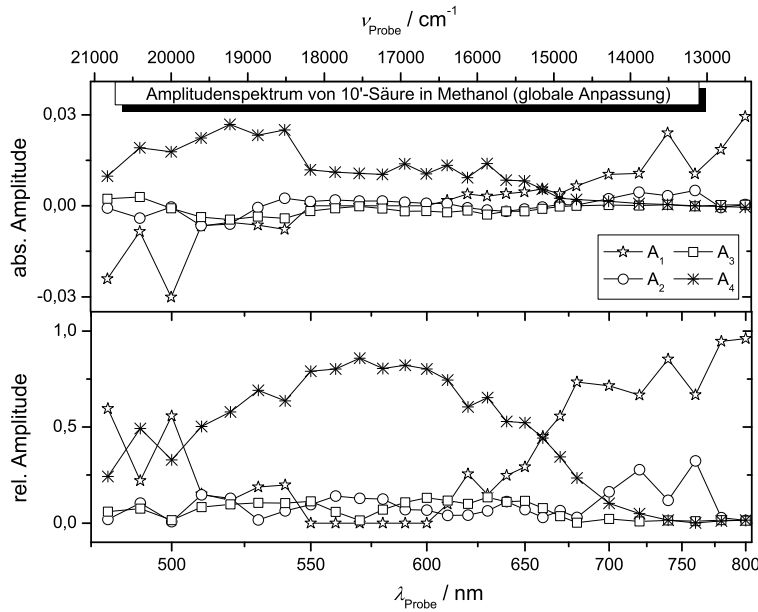


Abbildung 4.11: Durch globale Anpassung an die Transienten erhaltenes Amplitudenspektrum von 10'-Säure in Methanol. ☆: A_1 ($\tau_1 = 0,13$ ps), ○: A_2 ($\tau_2 = 0,34$ ps), □: A_3 ($\tau_3 = 2,5$ ps), *: A_4 ($\tau_4 = 33,5$ ps).

4.2.3 TA-Signale bei Probewellenlängen im Nahen Infrarot (NIR)

Transiente Absorptionen von 10'-Säure in Methanol und *n*-Hexan nach 0-2 Anregung konnten ebenfalls bei Probewellenlängen im NIR zwischen 1100 und 1450 nm beobachtet werden. Typische Transienten sind im unteren Teil von Abbildung 4.3 gezeigt. Interessanterweise zeigen die transienten Absorptionszeitprofile in beiden Lösungsmitteln, einen schnelleren Anstieg als die TA-Signale im Vis. Hierbei lassen sich die Signale in *n*-Hexan über den untersuchten Spektralbereich biexponentiell anpassen, mit spektral unabhängigen Zeitkonstanten $\tau_4 = 73$ ps und $\tau_2 = 0,2 - 0,5$ ps (Amplitudenspektrum siehe Abb. 4.12). Die Transienten in Methanol können im Bereich oberhalb von 1250 nm ebenfalls durch einen biexponentiellen Verlauf zufriedenstellend beschrieben werden, mit Zeitkonstanten von $\tau_2 = 0,4 \pm 0,1$ ps (30 ± 5 %) und $\tau_4 = 33 \pm 2$ ps (70 ± 5 %). Die triexponentielle Beschreibung mit Zeitkonstanten von $\tau_2 = 0,3$ ps, $\tau_3 = 2$ ps und $\tau_4 = 33$ ps liefert bei Probewellenlängen von 1250 und 1300 nm eine geringfügig bessere Übereinstimmung mit dem Verlauf des Graphen und im Spektralbereich um 1400 nm ist die Güte der biexponentiellen und triexponentiellen Anpassung gleich.

Bei Untersuchungen an Fucoxanthin, Peridinin und anderen Carbonylcarotinoiden wurde das im NIR beobachtete transiente Absorptionssignal einem Übergang aus dem S_1 -Zustand bzw. dem S_1 -Minimum des S_1 /ICT-Potentials in den S_2 -Zustand zugeordnet.^{70,71} Hierbei wurde in *n*-Hexan ein monoexponentielles Abklingen beobachtet. Im

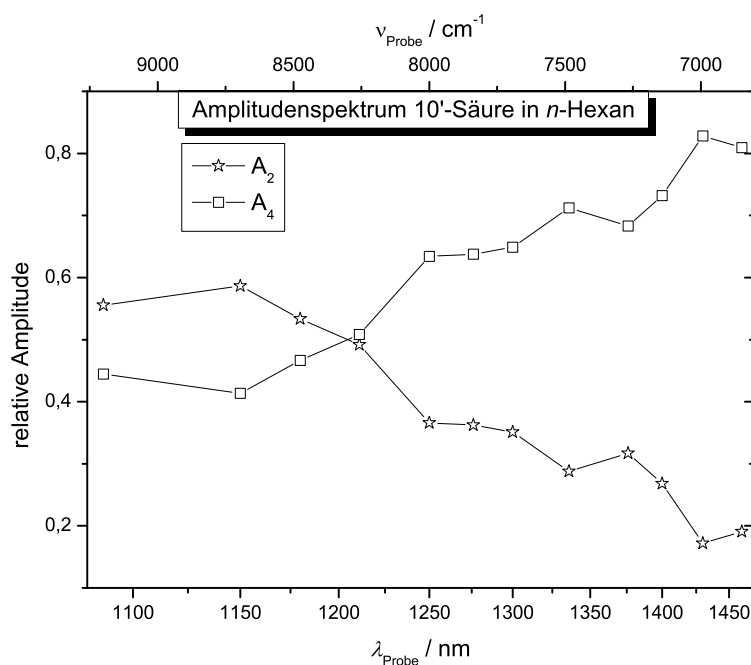


Abbildung 4.12: Relative Amplitudenspektren von 10'-Säure in *n*-Hexan.

Fälle der polaren Lösungsmittel liegt bei Fucoxanthin und Peridinin auf der blauen Flanke der $S_1 \rightarrow S_2$ -Bande ein biexponentielles Abklingverhalten vor, dessen zusätzliche Komponente eine Lebensdauer von 1 ps hat. Diese zusätzliche Komponente ist ein Resultat der Überlappung der transienten $S_1 \rightarrow S_2$ -Bande und der stimulierten ICT $\rightarrow S_0$ -Emissionsbande. Die Emissionsbande enthält die 1 ps Komponente als Anstieg und der Überlapp führt dementsprechend in der $S_1 \rightarrow S_2$ -Bande zu einem Abfall. An der roten Flanke des $S_1 \rightarrow S_2$ -Spektrums, ab 1500 nm, wird z. B. bei Peridinin auch in polaren Lösungsmitteln keine 1-ps-Komponente beobachtet.

Das (quasi) Fehlen von $\tau_3 = 1 - 3$ ps in der Abklingkinetik von 10'-Säure in Methanol, könnte demnach durch eine relativ schwache stimulierte Emission zu erklären sein. Die Tatsache, dass in *n*-Hexan die Komponente τ_3 (Schwingungsrelaxation) fehlt, ist dagegen unklar.

4.3 12'- β -Apo-12'-Carotinsäure (12'-Säure)

4.3.1 12'-Säure in *n*-Hexan

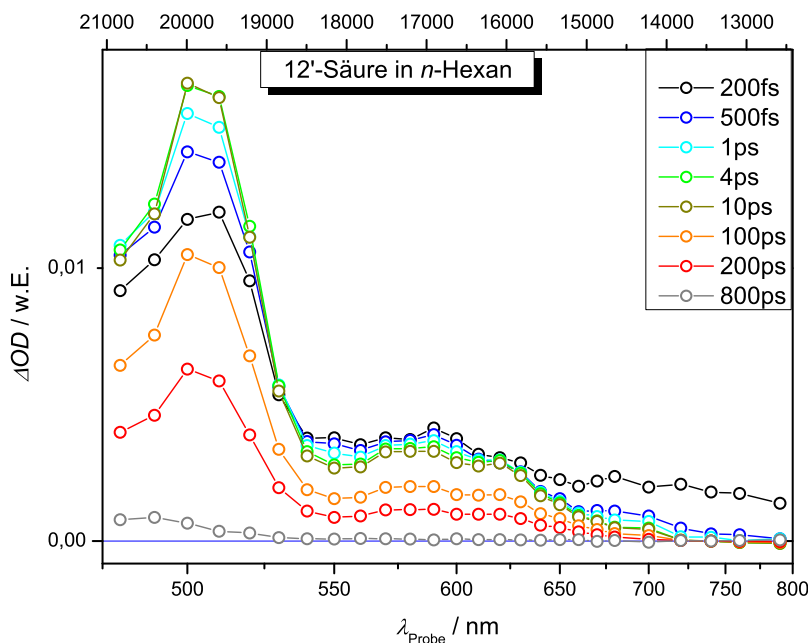


Abbildung 4.13: Transiente Absorptionsspektren von 12'-Säure in *n*-Hexan nach Anregung durch einen 400 nm Pumpimpuls.

Das transiente Absorptionsspektrum von 12'-Säure in *n*-Hexan nach 0-1 Anregung in den S_2 -Zustand ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Da 12'-Säure im acyclisch konjugierten π -System eine Doppelbindung weniger als 10'-Säure besitzt, findet man dementsprechend eine Blauverschiebung der S_1 -Bande, welche für 12'-Säure um etwa 500 nm zentriert ist. Davon abgesehen sind die transienten Spektren beider Carotinoide durchaus vergleichbar: So zeigt das S_1 -Maximum innerhalb der ersten Pikosekunden einen biexponentiellen Anstieg (mit $\approx 0,4$ ps und $\approx 3,5$ ps), während an den S_1 -Flanken lediglich ein monoexponentieller Anstieg mit 0,4 ps vorliegt. Dies führt zu einer Verringerung der S_1 -Halbwertsbreite und deutet somit, wie bei 10'-Säure, auf eine Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand hin. Die ICT-Bande um 590 nm scheint aus mindestens zwei Banden zu bestehen wovon eine um 580 nm und die andere um 620 nm zentriert ist. Beide Banden zeigen einen Anstieg von 200 fs, jedoch wurden bei der um 580 nm zentrierten Bande ausschließlich Abklingkinetiken beobachtet (Teil **B** von Abbildung 4.14), während die Transienten bei 620 nm und 630 nm nach einem schnellen Abklingen im Zeitbereich von 0,2-0,4 ps einen Anstieg mit einer Zeitkonstante von 0,5 ps zeigen.

Die ultrakurzlebige Absorption des S_2 -Zustands wird ab etwa 620 nm beobachtet, was auf eine Blauverschiebung des $S_2 \rightarrow S_N$ -Spektrums von 12'-Säure zu dem von 10'-Säure hindeutet. Weiterhin wird im langwelligen Teil des gemessenen Spektrums ab 760 nm eine sehr schwache stimulierte Emission beobachtet (Teil **C** von Abbildung 4.14). Durch die Anpassung an die Transienten (Funktion siehe Abschnitt 2.8) wurden vier Gruppen von Zeitkonstanten ermittelt: Die Zeitkonstante $\tau_4 \approx 175$ ps ist, mit Ausnahme des Bereichs von 700-740 nm in jeder Transiente enthalten und dominiert das Amplitudenspektrum bis etwa 600 nm. Die Zeitkonstante $\tau_2 = 0,3 - 0,7$ ps hat im Bereich bis 600 nm Signalanteile bis 25 % und liegt, analog zur Situation bei 10'-Säure, im Bereich der S_1 -Bande als Anstieg und bei den um 550 nm und 580 nm zentrierten Banden als Abfall vor und könnte somit das Resultat der S_1 -ICT Gleichgewichtseinstellung sein. Oberhalb von 650 nm sind ebenfalls signifikante Signalanteile von τ_2 als Abklingkinetik vorhanden, welche möglicherweise von einer Absorption aus dem ICT-Zustand stammen. Die Zeitkonstante $\tau_1 \approx \sigma$ tritt oberhalb von 600 nm aufgrund der transienten $S_2 \rightarrow S_N$ -Absorption auf. Die Bedeutung der Zeitkonstante τ_3 ist unklar. Im Bereich des S_1 -Maximums beschreibt $\tau_3 \approx 3,5$ ps einen Anstieg und könnte somit aus der Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand resultieren. Im Gegensatz zur Situation bei 10'-Säure, wird eine Zeitkonstante τ_3 bei 12'-Säure auch im S_1 /ICT-Bandenüberlapp um 550 nm ($\tau_3 = 7 - 15$ ps) sowie im Maximum der um 580 nm zentrierten Bande ($\tau_3 = 4 - 22$ ps) beobachtet. Ähnliche Beobachtungen wurden auch im Falle von Peridinin in *n*-Hexan gemacht ($\tau_3(S_1) = 1,4$ ps und $\tau_3(ICT) = 8$ ps).⁴ Eine Erklärung für die offensichtliche spektrale Abhängigkeit von τ_3 wird jedoch auch dort nicht gegeben.

Eine globale Anpassung liefert Zeitkonstanten von $\tau_1 = 0,06$ ps, $\tau_2 = 0,4$ ps, $\tau_3 = 3,8$ ps und $\tau_4 = 179$ ps. Das zugehörige Amplitudenspektrum ist in Abbildung 4.17 gezeigt.

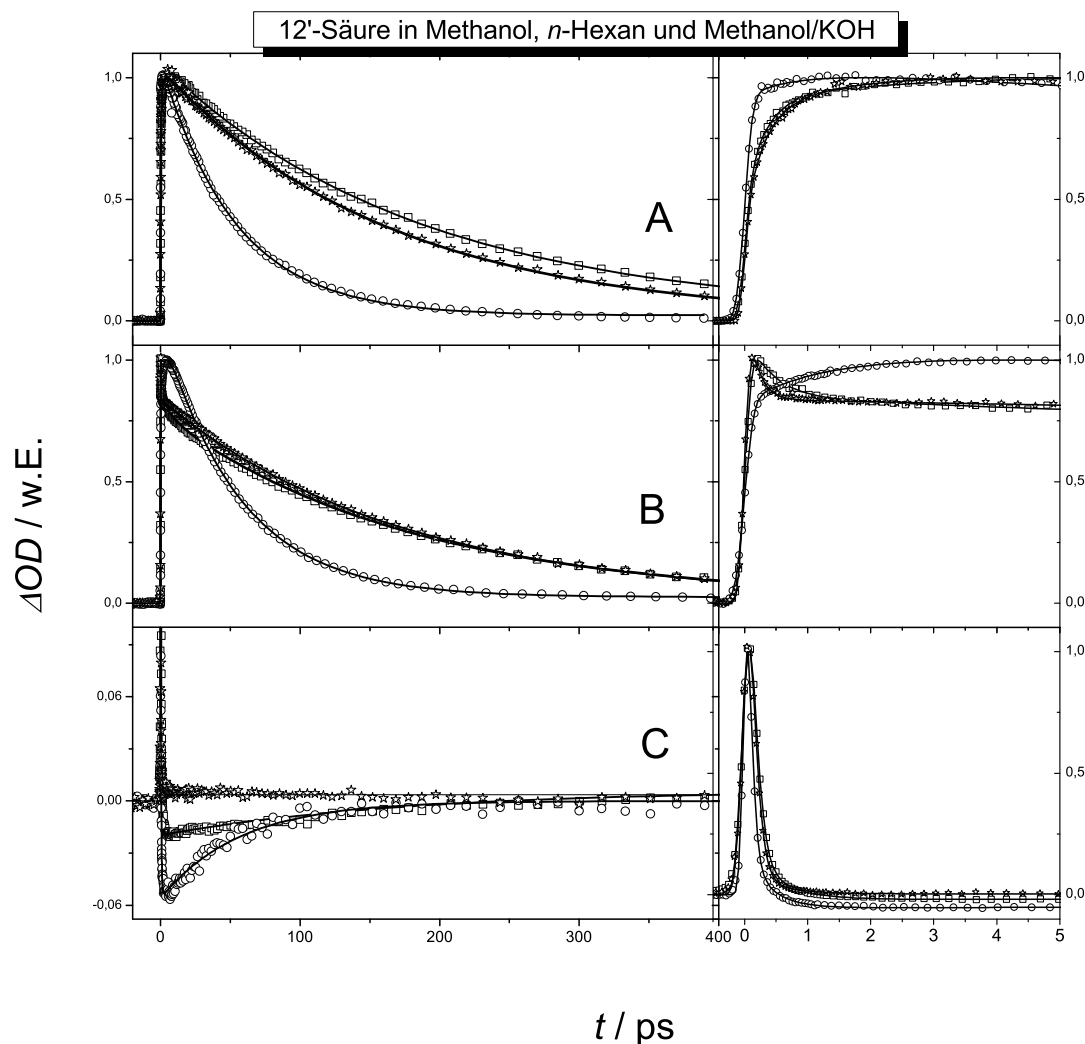


Abbildung 4.14: Transiente Absorptionszeitprofile von 12'-Säure in *n*-Hexan (\square), Methanol (\circ) und Methanol/ 10 eq. KOH (\star). **A**: Transienten aus dem Bereich der S_1 -Bande (500, 520 und 480 nm), **B**: aus dem Bereich der ICT-Bande (600, 610 und 610 nm), **C**: aus dem Bereich der $S_2 \rightarrow S_N$ - bzw. $S_1/ICT \rightarrow S_0$ -Bande (760, 740 und 760 nm). Im jeweils rechten Teil der Abbildungen ist der Zeitbereich bis 5 ps dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Anpassung mittels der in Abschnitt 2.8 beschriebenen Summe aus Exponenten.

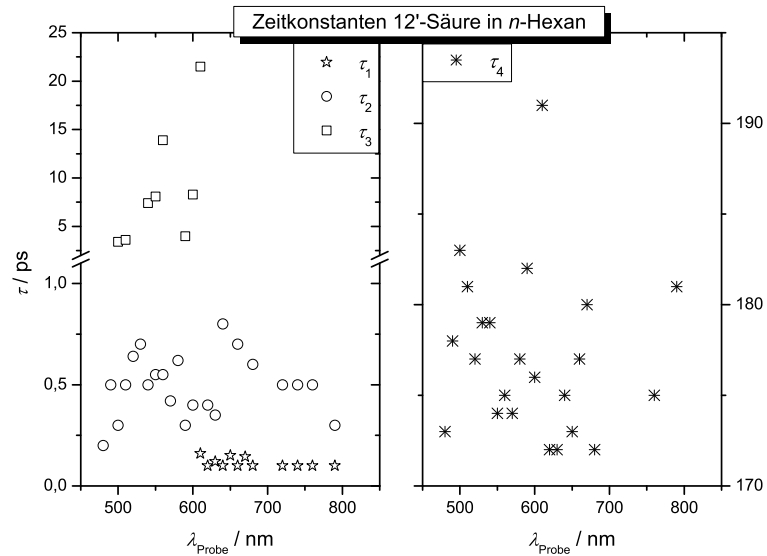


Abbildung 4.15: Zeitkonstantenspektren von 12'-Säure in *n*-Hexan. ☆: τ_1 , ○: τ_2 , □: τ_3 , *: τ_4

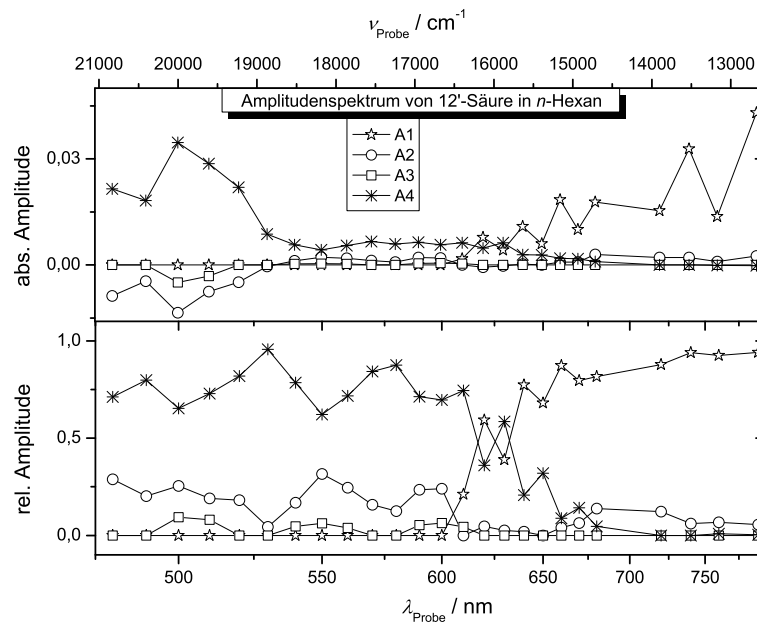


Abbildung 4.16: Absolute und relative Amplitudenspektren von 12'-Säure in *n*-Hexan. ☆: A_1 ($\tau_1 \approx 0,1$ ps), ○: A_2 ($\tau_2 \approx 0,3 - 0,7$ ps), □: A_3 ($\tau_3 \approx 3 - 22$ ps), *: A_4 ($\tau_4 \approx 170 - 185$ ps).

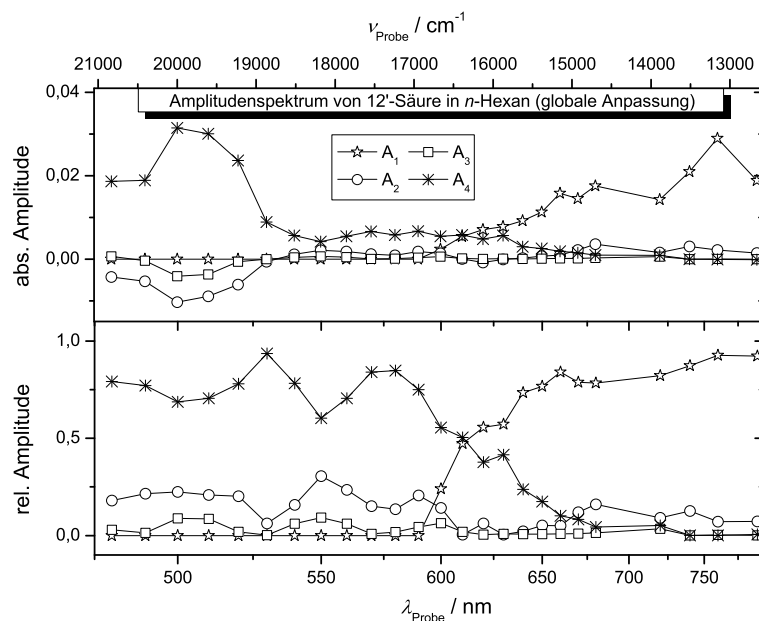


Abbildung 4.17: Durch globale Anpassung an die Transienten erhaltenes Amplitudenspektrum von 12'-Säure in *n*-Hexan. ☆: A_1 ($\tau_1 = 0,1$ ps), ○: A_2 ($\tau_2 = 0,6$ ps), □: A_3 ($\tau_3 = 4,8$ ps), *: A_4 ($\tau_4 = 179$ ps).

4.3.2 12'-Säure in Methanol

Das transiente Absorptionsspektrum von 12'-Säure in Methanol ist in Abbildung 4.18 gezeigt. Die S_1 -Bande ist gegenüber dem Lösungsmittel *n*-Hexan blauverschoben und hat eine wesentlich geringere Intensität. Die auffälligsten Unterschiede zwischen den transienten Spektren von 12'-Säure in *n*-Hexan und Methanol werden jedoch im unterschiedlichen Anstiegs- und Abklingverhalten während der ersten 10 ps beobachtet. So wächst in Methanol die S_1 -Bande wesentlich schneller zum Maximalwert an als in *n*-Hexan. Dies wird auch bei Betrachtung des unterschiedlichen Anstiegsverhaltens der Transienten aus dem S_1 -Maximum in Teil **A** von Abbildung 4.14 deutlich. Die Ausbildung der ICT-Bande erfolgt in Methanol dagegen nicht instantan sondern auf einer Zeitskala von etwa 4 ps (siehe auch Teil **B** von Abbildung 4.14). Überraschenderweise wird bei S_1 - und ICT-Bande eine, im Vergleich zum Spektrum von 10'-Säure in Methanol, weniger starke Überlappung beobachtet.

Bei der Anpassung an das transienten Spektrum im Zeitbereich bis 400 ps wurden erneut vier Zeitkonstanten ermittelt: Die Zeitkonstante τ_4 liegt im Bereich der S_1 -Bande bei 60 ps und im Bereich der ICT-Bande bei etwa 53 ps und dominiert das Amplitudenspektrum bis 630 nm. Hierbei ist τ_4 etwa 3-4 mal kleiner als in *n*-Hexan. Gemäß des Energielückengesetzes deutet dies darauf hin, dass der ICT-Zustand bei 12'-Säure

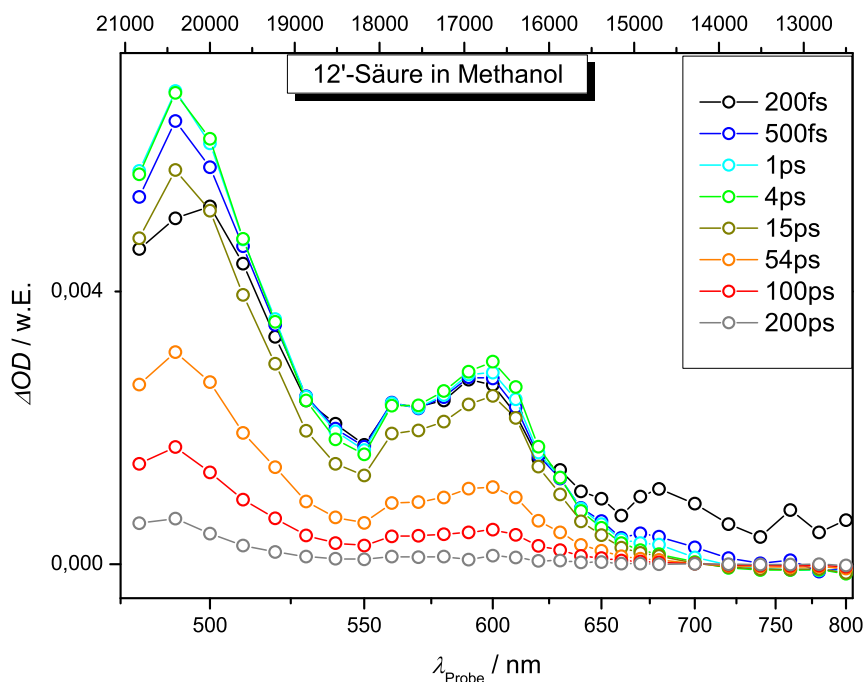


Abbildung 4.18: Transiente Absorptionsspektren von 12'-Säure in Methanol nach Anregung durch einen 400 nm Pumpuls.

in Methanol stärker gegenüber dem S_1 -Zustand stabilisiert ist als der ICT-Zustand bei 10'-Säure in dem selben Lösungsmittel. Diese Zunahme der Lösungsmittelabhängigkeit mit Verkürzung der Konjugationslänge führt zu einem, im Vergleich zur 10'-Säure, höheren Dipolmoment bzw. einem höheren Ladungstransfercharakter in den angeregten Zuständen, welcher eine stärkere Ausrichtung der Lösungsmitteldipole hervorruft und damit eine deutlichere Lösungsmittelrelaxation. Eine zugehörige Blauverschiebung der ICT-Bande um 600 nm wird allerdings nicht beobachtet und ist auch bei Anregung an der roten $S_0 \rightarrow S_2$ -Flanke (480 nm) nur sehr schwach vorhanden.⁷⁵ Im Bereich ab 740 nm beschreibt τ_4 dann die stimulierte Emission aus dem ICT-Zustand.

Eine Zeitkonstante $\tau_2 = 0,5$ ps wird im Bereich des S_1 -Maximums (480-500 nm) als Anstieg, im S_1 /ICT-Bandenüberlapp (540 und 550 nm) als Abfall sowie im Bereich der transienten $S_2 \rightarrow S_N$ -Absorption ab 640 nm beobachtet. Die Zeitkonstante $\tau_3 = 1 - 3$ ps tritt im Spektralbereich von 510-630 nm als Anstieg auf. Im Gegensatz zur Situation bei 10'-Säure wo im S_1 -Maximum ein biexponentieller Anstieg mit $\tau_2 \approx 0,4$ ps und $\tau_3 \approx 3$ ps und im ICT-Maximum ein Abklingen mit τ_2 und ein Anstieg mit τ_3 beobachtet wurde, findet man bei 12'-Säure im S_1 -Maximum lediglich einen monoexponentiellen Anstieg mit τ_2 und im ICT-Maximum einen monoexponentiellen Anstieg mit τ_3 . Das Fehlen eines Ausbleichens mit τ_2 im Bereich der ICT-Bande, steht zunächst im Gegensatz zu einem Modell, wonach der S_2 -Zustand hauptsächlich in den ICT-Zustand übergeht und

dieser dann Population an den S_1 -Zustand mit τ_2 verliert. In diesem Fall würde man kein nachgeschaltetes Rückbefüllen aus dem S_1 mit τ_3 erwarten. Möglicherweise führt die im Vergleich zur 10'-Säure verringerte Energielücke zwischen S_2 - und S_1 -Zustand dazu, dass die innere Konversion in den S_1 -Zustand gegenüber dem Übergang in den ICT-Zustand bevorzugt wird. Aus dem selben Grund haben S_1 - und ICT-Zustand kurze Zeit nach Anregung ähnliche Energien als bei 10'-Säure. Somit benötigt die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels weniger Zeit bis der ICT-Zustand energetisch unterhalb des S_1 -Zustands liegt. Somit überlappen der $S_1 \rightarrow$ ICT-Bevölkerungsprozess (welcher durch τ_3 beschrieben wird) und der $S_1 \leftarrow$ ICT-Entvölkerungsprozess (τ_2) bei der dynamischen S_1 /ICT-Gleichgewichtseinstellung zeitlich stärker, so dass in der ICT-Bande kein Abklingen mit τ_2 beobachtet wird.

Eine globale Anpassung an das zeitaufgelöste Spektrum mit vier Zeitkonstanten lieferte: $\tau_1 = 0,07$ ps, $\tau_2 = 0,3$ ps, $\tau_3 = 1,7$ ps und $\tau_4 = 52$ ps. Beim zugehörigen Amplitudenspektrum aus Abbildung 4.21 findet man die Komponente τ_2 im Gegensatz zur Einzel- λ -Anpassung im Bereich der S_1 -Bande als Anstieg und im Bereich der ICT-Bande als Abfall enthalten. Daher läßt sich auch bei 12'-Säure in Methanol eine schnelle $S_1 \rightleftharpoons$ ICT-Gleichgewichtseinstellung kurze Zeit nach Anregung nicht ausschließen.

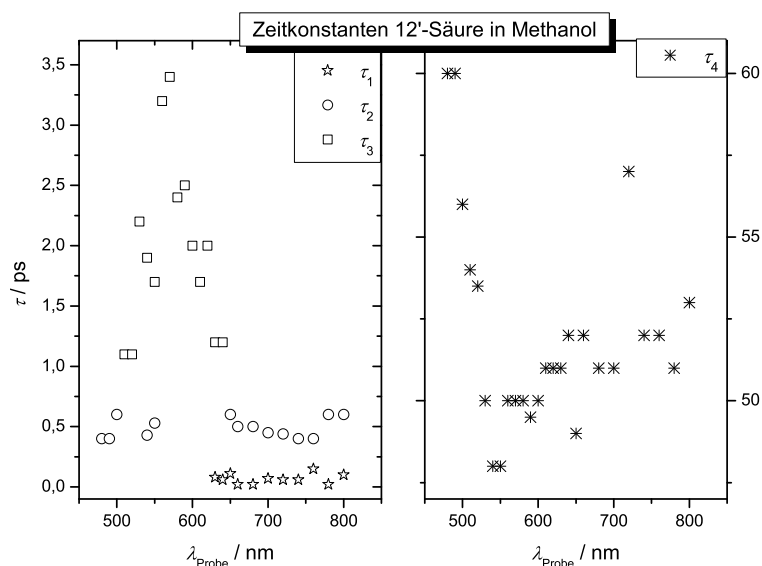


Abbildung 4.19: Zeitkonstantenspektren von 12'-Säure in Methanol. \star : τ_1 , \circ : τ_2 , \square : τ_3 , \ast : τ_4

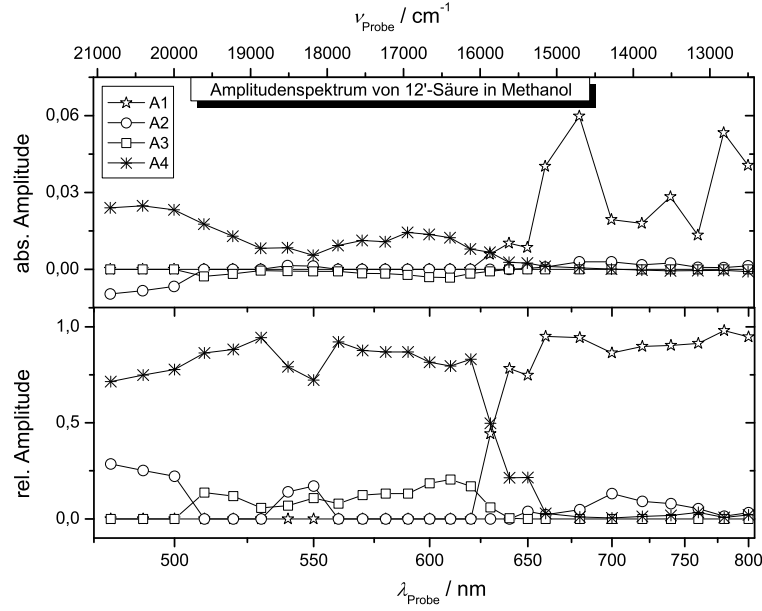


Abbildung 4.20: Absolute und relative Amplitudenspektren von 12'-Säure in Methanol. \star : A_1 ($\tau_1 \approx 0,1$ ps), \circ : A_2 ($\tau_2 = 0,4 - 0,6$ ps), \square : A_3 ($\tau_3 = 1 - 3,5$ ps), $*$: A_4 ($\tau_4 = 48 - 60$ ps).

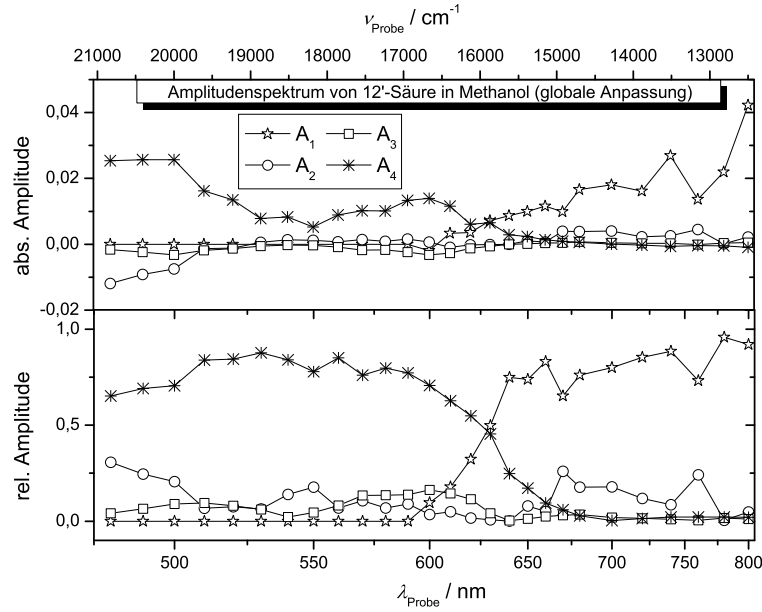


Abbildung 4.21: Durch globale Anpassung an die Transienten erhaltenes Amplitudenspektrum von 12'-Säure in Methanol. \star : A_1 ($\tau_1 = 0,1$ ps), \circ : A_2 ($\tau_2 = 0,3$ ps), \square : A_3 ($\tau_3 = 1,7$ ps), $*$: A_4 ($\tau_4 = 52,4$ ps).

4.3.3 12'-Säure in Methanol/ KOH

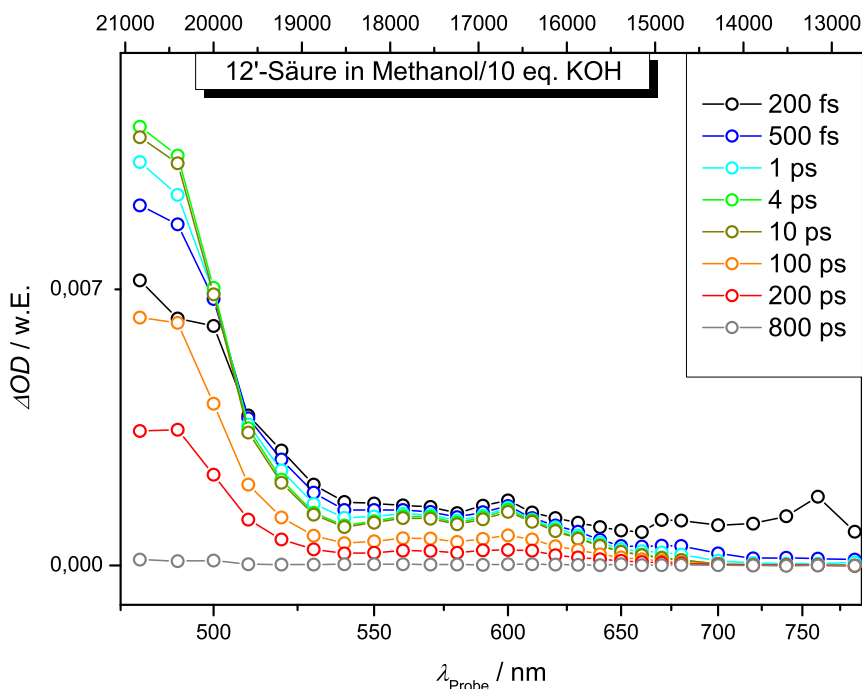


Abbildung 4.22: Transiente Absorptionsspektren von 12'-Säure in Methanol/ 10 eq. KOH nach Anregung durch einen 400 nm Pumppuls.

Durch Auflösen von 12'-Säure in Methanol, welches einen Überschuss an KOH (10 eq.) enthält, entsteht das 12'-Carotinat. Das transiente Absorptionsspektrum des 12'-Carotinats aus Abbildung 4.22 zeigt für die $S_1 \rightarrow S_N$ -Bande eine starke Blauverschiebung gegenüber den Spektren der Säure in Methanol und in *n*-Hexan. Die Intensität der ICT-Bande ist wesentlich geringer als bei 12'-Säure in Methanol und das S_1 /ICT-Intensitätsverhältniss ist eher mit dem von 12'-Säure in *n*-Hexan vergleichbar. Wie der Verlauf der Transienten aus dem S_1 -Maximum und dem ICT-Maximum (Teil **A** und **B** von Abbildung 4.14) zeigt, liegen auch nahezu identische Abklingkinetiken vor. Allerdings wurde beim 12'-Carotinat im Gegensatz zur 12'-Säure in *n*-Hexan keine stimulierte Emission beobachtet. Weiterhin ist die Zeitkonstante $\tau_4 \approx 165$ ps (siehe Abbildung 4.23) etwas kürzer und im Bereich der ICT-Bande wird keine Zeitkonstante τ_3 beobachtet. Darüberhinaus tritt wiederum die Zeitkonstante $\tau_2 = 0,3 - 0,7$ ps auf, welche Signalanteile bis 50 % hat und im Bereich bis 520 nm einen Signalanstieg und oberhalb davon einen Signalabfall beschreibt. Eine globale Anpassung an das zeitaufgelöste Spektrum mit vier Zeitkonstanten lieferte: $\tau_1 = 0,05$ ps, $\tau_2 = 0,5$ ps, $\tau_3 = 3,3$ ps und $\tau_4 = 168$ ps.

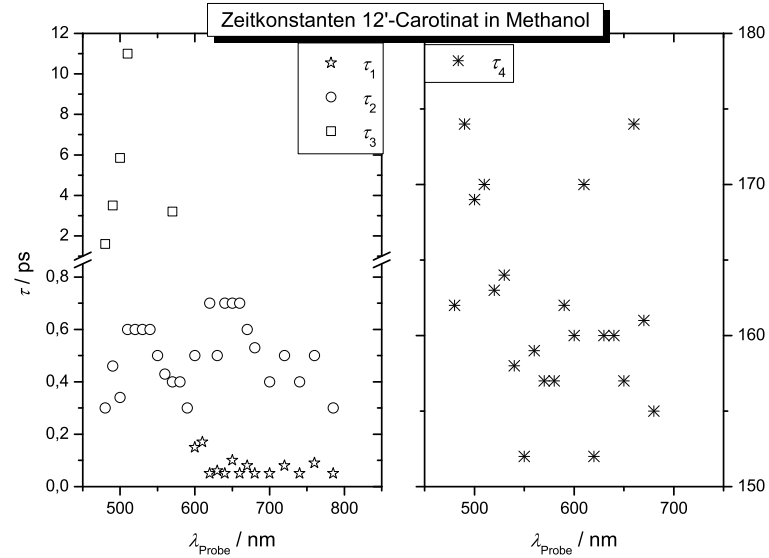


Abbildung 4.23: Zeitkonstantenspektren von 12'-Säure in Methanol/KOH. \star : τ_1 , \circ : τ_2 , \square : τ_3 , $*$: τ_4

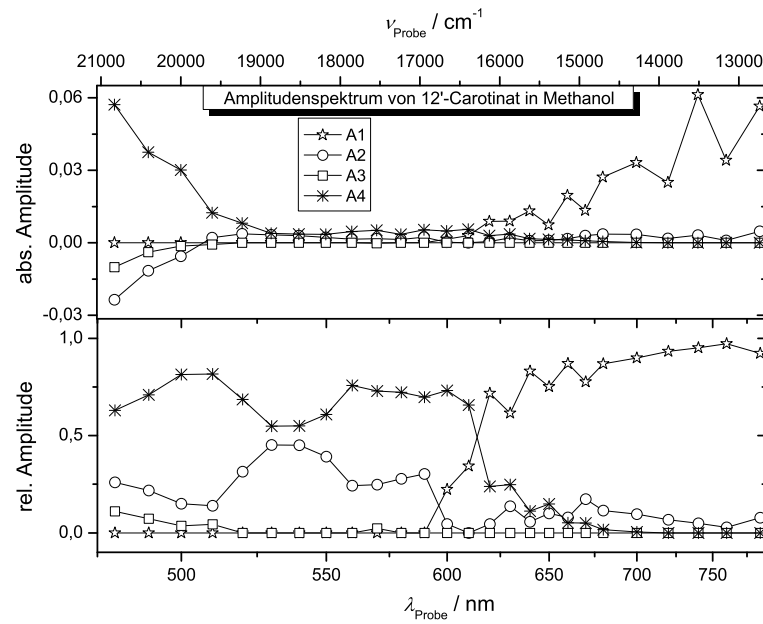


Abbildung 4.24: Absolute und relative Amplitudenspektren von 12'-Säure in Methanol/10 eq. KOH. \star : A_1 ($\tau_1 \approx 0,1$ ps), \circ : A_2 ($\tau_2 = 0,3 - 0,7$ ps), \square : A_3 ($\tau_3 = 2 - 12$ ps), $*$: A_4 ($\tau_4 = 150 - 175$ ps).

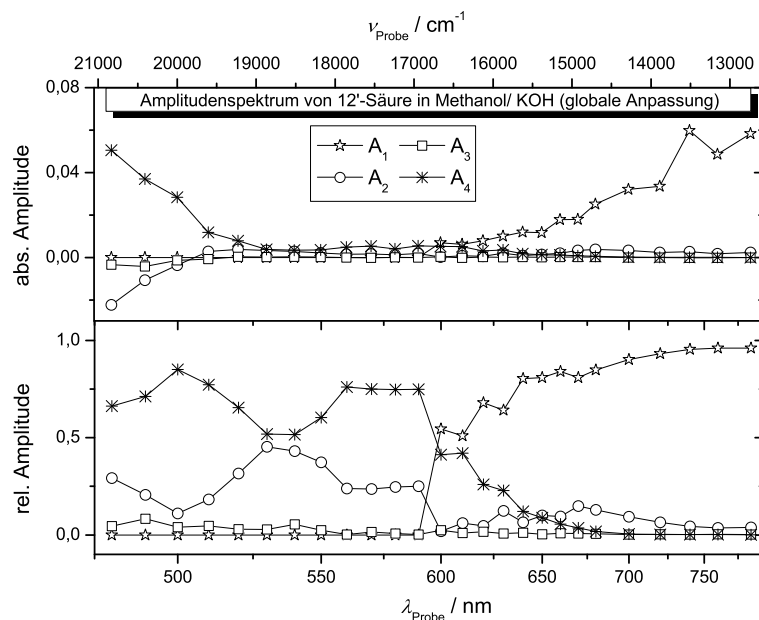


Abbildung 4.25: Durch globale Anpassung an die Transienten erhaltenes Amplitudenspektrum von 12'-Säure in Methanol/10 eq. KOH. \star : A_1 ($\tau_1 = 0,05$ ps), \circ : A_2 ($\tau_2 = 0,5$ ps), \square : A_3 ($\tau_3 = 3,3$ ps), $*$: A_4 ($\tau_4 = 168$ ps).

Da der Elektronenüberschuss an der COO^- -Gruppe den CT-Charakter der 12'-Spezies offensichtlich stark erniedrigt, ist es interessant zu erfahren, wie empfindlich die Dynamik des angeregten 12'-Säuremoleküls auf eine pH-Wert Änderung reagiert. Zu diesem Zweck wurden der 10^{-4} molaren 12'-Säure Lösung verschiedene Äquivalente an KOH zugesetzt und anschließend die zeitaufgelösten Signale bei einer Probewellenlänge von 630 nm aufgenommen. Die aus den einzelnen Transienten ermittelten Zeitkonstanten τ_4 bzw. $\tau_{2,3}$ sind in Abbildung 4.26 gegen den Logarithmus der Konzentration an KOH aufgetragen. Hierbei zeigt sich im Bereich von 0,5-0,7 eq. eine abrupte Änderung der Kinetik, bei welcher sich der τ_4 -Wert von 45 ps auf 133 ps erhöht. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit in der S_1 -Bande ($\lambda_{\text{Probe}} = 490$ nm) gemacht.

Nimmt man an, dass der Verlauf τ_4 den Dissoziationsgrad der Säure in Methanol wieder spiegelt, so könnte in diesem Konzentrationsbereich der Pufferbereich des 12'-Säure/12'-Säureanion Systems liegen. Interessant ist auch das Fehlen von τ_3 oberhalb des Pufferbereichs, welches anscheinend typisch für das Säureanion und dessen fehlende Lösungsmittelrelaxation ist. Eine sigmodiale Anpassung an den Verlauf von τ_4 und $\tau_{2,3}$ liefert in beiden Fällen einen pK_B -Wert von 4,2.

Weiterhin wird beobachtet, dass die Zeitkonstante τ_4 unterhalb des Pufferbereichs zunächst leicht absinkt, während τ_3 leicht ansteigt. Hierbei ist es möglich, dass diese Abhängigkeit durch die Wechselwirkung mit dem bei der Neutralisationsreaktion gebil-

deten Wasser entsteht. Hierbei würde zunächst die erhöhte lokale Polarität die Kinetik beschleunigen, während bei höheren KOH-Konzentration die Säure-Base Wechselwirkungen überwiegen. Möglich ist auch eine Interaktion mit dem Kation, was durch transiente Messungen der einzelnen Titrationspunkte mit verschiedenen Alkalimetallhydroxiden genauer untersucht werden könnte.

Lebensdauer	0 eq.	0,01 eq.	0,1 eq.	0,5 eq.	0,7 eq.	0,9 eq.	1,1 eq.	3 eq.	10 eq.
$\tau_1 (< \sigma)$	0,08	0,08	0,02	0,05	0,1	0,06	0,06	0,08	0,06
$\tau_{2,3}$	1,2	1,6	1,8	1,7	0,9	0,4	0,55	0,6	0,5
τ_4	51	48	45	45	133	148	153	163	161

Tabelle 4.1: Abhängigkeit der Zeitkonstanten (in ps) einer 10^{-4} molaren 12'-Säure Lösung in Methanol von der Konzentration an Kaliumhydroxid. $\lambda_{\text{Pump}} = 400$ nm, $\lambda_{\text{Probe}} = 630$ nm.

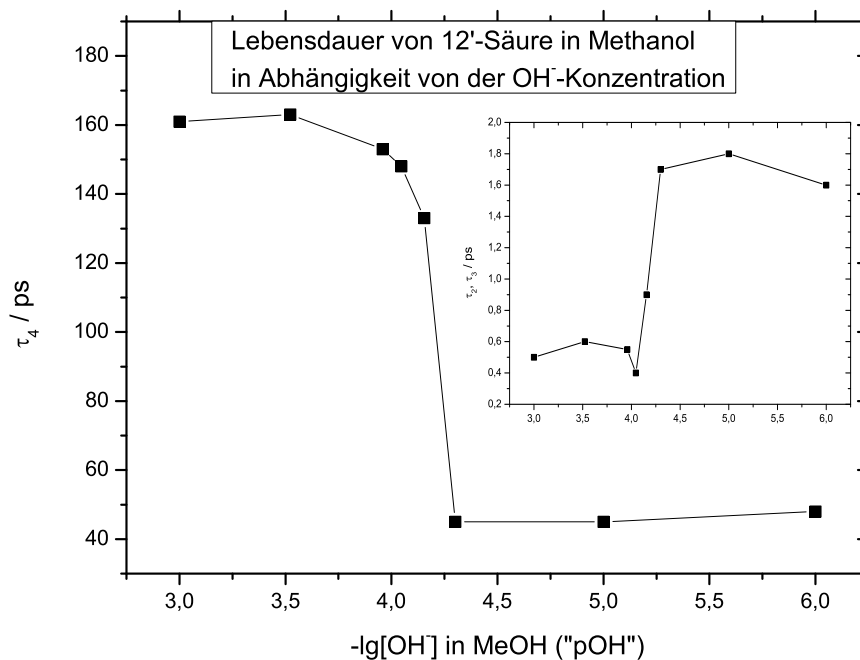


Abbildung 4.26: Auftragung von τ_4 und $\tau_{2,3}$ aus Tabelle 4.1 gegen den Logarithmus der OH^- -Konzentration.

4.4 14'- β -Apo-14'-Carotinsäure (14'-Säure)

4.4.1 14'-Säure in Hexan

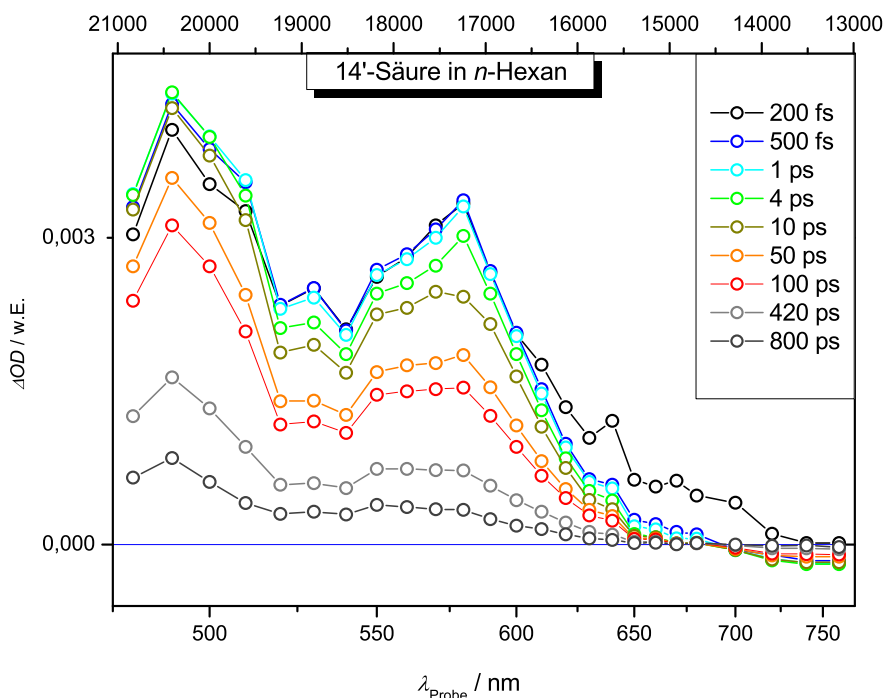


Abbildung 4.27: Transiente Absorptionsspektren von 14'-Säure in *n*-Hexan nach Anregung durch einen 400 nm Pumpuls.

14'-Säure besitzt fünf acyclisch konjugierte C=C-Doppelbindungen und ist die kürzeste der untersuchten Carotinsäuren. Das transiente Absorptionsspektrum in *n*-Hexan aus Abbildung 4.27 zeigt für die um 490 nm zentrierte S_1 -Bande, analog zu den S_1 -Spektren von 10'-Säure und 12'-Säure, einen Anstieg innerhalb der ersten Pikosekunden, während die um 570-580 nm zentrierte ICT-Bande instantan auftritt (für den Verlauf der Transienten siehe Teil **A** und **B** von Abbildung 4.28). Die S_1 /ICT-Bandenintensitäten sind zu Beginn fast gleich. Mit zunehmender zeitlicher Entwicklung nimmt die Intensität der ICT-Bande dann stärker ab als die der S_1 -Bande, bis schließlich, nach ca. 50 ps, ein S_1 /ICT-Intensitätsverhältnis von etwa 2:1 vorliegt. Interessanterweise wird eine dynamische Verbreiterung des ICT-Maximums zu höheren Energien beobachtet. So ist im Bereich von 550-580 nm bis etwa 4 ps ein recht scharfes Maximum bei 580 nm zu erkennen, welches anschließend an der blauen Flanke über den gesamten gemessenen Zeitbereich immer bereiter wird. Diese Blauverschiebung kann nicht auf eine dynamische Stabilisierung des ICT-Zustands durch das Lösungsmittel zurückgeführt werden,

da *n*-Hexan ausschließlich über elektronische Anteile der Polarisierbarkeit verfügt. Im langwelligen Teil des gemessenen Spektrums wurde eine stimulierte Emission beobachtet, was die verstärkte Beteiligung des ICT-Zustands an der Dynamik des angeregten 14'-Säuremoleküls untermauert. Die durch Anpassung an die Transienten mittels einer Summe von Exponenten erhaltenen Zeitkonstanten sind in Abbildung 4.29 gezeigt. Hierbei zeigt sich, dass die Kinetik von 14'-Säure komplexer als die der längerkettigen 12'- bzw. 10'-Säurespezies ist. Für das Abklingverhalten auf der langsamen ps-Skala wurde zwei Zeitkonstanten $\tau_a = 20 - 30$ ps und $\tau_b = 350 - 450$ ps erhalten, welche beide deutliche Anteile an der Kinetik haben (siehe Abbildung 4.30). Oberhalb von 610 nm wird das Spektrum von der Zeitkonstante $\tau_1 \leq \sigma$ dominiert. Weiterhin treten die Zeitkonstanten $\tau_2 = 0,3 - 1$ ps und $\tau_3 = 1 - 10$ ps auf, wobei τ_2 im Bereich der S_1 -Bande einen Anstieg und im Bereich der $S_2 \rightarrow S_N$ -Bande einen Abfall beschreibt. Im Bereich dazwischen (520-620 nm) ist τ_2 nicht in den Signalen enthalten und das Abklingverhalten in den ersten 10 ps wird durch τ_3 beschrieben.

Vergleicht man den schnellen Signalabfall von 10'-Säure, 12'-Säure und 14'-Säure in *n*-Hexan im Bereich der $S_2 \rightarrow S_N$ -Absorptionsbande (siehe Transienten C, bzw. die Zeitkonstantenspektren), so zeigt sich, dass dieser mit Verkürzung der Konjugation beschleunigt wird. Da sich die S_2/S_1 -Energieslücke beim Übergang von 10'-Säure zu 14'-Säure verringert, sollte die innere Konversion in den S_1 -Zustand beschleunigt werden. Dies spricht zunächst gegen den S_2 -Zustand als ICT-Vorläufermode, da dieser im Rahmen der experimentellen Zeitauflösung bei allen drei Carotinsäuren gleich schnell ausgebildet wird. Allerdings können die Auswirkungen der Konjugationslänge auf τ_1 aufgrund der kurzen Lebensdauer nur abgeschätzt werden (10'-Säure $\tau_1 \approx \sigma$, 12'-Säure: $\tau_1 \leq \sigma$ und 14'-Säure: $\tau_1 < \sigma$).

Die langsamste Zeitkonstante τ_4 nimmt mit Verkürzung der Konjugation um einen Faktor $\approx 2,4$ zu (73 ps, 179 ps, 420 ps), was durch die Erhöhung der S_1/S_0 -Energieslücke erklärt werden kann, welche den inneren Konversionsprozess verlangsamt. Allerdings deutet das biexponentielle Abklingen bei 14'-Säure (mit τ_{4a} und τ_{4b}) darauf hin, dass ein weiterer Zustand an der Dynamik beteiligt sein könnte. Hierbei verhalten sich die Intensitätsverhältnisse zwischen S_1 - und ICT-Maximum im Amplitudenspektrum von A_{4a} und A_{4b} gerade umgekehrt zueinander. Da die S_1 -Bande keine zeitliche Abnahme der Halbwertsbreite zeigt und die S_2/S_1 -Energieslücke sehr klein ist, kann man davon ausgehen, dass keine Schwingungsrelaxation im S_1 erfolgt. Dementsprechend verlaufen die Transienten der S_1 -Bande triexponentiell mit einem Anstieg im Bereich von $\tau_2 = 0,5$ ps und dem biexponentiellen Abfall bestehend aus τ_{4a} und τ_{4b} .

Eine globale Anpassung an das zeitaufgelöste Spektrum mit fünf Zeitkonstanten lieferte: $\tau_1 = 0,02$ ps $\ll \sigma$, $\tau_2 = 0,6$ ps, $\tau_3 = 7,6$ ps, $\tau_{4a} = 35$ ps und $\tau_{4b} = 423$ ps. Das zugehörige Amplitudenspektrum ist in Abbildung 4.31 gezeigt.

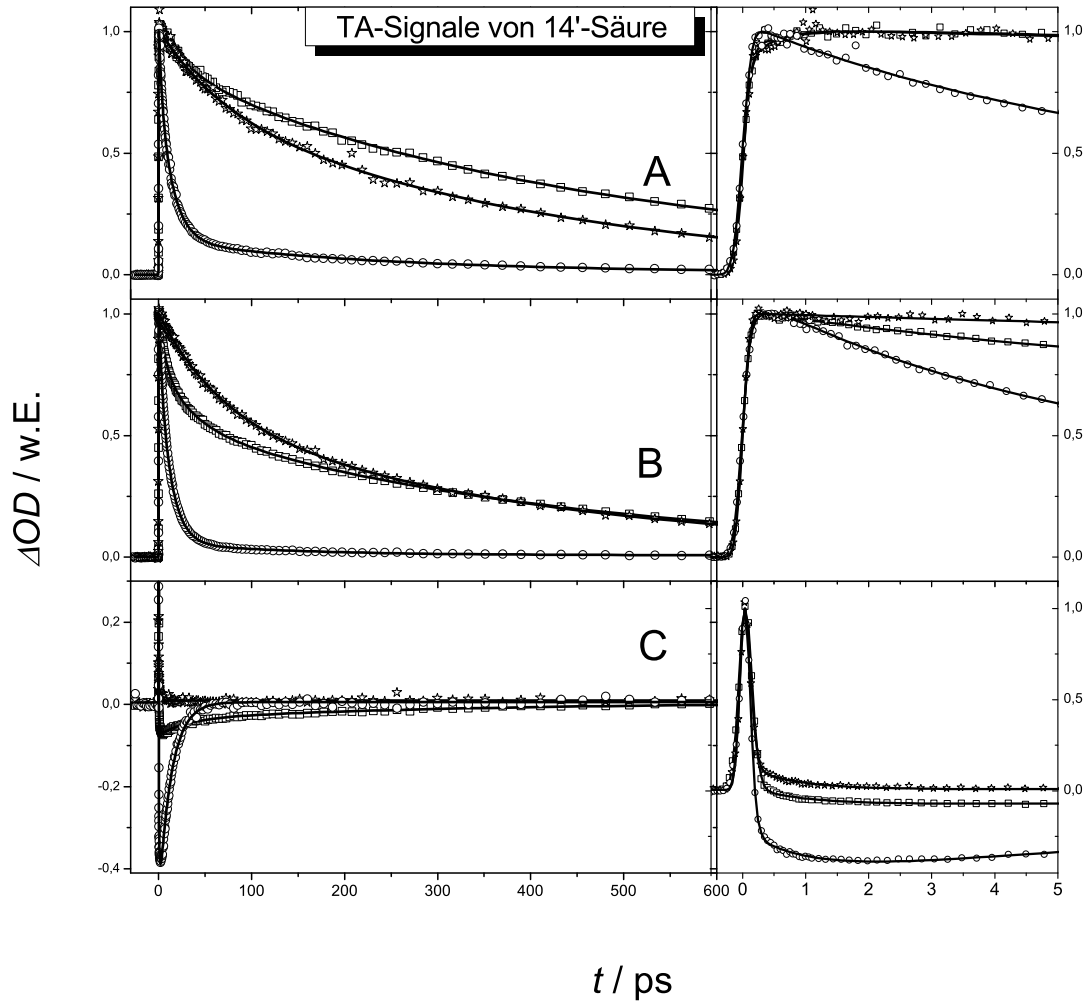


Abbildung 4.28: Transiente Absorptionszeitprofile von 14'-Säure in *n*-Hexan (□), Methanol (○) und Methanol/KOH (☆). **A**: Transienten aus dem Bereich der S_1 -Bande (490, 490 und 480 nm), **B**: aus dem Bereich der ICT-Bande (jew. 580 nm), **C**: aus dem Bereich der S_1 /ICT \rightarrow S_0 -Bande (jew. 700 nm). Im jeweils rechten Teil der Abbildungen ist der Zeitbereich bis 5 ps dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Anpassung mittels der in Abschnitt 2.8 beschriebenen Summe aus Exponenten.

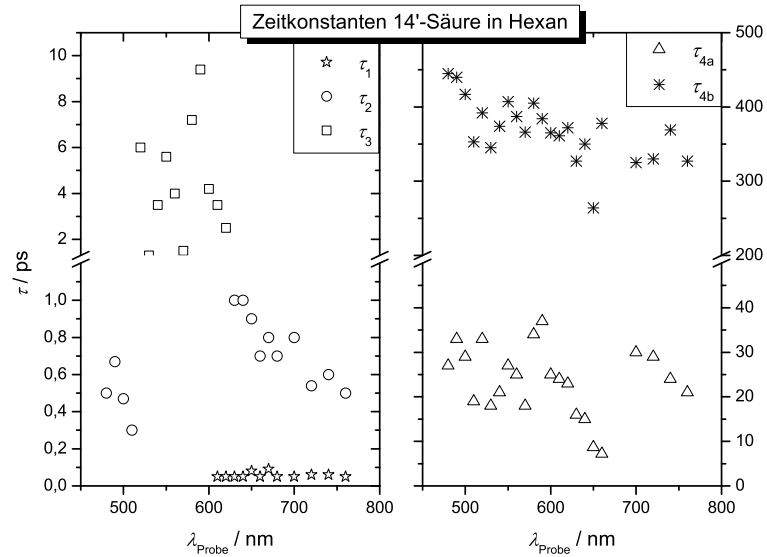


Abbildung 4.29: Zeitkonstantenspektren von 14'-Säure in *n*-Hexan. \star : τ_1 , \circ : τ_2 , \square : τ_3 , \triangle : τ_{4a} , $*$: τ_{4b} .

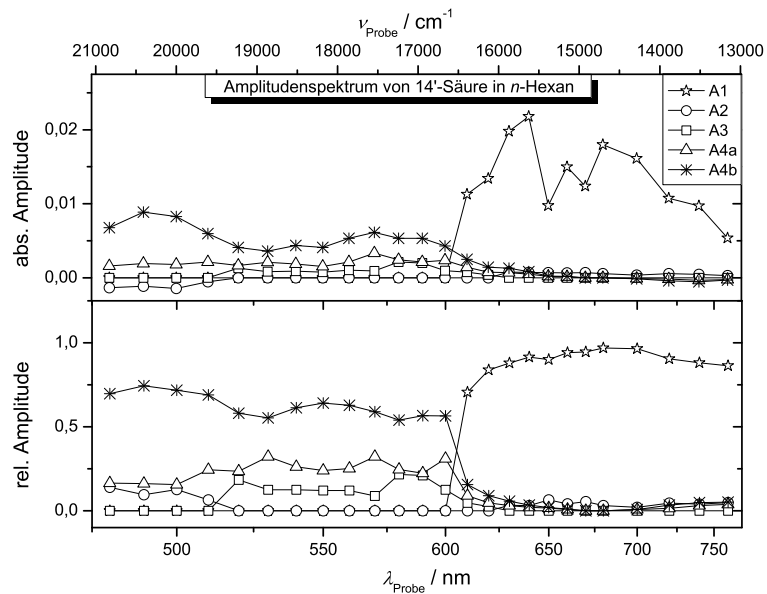


Abbildung 4.30: Absolute und relative Amplitudenspektren von 14'-Säure in *n*-Hexan. \star : A_1 ($\tau_1 < 0,1$ ps), \circ : A_2 ($\tau_2 = 0,3 - 1$ ps), \square : A_3 ($\tau_3 = 2 - 10$ ps), \triangle : A_{4a} ($\tau_{4a} = 10 - 35$ ps), $*$: A_{4b} ($\tau_{4b} = 300 - 450$ ps).

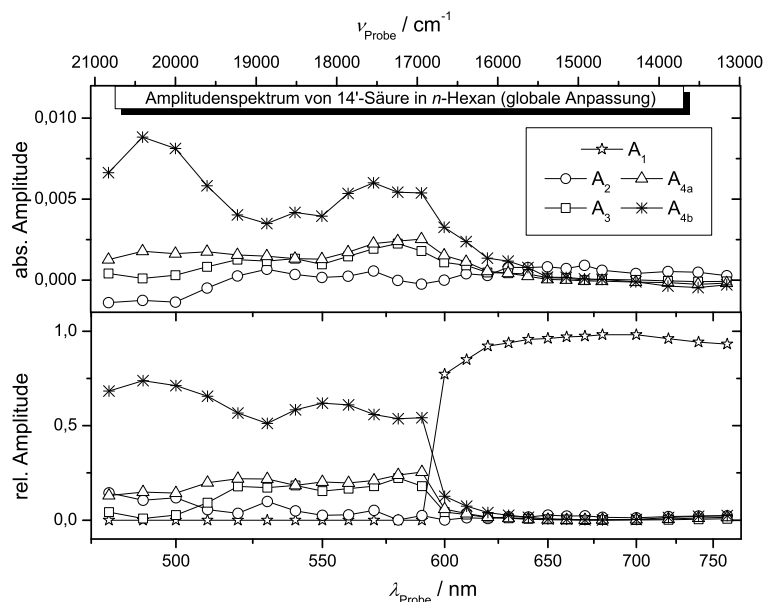


Abbildung 4.31: Durch globale Anpassung an die Transienten erhaltenes Amplitudenspektrum von 14'-Säure in *n*-Hexan. ☆: A_1 ($\tau_1 = 0,02 \text{ ps} \ll \sigma$), ○: A_2 ($\tau_2 = 0,6 \text{ ps}$), □: A_3 ($\tau_3 = 7,6 \text{ ps}$), △: A_{4a} ($\tau_{4a} = 35 \text{ ps}$), *: A_{4b} ($\tau_{4b} = 423 \text{ ps}$). Das Spektrum von A_1 ist bei den absoluten Amplitudenspektren aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

4.4.2 14'-Säure in Methanol

Die transienten Absorptionsspektren von 14'-Säure in Methanol bei verschiedenen Verzögerungszeiten sind in Abbildung 4.32 gezeigt. Hierbei sind die S_1 -Bande und die um 560-580 nm zentrierte ICT-Bande stark überlappt, wobei die Intensität des ICT-Maximums etwas höher als im Bereich der S_1 -Bande ist. Einen weiteren Hinweis auf die Beteiligung des ICT-Zustands an der Dynamik des angeregten 14'-Säuremoleküls in Methanol liefert das deutliche Vorhandensein der stimulierten Emission oberhalb von 650 nm. Hierbei ist der Übergang zwischen ICT-Absorption und ICT-Emission im Vergleich zu den länger-kettigen Carotinsäuren erwartungsgemäß blauverschoben. Der interessanteste Befund beim zeitaufgelösten Spektrum von 14'-Säure in Methanol ist die dynamische Blauverschiebung des ICT-Maximums innerhalb der ersten vier Piko-sekunden. Diese deutet darauf hin, dass der CT-Charakter des S_N -Zustands weniger stark als der des ICT-Zustands ausgeprägt ist. Um die Blauverschiebung quantitativ zu erfassen, wurde der Spektralbereich von 550-600 nm bei verschiedenen Verzögerungszeiten mittels einer Gaussfunktion angepasst und die so erhaltenen Absorptionsmaxima gegen die Zeit aufgetragen. Das Resultat ist in Abbildung 4.33 gezeigt. Hierbei wurde eine

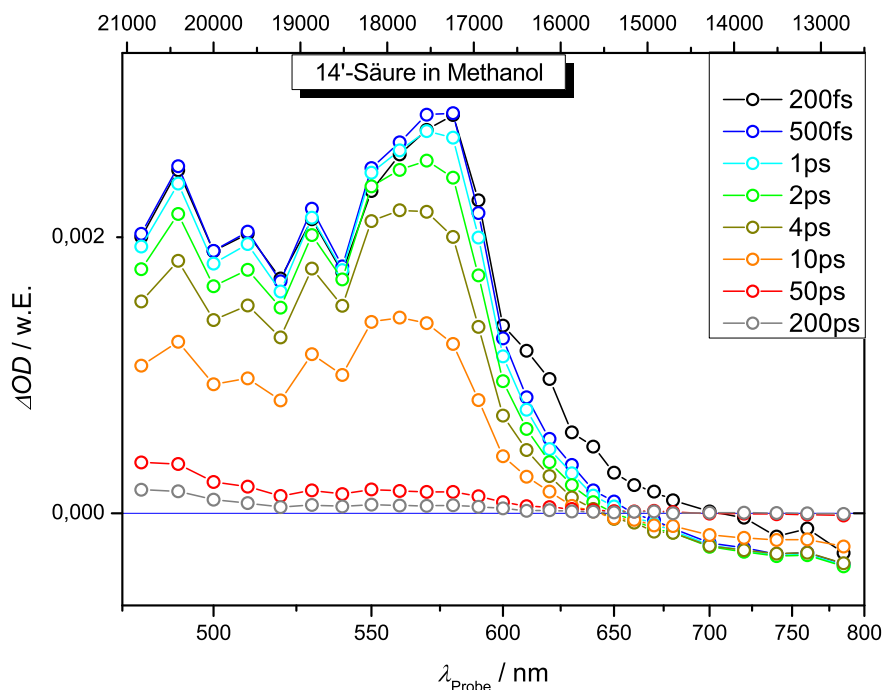


Abbildung 4.32: Transiente Absorptionsspektren von 14'-Säure in Methanol nach Anregung durch einen 400 nm Pumpuls.

biexponentielle Blauverschiebung von $\approx 17400 \text{ cm}^{-1}$ auf etwa 17600 cm^{-1} mit Zeitkonstanten von $\tau_a = 0,05 \text{ ps}$ ($\tau_a < \sigma$) und $\tau_b = 2,4 \text{ ps}$ beobachtet. Die Blauverschiebung der ICT-Bande ab etwa 500 fs kann monoexponentiell (mit $\tau_b = 2,4 \text{ ps}$) beschrieben werden. Die Zeitkonstante τ_b ist vergleichbar mit der Zeitkonstante τ_3 von 10'- und 12'-Säure in Methanol und könnte von dem Beitrag der Orientierungspolarisation zur Stabilisierung des ICT-Zustands stammen.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zu den zeitaufgelösten Spektren der anderen Carotinsäuren ist die zeitliche Entwicklung der Intensität von S_1 - und ICT-Bande. Während bei 10'- und 12'-Säure in beiden Lösungsmitteln sowie bei 14'-Säure in *n*-Hexan beide Banden ein unterschiedliches Anstiegsverhalten zeigen, wachsen bei 14'-Säure in Methanol beide Banden innerhalb von 500 fs auf ihren Maximalwert an.

Ein noch schnelleres Anstiegsverhalten wird im Bereich der S_2 -Absorption oberhalb von 600 nm beobachtet. Für die Tatsache, dass das Spektrum von 14'-Säure in Methanol oberhalb von 720 nm nach 200 fs bereits eine stimulierte Emission, das Spektrum in *n*-Hexan (und auch das der anderen Carotinsäuren) aber bei jeder Probewellenlänge eine Absorption zeigt, gibt es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten:

1. Zum einen könnte die Entvölkerung des S_2 -Zustands in den ICT-Zustand in Methanol schneller als in *n*-Hexan verlaufen, so dass zu diesem Zeitpunkt bereits ge-

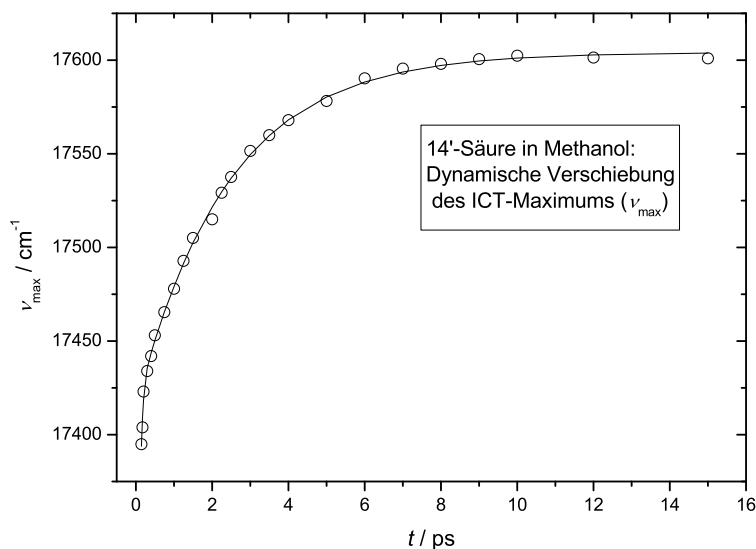


Abbildung 4.33: Dynamische Blauverschiebung des ICT-Maximums von 14'-Säure in Methanol. Durchgezogene Linie: Biexponentielle Anpassung mit $\tau_a = 0,05$ ps und $\tau_b = 2,4$ ps.

nügend Population im ICT-Zustand vorhanden ist um das Produkt $\mu_{S_2 \rightarrow S_N} \cdot [S_2]$ kleiner werden zu lassen als das Produkt $\mu_{ICT \rightarrow S_0} \cdot [ICT]$, was zu einer beobachteten Emission führt.

2. Das $ICT \rightarrow S_0$ -Übergangsdipolmoment ist im untersuchten Probewellenlängenbereich in Methanol größer als in *n*-Hexan, da das stimulierte Emissionsspektrum in *n*-Hexan entweder rotverschoben ist oder der optische Übergang in den Grundzustand weniger stark erlaubt ist als in Methanol
3. Das $S_2 \rightarrow S_N$ -Übergangsdipolmoment ist in *n*-Hexan größer als in Methanol
4. Eine Kombination aus den o. g. Effekten

Hierbei ist es schwierig eine der genannten Möglichkeiten auszuschließen, da die Entvölkerung des S_2 -Zustands noch nicht verstanden ist. So wurden eine Energielückenkontrollierte und auch eine Barrierenkontrollierte Entvölkerung vorgeschlagen. Gemäß den von Zigmantas *et al.* gemachten Feststellungen⁷¹ erniedrigt eine zum π -System konjugierte Carbonylgruppe die S_2 -Energie unabhängig vom Lösungsmittel. Dies wurde zur Erklärung der fehlenden Lösungsmittelabhängigkeit der stationären $S_0 \rightarrow S_2$ -Absorptionsmaxima von Peridinin und anderen Carbonylcarotinoiden herangezogen (siehe Einleitung). Andererseits zeigen die stationären Spektren der Carotinsäuren in Methanol eine Blauverschiebung gegenüber denen in *n*-Hexan. Hierbei ist es wahrscheinlich das die S_2 -Energie der Carotinsäuren in Methanol erhöht ist, was

einen Energielücken-kontrollierten Entvölkerungsprozess verlangsamen würde. Allerdings scheidet Möglichkeit 1 dadurch nicht aus, da die Entvölkerung des S_2 -Zustands auch Barrieren-kontrolliert verlaufen könnte.

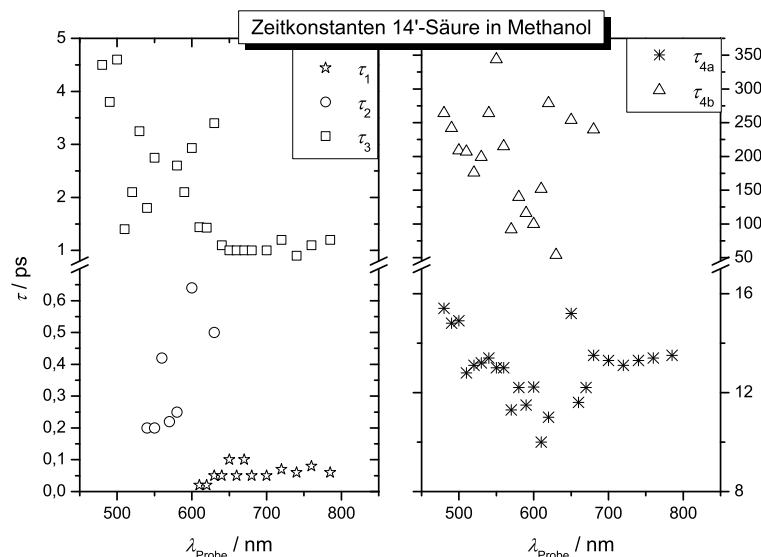


Abbildung 4.34: Zeitkonstantenspektren von 14'-Säure in Methanol. \star : τ_1 , \circ : τ_2 , \square : τ_3 , \ast : τ_{4a} , \triangle : τ_{4b} .

Die Anpassung an die Transienten mittels einer Summe von Exponenten ergab, dass die Kinetik von 14'-Säure auch in Methanol komplexer als die der länger-kettigen Carotinsäuren ist. Dementsprechend wurden, wie in *n*-Hexan, fünf verschiedene Gruppen von Zeitkonstanten erhalten. Betrachtet man zunächst die beiden langsamsten Zeitkonstanten $\tau_{4a} = 10 - 15$ ps und $\tau_{4b} = 100 - 300$ ps, welche beide im Mittel etwa halb so groß wie in *n*-Hexan sind. Hierbei ist τ_{4a} in Methanol stets die dominantere Zeitkonstante und die größten Anteile von τ_{4b} (bis 20 %, siehe Abbildung 4.35) sind im Bereich der S_1 -Bande zu finden, während τ_{4a} bis 600 nm Signalanteile oberhalb von 50 % hat. Der verminderte Anteil von τ_{4b} an der Kinetik in der ICT-Bande wird auch bei Betrachtung des Verlaufs der Transienten aus der S_1 - und der ICT-Bande (Teil **A** und **B** von Abbildung 4.28) deutlich. Im Bereich der stimulierten $ICT \rightarrow S_0$ -Emission wurde τ_{4b} nicht beobachtet.

Neben der hier nicht weiter diskutierten Zeitkonstante τ_1 treten noch die Zeitkonstanten $\tau_2 = 0,2 - 0,7$ ps und $\tau_3 = 1 - 5$ ps auf. Hierbei wurde τ_2 lediglich im Bereich der ICT-Bande (540-580 nm, als Anstieg) beobachtet und könnte einem schnellen Befüllen des ICT-Zustands durch den S_1 -Zustand zugeordnet werden. Die Zeitkonstante τ_3 streut bis etwa 600 nm zwischen 1,5 und 5 ps und liegt oberhalb davon recht konstant bei etwa 1 ps. Im Bereich von S_1 - und ICT-Bande liegt τ_3 damit in der Größenordnung der Zeitkonstante τ_b welche die Blauverschiebung des ICT-Maximums nach 500 fs charakterisiert.

Da die Absorptionsbande des ICT-Zustands zu diesem Zeitpunkt aber höchstwahrscheinlich mit der stimulierten ICT \rightarrow S₀-Emission überlappt ist und darüberhinaus das S_N-Dipolmoment nicht bekannt ist, spiegelt die Zeitkonstante τ_b dementsprechend nicht den realen Solvatationsprozess wieder. Da aber τ_3 im Bereich der S₁-Bande als Abfall, an der blauen ICT-Flanke als Anstieg und an der roten ICT-Flanke als Abfall vorliegt, kann τ_3 dennoch recht zweifelsfrei dem Resultat einer Lösungsmittelrelaxation zugeordnet werden. Die Ursache für die niedrigeren τ_3 -Werte im langwelligeren Teil des Spektrums ist unklar, jedoch geht die Verkürzung von τ_3 mit dem Verschwinden von τ_{4b} einher.

Eine globale Anpassung des gesamten gemessenen Spektrums wurde gemäß den oben gemachten Befunden mit fünf Zeitkonstanten durchgeführt. Hierbei liegt die schnellste Zeitkonstante $\tau_1 = 0,03$ ps weit unterhalb der Zeitauflösung des TA-Experiments. Die Zeitkonstante τ_2 liegt bei 0,3 ps. Weiterhin wurde $\tau_3 = 2,4$ ps und $\tau_{4a} = 13$ ps sowie $\tau_{4b} = 193$ ps gefunden. Das Amplitudenspektrum ist in Abbildung 4.36 gezeigt.

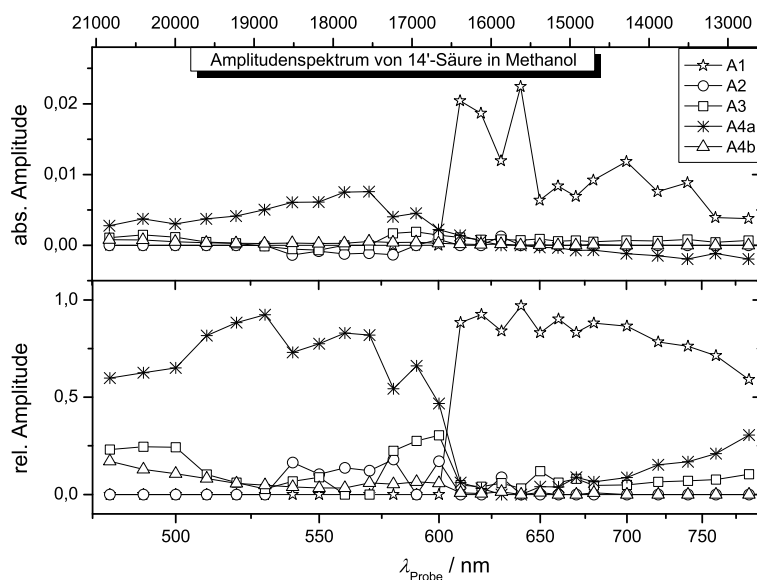


Abbildung 4.35: Amplitudenspektrum von 14'-Säure in Methanol. ☆: A_1 ($\tau_1 < 0,1$ ps), ○: A_2 ($\tau_2 = 0,2 - 0,6$ ps), □: A_3 ($\tau_3 = 1 - 5$ ps), *: A_{4a} ($\tau_{4a} = 10 - 15$ ps), △: A_{4b} ($\tau_{4b} = 100 - 300$ ps).

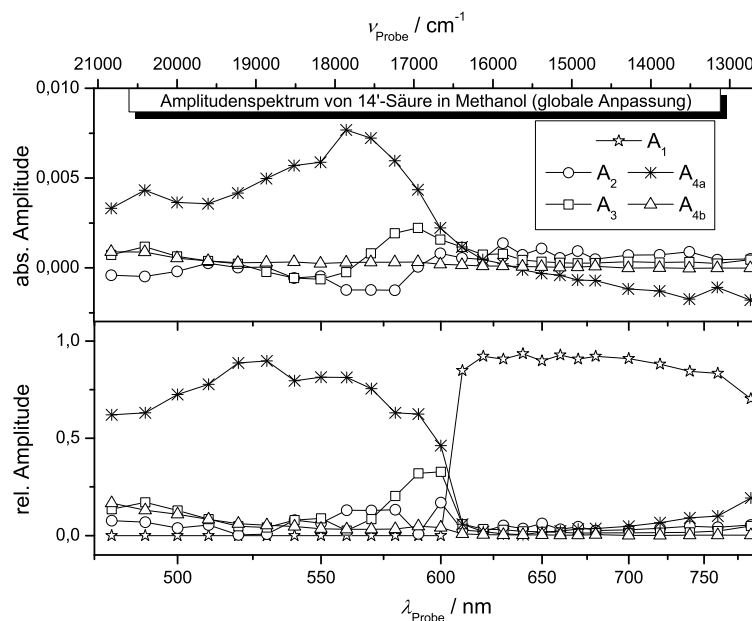


Abbildung 4.36: Durch globale Anpassung an die Transienten erhaltenes Amplitudenspektrum von 14'-Säure in Methanol. ☆: A_1 ($\tau_1 = 0,03$ ps), ○: A_2 ($\tau_2 = 0,3$ ps), □: A_3 ($\tau_3 = 2,4$ ps), *: A_{4a} ($\tau_{4a} = 13$ ps), △: A_{4b} ($\tau_{4b} = 193$ ps.) Das Spektrum von A_1 ist bei den absoluten Amplitudenspektren aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

4.4.3 14'-Säure in Methanol/ KOH

Auch für 14'-Säure wurde das entsprechende Carotinat in Methanol untersucht, wobei, in Analogie zur Vorgehensweise bei der Erzeugung des 12-Carotinats, etwa 10 eq. KOH in MeOH eingesetzt wurden. Das Transiente Absorptionsspektrum ist in Abbildung 4.37 gezeigt. Hierbei weist die ICT-Bande eine wesentlich geringere Intensität auf als in Methanol oder *n*-Hexan. Weiterhin ist die S_1 -Bande gegenüber den anderen Lösungsmitteln stark blauverschoben, so dass nur die rote Flanke erfasst werden konnte. Eine Dynamik der ICT-Bande wird nicht beobachtet. Weiterhin ist die stimulierte Emission aus dem CT-Zustand nur sehr schwach ausgeprägt und wird erst bei höheren Probewellenlängen ab 740 nm beobachtet. Dies sind deutliche Hinweise auf eine nahezu fehlende Ausbildung von Molekülen mit Ladungstransfercharakter beim angeregten 14'-Säureanion.

Die Anpassung an die Transienten lieferte vier Gruppen von Zeitkonstanten. Für den langsameren Signalabfall wurden wie bei 14'-Säure in Methanol und *n*-Hexan ein biexponentielles Verhalten gefunden, wobei die erhaltenen Zeitkonstanten $\tau_{4a} \approx 60$ ps und

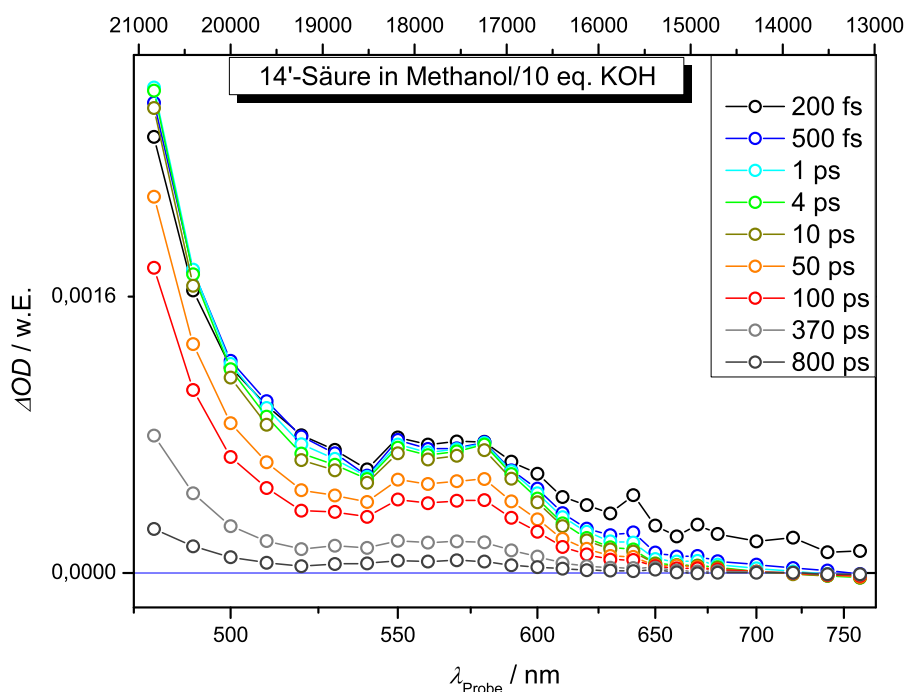


Abbildung 4.37: Transiente Absorptionsspektren von 14'-Säure in Methanol/ 10 eq. KOH nach Anregung durch einen 400 nm Pumpuls.

$\tau_{4b} = 350 - 450$ ps in etwa vergleichbar mit denen in *n*-Hexan sind. An der roten ICT-Flanke sind τ_{4a} und τ_{4b} etwas kürzer, haben jedoch aufgrund ihrer geringen Amplituden einen größeren Fehler. Im Bereich der sehr schwachen stimulierten Emission liegt τ_{4a} bei 120 ps und τ_{4b} wurde nicht beobachtet. Eine Zeitkonstante $\tau_1 < \sigma$ tritt bereits ab 580 nm auf. Die Zeitkonstante τ_2 liegt bei den Transienten bei 480 und 490 nm als Anstieg und in der ICT-Bande als Abfall vor und ist somit konsistent mit dem Bild einer Bevölkung des S_1 -Zustands durch den ICT-Zustand, welche im Rahmen der schnellen $S_1 \rightleftharpoons \text{ICT}$ -Gleichgewichtseinstellung kurze Zeit nach Anregung stattfindet und wie sie auch bei den 10'- und 12'-Säurespezies beobachtet wurde.

Ein sehr interessanter Befund ist das Fehlen der Zeitkonstante τ_3 . Dies untermauert die These, dass τ_3 aus der dynamischen Stabilisierung des ICT-Zustands durch das Lösungsmittel resultiert. Da der Ladungstransfercharakter des 14'-Säureanions durch den Elektronenüberschuss sehr klein ist, sind nur wenige Probemoleküle im ICT-Zustand, so dass keine Lösungsmittelrelaxation beobachtet wird und die Zeitkonstante τ_3 nicht auftritt.

Eine globale Anpassung an das zeitaufgelöste Spektrum mit vier Zeitkonstanten lieferte: $\tau_1 = 0,05$ ps, $\tau_2 = 0,4$ ps, $\tau_{4a} = 61$ ps und $\tau_{4b} = 373$ ps. Das zugehörige Amplitudenspektrum zeigt Abbildung 4.39.

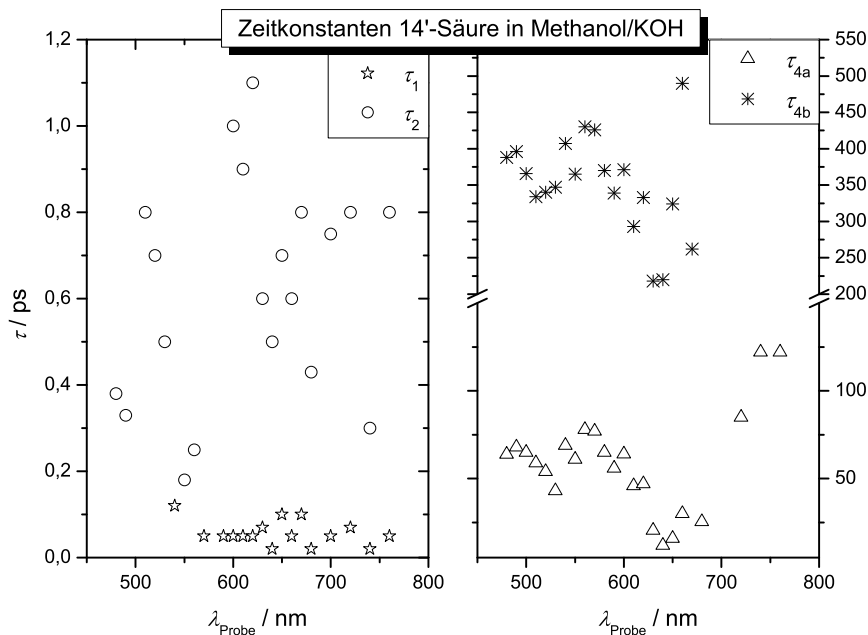


Abbildung 4.38: Zeitkonstantenspektren von 14'-Säure in Methanol/10 eq. KOH. ☆: τ_1 , ○: τ_2 , △: τ_{4a} , *: τ_{4b} .

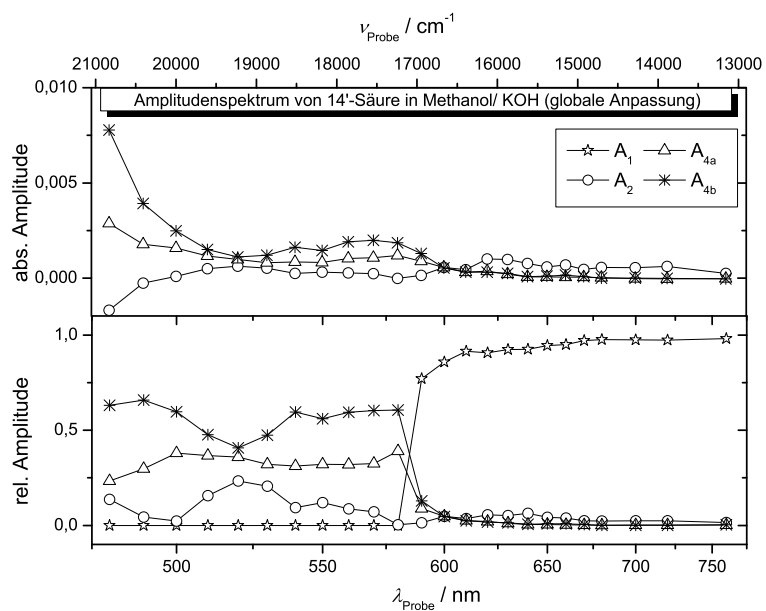


Abbildung 4.39: Durch globale Anpassung an die Transienten erhaltene Amplitudenspektren von 14'-Säure in Methanol/10 eq. KOH. ☆: A_1 ($\tau_1 = 0,05$ ps < σ), ○: A_2 ($\tau_2 = 0,4$ ps), △: A_{4a} ($\tau_{4a} = 61$ ps), *: A_{4b} ($\tau_{4b} = 373$ ps.) Das Spektrum von A_1 ist bei den absoluten Amplitudenspektren aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

4.5 Diskussion

4.5.1 Amplitudenspektren (Paralleles Abklingmodell)

Die im TA-Experiment beobachtete Änderung der differentiellen optischen Dichte mit der Zeit setzt sich im allgemeinen aus den transienten Absorptionen und Emissionen der beteiligten Zustände sowie dem Ausbleichsignal des Grundzustands zusammen. Die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Amplitudenspektren stammen aus der Anpassung an das transiente Spektrum mittels einer Summe von Exponentialfunktionen. Hierbei wurde jeder einzelne Summand mit einer Gaussfunktion gefaltet. Dies entspricht einer Beschreibung der Daten durch ein Paralleles Modell, bei welchem alle an der Dynamik beteiligten Zustände durch den Pumpimpuls bevölkert werden und dann unabhängig voneinander wieder in den Grundzustand übergehen. Ein derartiges Abklingschema liegt in den seltensten Fällen vor. Allerdings bietet die Beschreibung über ein paralleles Modell den Vorteil, dass die in den Signalen enthaltenen Zeitkonstanten lediglich durch Exponentialfunktionen angepasst werden und nicht in den Amplituden enthalten sind. Weiterhin ergeben sich durch eine derartige Anpassung erste Hinweise für die Aufstellung eines kinetischen Modells. Liegt tatsächlich ein paralleles Abklingschema vor, so entsprechen die Amplitudenspektren den Absorptionsquerschnitten der einzelnen Spezies. Ist dies nicht der Fall so können die verschiedenen kinetischen Modelle in einigen Fällen ineinander umgerechnet werden.

Einen Überblick über die, durch globale Anpassung an die transienten Spektren mittels parallelem Modell, erhaltenen Zeitkonstanten der untersuchten Carotinsäuren gibt Tabelle 4.2.

Weiterhin sollen die im vorherigen Abschnitt gemachten Befunde und Annahmen im Folgenden noch einmal kurz zusammengefasst werden:

- Die Dynamik in der S_2 -Bande aller untersuchten Systeme ist durch die Zeitkonstante τ_1 dominiert. Diese resultiert aus der ultraschnellen Entvölkerung des

	10'-Säure		12'-Säure			14'-Säure		
	MeOH	Hex.	MeOH	Hex.	KOH (10 eq.)	MeOH	Hex.	KOH (10 eq.)
τ_1	0,13	0,16	0,07	0,06	0,05	0,02	0,02	0,02
τ_2	0,34	0,45	0,3	0,4	0,5	0,3	0,6	0,4
τ_3	2,5	4,2	1,7	3,8	3,3	2,5	7,6	/
τ_4	33,5	73	52	179	168	13	35	62
τ_{4b}	/	/	/	/	/	193	423	376

Tabelle 4.2: Lebensdauern (in Pikosekunden) der untersuchten Carotinsäuren aus der globalen Anpassung an die transienten Spektren mittels parallelem Abklingschema.

S_2 -Zustands. Hierbei scheint eine Verkürzung von τ_1 mit Verkürzung der Konjugation vorzuliegen. Allerdings liegen die τ_1 -Werte im Bereich bzw. unterhalb der Zeitauflösung des TA-Experimentes und können dementsprechend nicht verlässlich aufgelöst werden.

- Die Zeitkonstante τ_2 ist bei 10'-Säure und 12'-Säure in Methanol und *n*-Hexan, sowie beim 12-Säureanion und beim 14'-Säureanion in Methanol im Bereich der S_1 -Bande als Anstieg und im Bereich der ICT-Bande als Abfall vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass τ_2 aus einer schnellen $S_1 \rightleftharpoons$ ICT-Gleichgewichtseinstellung herrühren könnte, welche kurze Zeit nach Anregung auftritt. Möglicherweise wird bei diesen Systemen der ICT-Zustand stärker durch den S_2 -Zustand bevölkert als der S_1 -Zustand, was dann zu einem Verlust an Population im ICT-Zustand und einem Zuwachs an Population im S_1 -Zustand führt. Im Falle des parallelen Modells führt das Vorhandensein einer negativen (Anstiegs-) Komponente dann bei den Abklingkomponenten zu einem verlangsamten Anstieg welcher nicht mehr ausschließlich durch die Zeitauflösung des TA-Experiments beschrieben wird. Die bei 10'-Säure in *n*-Hexan beobachtete Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand verläuft biexponentiell, wobei die schnellere Zeitkonstante etwa τ_2 entspricht. Die Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der S_1 -Banden von 10'-Säure in Methanol und von 12'-Säure in *n*-Hexan (teilweise sichtbar auch beim 12'-Säureanion) lässt sich auch hier eine Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand ausmachen. Es ist also nicht auszuschließen das einige Anteile von τ_2 auch aus der Schwingungsrelaxation stammen. So wurde beispielsweise für β -Carotin eine IVR-Zeit von 0,63 ps ermittelt.⁶¹

Bei 14'-Säure in *n*-Hexan liegt τ_2 im Bereich der S_1 -Bande als Anstieg vor hat aber im Bereich der ICT-Bande eine verschwindende Amplitude. Bei 14'-Säure in Methanol ist schließlich die Zeitkonstante τ_2 sowohl in der S_1 - als auch in der ICT-Bande als Anstieg vorhanden.

Weiterhin werden bei allen untersuchten Systemen im Bereich der S_2 -Absorption auch Anteile von τ_2 um 10 % gefunden. Hierbei sind die Amplitudenspektren von τ_2 im Bereich der S_2 -Bande mit Verkürzung der Konjugation zunehmend blauverschoben. Für eine gegebene Konjugationslänge findet man für dieses Amplitudenspektrum beim Carotinat eine deutliche Blauverschiebung gegenüber der Säure, ganz analog zu der Blauverschiebung des A_1 -Spektrums.

- Die Zeitkonstante τ_3 ist bei Betrachtung aller untersuchten Systeme sicherlich mehreren Prozessen zuzuordnen. Betrachtet man zunächst die S_1 -Bande, so ist τ_3 bei 10'-Säure und 12'-Säure in Methanol und *n*-Hexan (teilweise auch beim 12'-Säureanion) möglicherweise ein Resultat der Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand. Bei den 14'-Säurespezies konnte anhand der transienten Spektren keine Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand festgestellt werden. Dementsprechend wurde bei 14'-Säure in *n*-Hexan und beim 14'-Säureanion in diesem Spektralbereich keine Zeitkonstante τ_3 gefunden. Möglicherweise führt die mit Verkürzung der

Konjugationslänge zunehmende Verkürzung der S_2/S_1 -Energielücke dazu, dass der S_1 -Zustand bei 14'-Säure weniger schwingungsheiß gebildet wird als bei den länger-kettigen Spezies. Bei 14'-Säure in Methanol tritt τ_3 im Bereich der S_1 -Bande zwar auf, jedoch läßt der Amplitudenverlauf darauf schließen, dass es sich dabei in eine Entvölkerung in den ICT-Zustand handelt.

Im Bereich der ICT-Bande werden für τ_3 bei 10'-Säure in *n*-Hexan keine Signalanteile gefunden. Bei 12'-Säure in *n*-Hexan hat τ_3 im Bereich der ICT-Bande und im S_1 /ICT-Überlapp Anteile bis 5 % und beim 12'-Säureanion sind in diesem Spektralbereich keine Anteile von τ_3 in den Signalen enthalten. Bei 14'-Säure in *n*-Hexan werden im Bereich der ICT-Bande Anteile von τ_3 bis zu 25 % gefunden und für das 14'-Säureanion gilt $A_3 = 0$.

Für die Carotinsäuren in Methanol findet man, dass τ_3 im Bereich der ICT-Bande bei 10'-Säure und 12'-Säure als Anstieg vorliegt und bei 14'-Säure an der blauen ICT-Flanke als Anstieg und an der roten ICT-Flanke als Abfall. Im Lösungsmittel Methanol könnte τ_3 im Bereich der ICT-Bande daher der Stabilisierung des ICT-Zustands durch die Lösungsmitteldipole zugeordnet werden. Diese Stabilisierung führt zu einer zeitabhängigen $S_1 \rightleftharpoons$ ICT-Gleichgewichtskonstante welche sich im Verlauf der Stabilisierung zugunsten der Reaktion $S_1 \rightarrow$ ICT verschiebt. Ist der Ladungstransfercharakter von ICT-Zustand und zugehörigem $S_{N'}$ -Zustand gleich groß, so beobachtet man keine dynamische Blauverschiebung. Dies führt dazu, dass τ_3 bei 10'-Säure und 12'-Säure in Methanol in der gesamten ICT-Bande als Anstieg vorliegt. Bei 14'-Säure scheint der ICT-Zustand stärker durch das Lösungsmittel stabilisiert zu werden als der $S_{N'}$ -Zustand, was sich in dem Ausbleichen der roten, und dem Anwachsen der blauen ICT-Flanke manifestiert.

Die Zeitkonstante τ_3 ist außerdem, vom Betrag her, als Anstieg in den stimulierten ICT \rightarrow S_0 -Emissionssignalen der Carotinsäuren in Methanol enthalten.

- Die Zeitkonstante τ_4 welche den langsamen Signalabfall charakterisiert, entspricht bei allen Carotinsäuren der Entvölkerung des ersten angeregten Zustands (S_1 oder ICT oder S_1 /ICT) in den Grundzustand. Bei 14'-Säure verläuft dieser langsame Signalabfall in allen Lösungsmitteln biexponentiell mit den Zeitkonstanten τ_4 und τ_{4b} , wobei $\tau_4 < \tau_{4b}$. Beim Amplitudenspektrum von τ_4 in Methanol und *n*-Hexan hat die ICT-Bande gegenüber der S_1 -Bande eine höhere Intensität, während beim Amplitudenspektrum von τ_{4b} der umgekehrte Fall vorliegt. In Methanol ist das Spektrum der Komponente τ_4 das dominantere und in *n*-Hexan das mit τ_{4b} . Beim 14'-Säureanion konnte nur ein Ausschnitt der roten S_1 -Flanke aufgenommen werden. Der Verlauf der relativen Amplituden deutet jedoch auch hier auf höheren Anteil von A_4 im Bereich der ICT-Bande als in der S_1 -Bande hin.

Wie bereits erwähnt, zeigen die Carotinsäuren bezüglich der Zeitkonstante τ_4 und dem S_1 /ICT-Intensitätsverhältniss eine schwächere Lösungsmittelabhängigkeit als ihre korrespondierenden Aldehyde oder die β -Lacton substituierten Peridine. Weiterhin wird

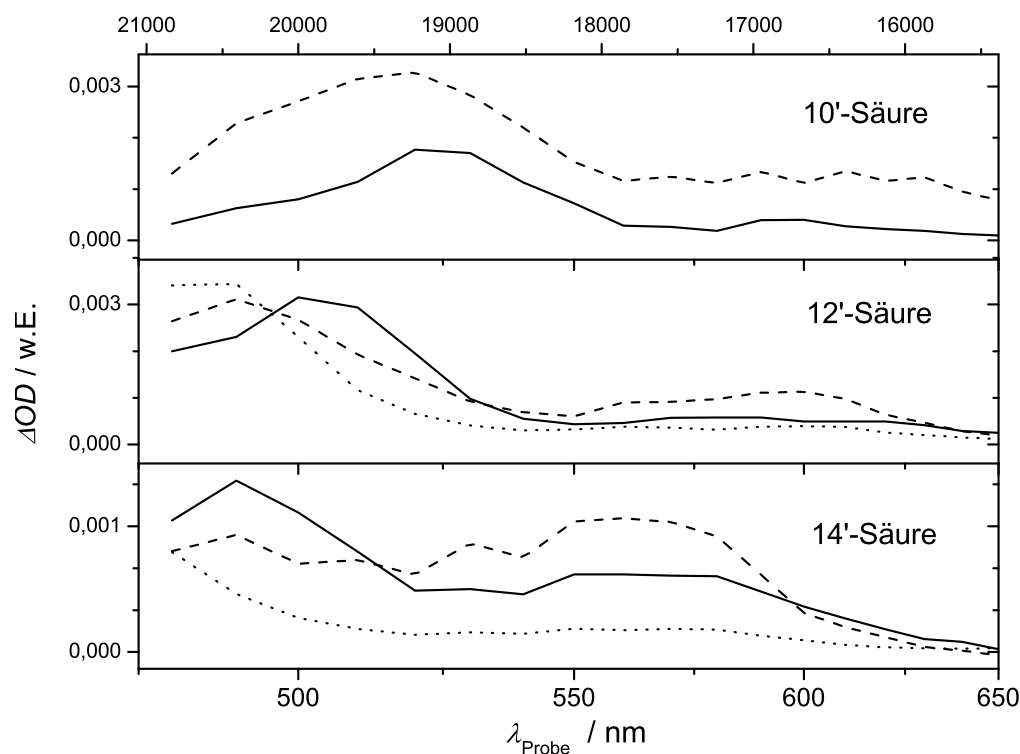


Abbildung 4.40: Vergleich der transienten Spektren der untersuchten Carotinsäuren bei einer Verzögerungszeit die etwa τ_4 entspricht. —: in *n*-Hexan, - - -: in Methanol und \cdots : in Methanol/ 10 eq. KOH.

bei diesen in Methanol eine Konvergenz von τ_4 auf etwa 10 ± 2 ps unabhängig von der Konjugationslänge beobachtet. Diese Konvergenz tritt bei den Carotinsäuren erst bei vergleichsweise kurzen Konjugationslängen auf (vgl. 14'-Säure in Methanol).

Aufgrund der Ergebnisse der hier vorliegenden Arbeit könnte sich diese fehlende Konvergenz durch eine Säure-Base-Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel Methanol erklären lassen. Da sich Methanol gegenüber der Säure wahrscheinlich als Base verhält, könnte die Wechselwirkung zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Carotinoid führen. Hierbei ist es wahrscheinlich, dass das Produkt aus Betrag und Orientierung des Dipolmomentes durch den erhöhten Anionencharakter im Vergleich zum Gasphasenmolekül erniedrigt ist. Weiterhin deutet die in den Abbildungen 4.1 und 4.40 zu erkennende Blauverschiebung der stationären und transienten Spektren in Methanol auf eine Verringerung der effektiven Konjugationslänge hin. Im Gegensatz dazu sind die stationären und transienten Spektren von 12'- Carotinal in Methanol rotverschoben gegenüber denen in *n*-Hexan.^{69,75} Die effektive Verkürzung der Konjugationslänge ist bei den kürzeren Carotinsäuren stärker ausgeprägt als bei den länger-kettigen Spezies, so dass deren τ_4 -Werte zunächst immer weniger auf den Wert von 10 ± 2 ps konvergieren.

Erhöht man die Basizität von Methanol durch Zugabe von KOH so wird die Blauverschiebung der Spektren noch deutlicher und es scheinen nur sehr wenige Moleküle im ICT-Zustand vorzuliegen. Der Effekt der Verkürzung der effektiven Konjugationslänge konkurriert jedoch mit der, mit Verkürzung der Konjugation, zunehmenden Lösungsmitteleabhängigkeit, so dass bei 14'-Säure in Methanol näherungsweise eine τ_4 -Konvergenz eintritt.

Eine weitere mögliche Erklärung für die fehlende τ_4 -Konvergenz könnte folgender Ansatz liefern: Geht man davon aus, dass sich die Dynamik der angeregten Carotinsäuremoleküle in den untersuchten Lösungsmitteln nach einer Inkubationszeit von etwa 1 – 5 ps (Dauer der Schwingungs- bzw. Lösungsmittelrelaxation im S_1 - bzw. ICT-Zustand) durch ein Modell der Form $S_0 \xleftarrow{k_a} S_1 \xrightleftharpoons[k_r]{k_h} \text{ICT} \xrightarrow{k_b} S_0$ beschreiben lässt, so erhält man, für den Fall dass die Gleichgewichtseinstellung wesentlich schneller als die Entvölkerung in den Grundzustand verläuft, für die im TA-Experiment beobachtete langsame Zeitkonstante τ_4 spektral konstante Werte, welche jedoch eine Art Gleichgewichtskonstanten-gewichteter Mittelwert aus k_a und k_b darstellen (siehe Anhang). Hiernach muss entweder das Gleichgewicht stark auf der Seite des ICT-Zustands liegen oder der ICT-Zustand eine extrem kurze Lebensdauer haben, um eine merkliche Reduktion von τ_4 zu erhalten. Aufgrund des schwächer ausgeprägten elektronenziehenden Charakters der Carboxylgruppe wird der ICT-Zustand in polaren Lösungsmitteln möglicherweise weniger stark stabilisiert als bei den Aldehyden oder β -Lactonen, so dass gemäß eines Energy-Gap-Law Ansatzes die intrinsische ICT-Lebensdauer länger sein sollte. Möglich ist auch, dass aufgrund der geringeren Stabilisierung weniger Moleküle im ICT-Zustand vorliegen, was τ_4 weiter erhöht. Somit konvergieren die τ_4 -Werte der Carotinsäuren in Methanol abhängig von der intrinsischen S_1 -Lebensdauer (z.B. ≈ 180 ps bei 12'-Säure), von der intrinsischen ICT-Lebensdauer und von der Gleichgewichtskonstante mehr oder weniger gut auf den Wert von 10 ± 2 ps.

4.5.2 Sequentielles Abklingmodell

Die Amplitudenspektren (A_i) des parallelen Abklingschemas können durch eine geeignete Umformung in Spektren eines sequentiellen Abklingschemas umgerechnet werden. Diese erlauben eine Betrachtung der spektralen Dynamik unter dem Gesichtspunkt von entwicklungsassoziierten Differenzspektren. Diese werden häufig in der Literatur verwendet^{74, 91, 92} und ermöglichen Aussagen darüber, wie die einzelnen, die Dynamik verursachenden Prozesse, ineinander übergehen. Für 10'-Säure und 12'-Säure wurde ein sequentielles Abklingschema $C_1 \xrightarrow{k_1} C_2 \xrightarrow{k_2} C_3 \xrightarrow{k_3} C_4 \xrightarrow{k_4} C_5$ mit vier Zeitkonstanten und für die 14'-Säurespezies ein sequentielles Abklingschema mit fünf Zeitkonstanten verwendet (für eine Umrechnung von Amplitudenspektren in EADS siehe Abschnitt 6). Eine Zuordnung der Komponenten C_1 als initial angeregter S_2 -Zustand und von C_5 (bzw. bei 14'-Säure C_6) als Grundzustand ist sicherlich möglich. Bei den anderen

Komponenten C_i handelt es sich dagegen häufig nicht um einzelne Spezies, sondern um sukzessive ablaufende Prozesse. So könnte beispielsweise der Übergang von $C_1 \xrightarrow{k_1} C_2$ dem Übergang zwischen den Spezies $S_2 \xrightarrow{k_1} S_1$ zugeordnet werden. Jedoch wird, wie bereits diskutiert wurde, angenommen dass der S_2 -Zustand sowohl in den S_1 - als auch in den ICT-Zustand übergeht (mit den Zeitkonstanten k_1 und $k_{1'}$ resp.). Da in diesem Fall die beobachtete Zeitkonstante bei $k_1 + k_{1'} = K_1$ liegt, ist ein derartiger Vorgang nicht von der Ein-Kanal-Entvölkerung unterscheidbar. Daher spiegelt der Übergang vom EADS von C_1 zum EADS von C_2 lediglich den Prozess der Entvölkerung des S_2 -Zustands wieder. Ferner kann bei den Signalen in Methanol der Prozess der Lösungsmittelrelaxation durch ein sequentielles Abklingschema nicht akkurat wiedergegeben werden, da angenommen wird, dass es sich beim Übergang vom nicht-relaxierten zum relaxierten ICT-Zustand um zwei getrennte Zustände handelt welche durch die Zeitkonstante k_3 verbunden sind. Die Lösungsmittelrelaxation führt jedoch zu einer Zeitabhängigkeit der S_1 /ICT-Energiebarriere ($\Delta G^\ddagger(t)$).⁹³ Die Modellierung eines solchen Systems kann über einen Arrhenius-Ansatz $k(t) = A \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger(t)/RT)$ mit einer zeitabhängigen Geschwindigkeitskonstante erfolgen. Diese führt zu einer Zeitkonstantenverteilung. Aus diesen Gründen sollten die erhaltenen EADS nicht überinterpretiert werden. Weitethin sollen nur die EAD-Spektren der Prozesse diskutiert werden, deren Zeitkonstanten größer als die Zeitauflösung des TA-Experimentes sind. Dies schließt den Prozess der S_2 -Entvölkerung mit der Zeitkonstante τ_1 aus. In den Abbildungen 4.41-4.43 sind die EADS der untersuchten Carotinsäuren gezeigt. Betrachtet man zunächst die Spektren von σ_2 in *n*-Hexan, so erkennt man, dass hier bei allen Carotinsäuren die größten ICT-Anteile gefunden werden. Diese Spektren gehen mit der Zeitkonstante τ_2 in die Spektren von σ_3 über, welche einen Zuwachs an Intensität in der S_1 -Bande und eine Abnahme der Intensität in der ICT-Bande zeigen. Dies untermauert die Annahme einer schnellen $S_1 \rightleftharpoons$ ICT-Gleichgewichtseinstellung kurze Zeit nach Anregung. Das Spektrum von σ_3 geht schließlich mit der Zeitkonstante τ_3 in das Spektrum von σ_4 über. Hierbei erkennt man bei 10'-Säure ein Ausbleichen an der blauen S_1 -Flanke bzw. eine Abnahme der S_1 -Halbwertsbreite, was mit der Idee einer Schwingungsrelaxation konform ist.

Bei 14'-Säure ist auch beim Übergang von σ_3 auf σ_{4a} eine Änderung des S_1 /ICT-Intensitätsverhältnisses zu beobachten. So weist das Spektrum σ_2 eine etwas höhere ICT-Intensität auf, beim Spektrum σ_3 sind die S_1 /ICT-Intensitäten gleich und beim Spektrum σ_{4a} ist die S_1 -Intensität deutlich größer. Im Gegensatz zu den Amplitudenspektren des parallelen Abklingschemas bei welchen zwischen A_{4a} und A_{4b} in etwa umgekehrte S_1 /ICT-Verhältnisse vorliegen, wird beim sequentiellen Modell beim Übergang von σ_{4a} zu σ_{4b} keine Änderung des S_1 /ICT-Intensitätsverhältnisses beobachtet.

Bei den EADS in Methanol können bezüglich des Prozesses $\sigma_2 \xrightarrow{k_2} \sigma_3$ für 10'-Säure und 12'-Säure ähnliche Beobachtungen wie in *n*-Hexan gemacht werden. Bei 14'-Säure in Methanol führt dieser Prozess jedoch zu einer Vergrößerung der ICT-Intensität. Dies wird begleitet von einer Blauverschiebung. In Analogie zum parallelen Sche-

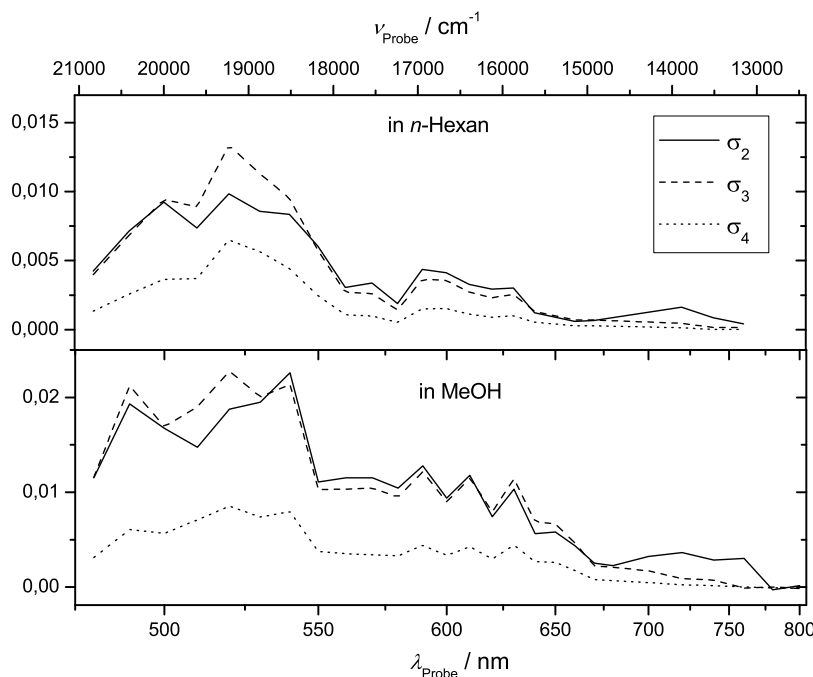


Abbildung 4.41: Entwicklungsassoziierte Differenzspektren von 10'-Säure in *n*-Hexan (oben) und Methanol (unten). σ_i = berechnete Absorptionsquerschnitte der Prozesse mit den Lebensdauern τ_i . Für die Berechnung wurden die Zeitkonstanten (siehe Tabelle 4.2) und Amplituden aus der globalen Anpassung verwendet.

ma ist es daher möglich, dass der ICT-Zustand bei 14'-Säure in Methanol zu jedem Zeitpunkt unterhalb des S_1 -Zustands liegt. Dementsprechend ändert sich das S_1 /ICT-Intensitätsverhältniss beim Übergang von $\sigma_3 \xrightarrow{k_3} \sigma_{4a}$ kaum. Interessanterweise deutet das Spektrum σ_{4b} auf eine relativ höhere S_1 -Intensität hin. Dies würde einen Übergang $\text{ICT} \rightarrow S_1$ mit $\tau_{4a} \approx 13 \text{ ps}$ nahelegen, wie er von van Grondelle *et al.* auch für Peridinin vorgeschlagen wurde.⁷⁴ Gemäß den Amplitudenspektren des parallelen Modells könnte dies auch für 14'-Säure in *n*-Hexan gelten. Allerdings sprechen die gefundene biexponentielle stimulierte Emission von 14'-Säure in *n*-Hexan sowie die EADS dieses Systems gegen diese Annahme. Daher müssten Messungen des stimulierten Emissionsspektrums im Bereich von 700-1100 nm und eine entsprechende kinetische Analyse durchgeführt werden, um zu überprüfen ob die von van Grondelle *et al.* für Peridinin in Methanol angenommene $S_1 \rightleftharpoons \text{ICT}$ -Gleichgewichtseinstellung auch bei 14'-Säure im Bereich von 10-15 ps liegt.

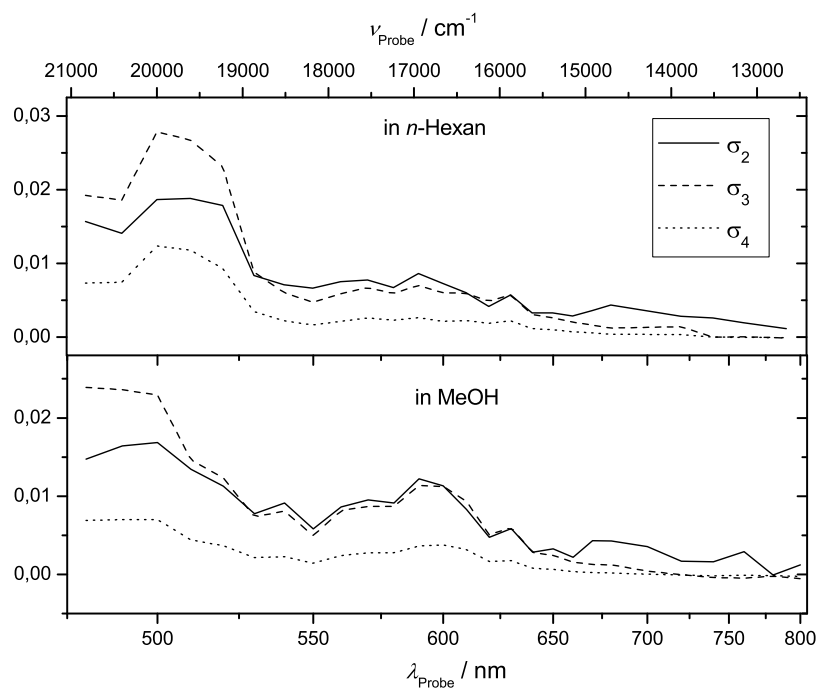


Abbildung 4.42: Wie in Abbildung 4.41, aber für 12'-Säure.

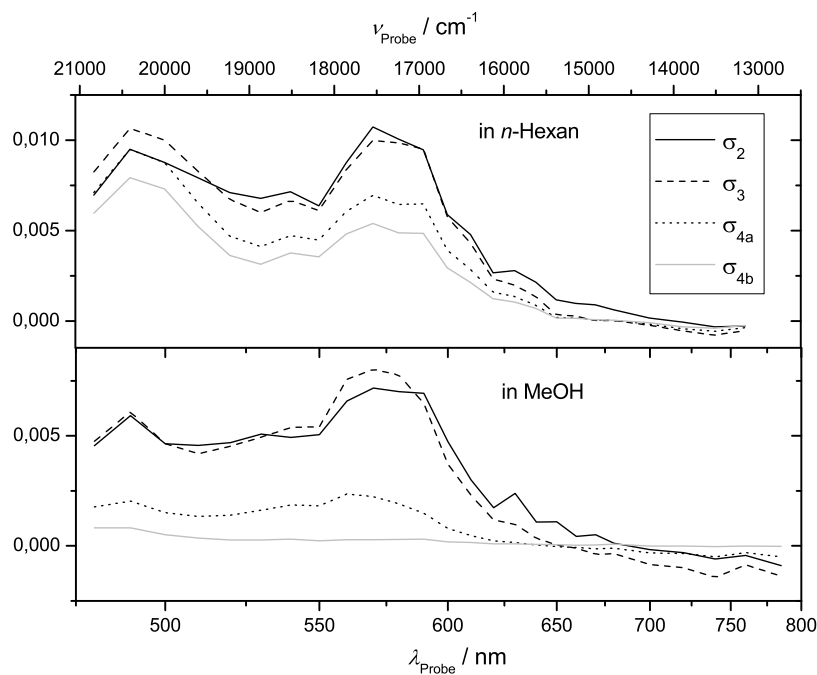


Abbildung 4.43: Wie in Abbildung 4.41, aber für 14'-Säure.

5 Ausblick

Beim System Patman in Wasser könnte es möglich sein, durch Anregung an der blauen Flanke des stationären $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsspektrums, gezielt die monomere Form zu untersuchen. Hierbei müssten Anregungswellenlängen im Bereich von 310-360 nm verwendet werden.

Die gegenüber Prodan und Laurdan erhöhte Stokes-Verschiebung in Ethylenglykol und das starke Ausbleichen der blauen Flanke der transienten Absorptionsbande deuten auf eine erhöhte Sensibilität gegenüber Lösungsmitteln mit mehreren Hydroxy-Gruppen hin. Dies könnte durch Untersuchung der Photodynamik in Lösungsmitteln wie Propylenglykol oder Glycerin genauer charakterisiert werden. Hierbei wären auch Untersuchungen in Methanol/ Wasser Mischungen verschiedener Zusammensetzung interessant. Während beim 2:1 Gemisch der Relaxationsprozess scheinbar schneller als in reinem Methanol ist, gibt es erste Hinweise darauf, dass sich das Patman-Chromophor in einer 1:2 Mischung eher wie in reinem Wasser verhält (Aggregatform).

Weiterhin liegen noch TA-Daten in den Mizellen PS-PVP-PEO und PS-PEO vor, welche jedoch insbesondere im Bereich der Emissionsbanden ein sehr geringes Signal-zu-Rausch Verhältniss aufweisen und über deren weitere Interpretation noch diskutiert wird. Ferner wurden Messungen in wässriger und mizellarer Umgebung mit erhöhten Ionenstärken durchgeführt. Diese müssen allerdings noch ausgewertet werden.

Darüber hinaus liegen zum Gegenwärtigen Zeitpunkt noch keine Messungen zur Ultrakurzzeitdynamik von Prodan und Laurdan vor. Für Prodan wurde eine einzelne Transiente in Methanol gemessen, welche, im Vergleich mit Patman, auf eine Rotverschiebung der Emissionsbande und auf ein weniger komplexes Abklingverhalten (drei Zeitkonstanten statt vier) hindeutet. Darüberhinaus zeigt diese Transiente jedoch einen Verlauf, welcher gut mit der Dynamik des Patmanmoleküls übereinstimmt.

Bezüglich der Carotinsäuren wäre es interessant zu erfahren, ob sich eine τ_4 -Konvergenz (10 ± 2 ps) in stark saurer Umgebung einstellt. Diesbezüglich könnten Messungen in Methanol mit verschiedenen Äquivalenten an Salzsäure durchgeführt werden. Eine Reduktion von τ_4 konnte bereits bei 12'-Säure in Ethanol durch Erhöhung der Ionenstärke mittels 4 n LiClO_4 beobachtet werden (von 109 auf 32 ps).⁵⁶ Ein Überschuss an HCl in Aceton führt jedoch nicht zu einer τ_4 -Reduktion, da hauptsächlich die Ketogruppe des Lösungsmittels protoniert wird.

Weiterhin müssten mehr Messpunkte am Umschlagspunkt aufgenommen werden (z.B.

bei 12'-Säure mit 0,55, 0,6 und 0,65 eq. KOH) um die in dieser Arbeit gemachten Annahmen weiter zu untermauern. Hierbei können auch die Titrationskurven der anderen Carotinsäuren in Methanol (eventuell auch anderen Lösungsmitteln) untersucht werden, um die Auswirkung der Konjugationslänge und der Umgebung auf die Acidität besser zu verstehen. Darüber hinaus könnte die Rolle des Kations durch Titration mit verschiedenen Alkalimetallhydroxiden (eventuell auch anderen Basen) genauer spezifiziert werden.

Schließlich existieren nach wie vor keine akuraten Modelle für die ICT-Relaxation, welche sich nicht durch einen simplen $\text{ICT}^* \xrightarrow{k} \text{ICT}$ -Prozess beschreiben läßt. An dieser Stelle wäre es interessant Fluoreszenz-Hochkonversions bzw. Kerr-Linsen geschaltete Experimente durchzuführen um die Lösungsmittelrelaxation besser interpretieren zu können.

6 Anhang

6.1 Abklingverhalten zweier miteinander im Gleichgewicht stehenden Spezies

Nach einer Inkubationszeit von etwa 5 ps könnte folgendes Modell für die Dynamik der Carotinsäuren angenommen werden: $S_0 \xleftarrow{k_a} S_1 \xrightleftharpoons[k_r]{k_h} \text{ICT} \xrightarrow{k_b} S_0$

Somit ergibt sich für das Differentialgleichungssystem:

$$\begin{aligned}\frac{d[S_1]}{dt} &= -(k_a + k_h) [S_1] + k_r \cdot [\text{ICT}] \\ \frac{d[\text{ICT}]}{dt} &= -(k_b + k_r) [\text{ICT}] + k_h \cdot [S_1]\end{aligned}$$

Laplace-Transformation führt zu:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}\{S_1\} &= \frac{S_{1,0} \cdot (s + (k_b + k_r))}{(s - k_{4a})(s - k_{4b})} + \frac{\text{ICT}_0 \cdot k_r}{(s - k_{4a})(s - k_{4b})} \\ \mathcal{L}\{\text{ICT}\} &= \frac{\text{ICT}_0 \cdot (s + (k_a + k_h))}{(s - k_{4a})(s - k_{4b})} + \frac{S_{1,0} \cdot k_h}{(s - k_{4a})(s - k_{4b})}\end{aligned}$$

Hierbei entsprechen die Nullstellen im Nenner $k_{4a} = 1/\tau_{4a}$ und $k_{4b} = 1/\tau_{4b}$ den im TA-Experiment beobachteten Abklingkonstanten. Es gilt:

$$\begin{aligned}k_{4a} &= 1/2 \cdot \left(-(k_a + k_b + k_h + k_r) + \sqrt{(k_a + k_b + k_h + k_r)^2 - 4((k_a + k_h)(k_b + k_r) - k_r k_h)} \right) \\ k_{4b} &= 1/2 \cdot \left(-(k_a + k_b + k_h + k_r) - \sqrt{(k_a + k_b + k_h + k_r)^2 - 4((k_a + k_h)(k_b + k_r) - k_r k_h)} \right)\end{aligned}$$

Durch inverse Laplace-Transformation werden dann folgende Lösungen für $S_1(t)$ und $\text{ICT}(t)$ erhalten:

$$\begin{aligned}S_1(t) &= \frac{1}{k_{4a} - k_{4b}} \left[(S_{1,0}k_{4a} + S_{1,0}(k_b + k_r) + \text{ICT}_0k_h) \cdot \exp(k_{4a}t) \right. \\ &\quad \left. - (S_{1,0}k_{4b} + S_{1,0}(k_b + k_r) + \text{ICT}_0k_h) \cdot \exp(k_{4b}t) \right] \\ \text{ICT}(t) &= \frac{1}{k_{4a} - k_{4b}} \left[(\text{ICT}_0k_{4a} + \text{ICT}_0(k_a + k_h) + S_{1,0}k_r) \cdot \exp(k_{4a}t) \right. \\ &\quad \left. - (\text{ICT}_0k_{4b} + \text{ICT}_0(k_a + k_h) + S_{1,0}k_r) \cdot \exp(k_{4b}t) \right]\end{aligned}$$

Für den Fall, dass die Gleichgewichtseinstellung wesentlich schneller als die Abklingkinetik ist ($k_h, k_r \gg k_a, k_b$) wird die beobachtete Abklingkinetik monoexponentiell und $k_{4a} = k_4$ geht unter Verwendung von $K = \frac{[ICT]}{[S_1]} = \frac{k_h}{k_r}$ in den folgenden Ausdruck über:

$$k_4 = \frac{k_a + k_b K}{1 + K}$$

6.2 Entwicklungsassoziierte Differenzspektren

Die Umrechnung zwischen den Amplitudenspektren und den EADS wurde folgendermaßen durchgeführt (Beispiel für vier Zeitkonstanten):

$$\Delta OD(t, \lambda) = \sum_{i=1}^4 A_i(\lambda) \cdot \exp(-k_i t) \text{ für das parallele Abklingschema} \quad (6.1)$$

$$\Delta OD(t, \lambda) = \sum_{i=1}^4 \sigma_i(\lambda) \cdot C_i(t) \text{ für das sequentielle Modell und andere} \quad (6.2)$$

Die σ_i entsprechen den Absorptionsquerschnitten der mit den Zeitkonstanten verknüpften Prozesse. Um die Lösungen $C_i(t)$ zu erhalten, wurde das dem Abklingschema zugrunde liegende Differentialgleichungssystem zunächst mittels Laplace-Transformation in ein algebraisches Gleichungssystem umgeformt. Man erhält:

$$\begin{aligned} \frac{d[C_1]}{dt} &= -k_1 \cdot [C_1] \Leftrightarrow \mathcal{L}\{C_1\} = \frac{C_{10}}{k_1 + s} \\ \frac{d[C_2]}{dt} &= k_1 \cdot [C_1] - k_2 \cdot [C_2] \Leftrightarrow \mathcal{L}\{C_2\} = \frac{C_{10} \cdot k_1}{(s + k_1) \cdot (s + k_2)} \\ \frac{d[C_3]}{dt} &= k_2 \cdot [C_2] - k_3 \cdot [C_3] \Leftrightarrow \mathcal{L}\{C_3\} = \frac{C_{10} \cdot k_1 \cdot k_2}{(s + k_1) \cdot (s + k_2) \cdot (s + k_3)} \\ \frac{d[C_4]}{dt} &= k_3 \cdot [C_3] - k_4 \cdot [C_4] \Leftrightarrow \mathcal{L}\{C_4\} = \frac{C_{10} \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{(s + k_1) \cdot (s + k_2) \cdot (s + k_3) \cdot (s + k_4)} \end{aligned}$$

Durch inverse Laplacetransformation⁹⁴ werden die Ausdrücke $\mathcal{L}(s)$ schließlich als Lösungen ($C_i(t)$) des Differentialgleichungssystems erhalten. Der so gewonnene Ausdruck für Gl. (6.2) wird in die Form von Gleichung (6.1) gebracht und die Koeffizienten vor den Exponentialfunktionen verglichen. Durch Auflösen nach σ_i können die Absorptions-

querschnitte dann in Form von Amplituden und Zeitkonstanten ausgedrückt werden. Man erhält:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \\ \sigma_2 &= \frac{A_2 \cdot (k_1 - k_2) - A_3 \cdot (k_3 - k_1) + A_4 \cdot (k_1 - k_4)}{k_1} \\ \sigma_3 &= \frac{-A_3 \cdot (k_3 - k_2) \cdot (k_1 - k_3) - A_4 \cdot (k_4 - k_2) \cdot (k_1 - k_4)}{k_1 \cdot k_2} \\ \sigma_4 &= \frac{A_4 \cdot (k_3 - k_4) \cdot (k_1 - k_4)}{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}\end{aligned}$$

Literaturverzeichnis

- [1] P. Matějček, *Persönliche Mitteilungen*, 2009/2010.
- [2] S. Stalke, D. Wild, M. Kopczynski, P. W. Lohse, T. Lenzer und K. Oum, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 2180–2188.
- [3] Z. He, D. Gosztola, Y. Deng, G. Gao, M. R. Wasielewski und L. D. Kispert, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 6668.
- [4] D. M. Niedzwiedzki, N. Chatterjee, M. Enriquez, T. Kajikawa, S. Hasegawa, S. Katsumura und H. A. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 13604–13612.
- [5] R. Hutterer und M. Hof, *Z. Phys. Chem.*, 2002, **216**, 333–346.
- [6] P. Dutta, P. S. ans S. Mukherjee und K. Bhattacharyya, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **382**, 426–433.
- [7] M. Seidel und J. J. ans P. Vöhringer, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, **53(7)**, 1471–1476.
- [8] A. Gafni, R. P. D. Toma, R. E. Manrow und L. Brand, *J. Biophys.*, 1977, **17**, 155–168.
- [9] D. W. Pierce und S. G. Boxer, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 5560–5566.
- [10] P. Dutta, P. S. ans S. Mukherjee, A. Halder, D. Mandal, R. Banerjee, S. Roy und K. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 14563–14568.
- [11] A. Buzàdy, J. Erostyàk und B. Somogyi, *Biophys. Chem.*, 2001, **94**, 75–85.
- [12] J. R. Lakowicz, *J. Biochem. and Biophys. Meth.*, 1980, **2**, 91–119.
- [13] K. Bhattacharayya, *Reviews in Fluorescence*, 2005, **Ed C**, 1–19.
- [14] A. Maciejewski, J. Kubicki und K. Dobek, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 13986–13999.
- [15] R. Sarkar, M. Ghosh, S. P. Maciejewski, J. Kubicki und K. Dobek, *Photochem. Photobiol. B*, 2005, **78(2)**, 93–98.
- [16] R. Šachl, M. Štěpànek, K. Procházka, J. Humpolíčková und M. Hof, *Langmuir*, 2008, **24**, 288–295.

- [17] R. Šachl, M. Uchman, P. Matějček, K. Procházka, M. Štěpánek und M. Špírková, *Langmuir*, 2007, **23**, 3395–3400.
- [18] S. Gosh, A. Adhikari, U. Mandal, S. Dey und K. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem B*, 2007, **111**, 8775–8780.
- [19] C. D. Grant, M. R. DeRitter, K. E. Steege, T. A. Fadeeva und E. W. Castner, *Langmuir*, 2005, **21**, 1745–1752.
- [20] G. Weber und F. J. Farris, *Biochemistry*, 1979, **18**, 3075.
- [21] J. R. Lakowicz, D. A. Bevan, B. P. Maliwal, H. Cherek und A. Balter, *Biochemistry*, 1983, **22**, 5714–5722.
- [22] E. v. Lippert, *Z. Elektrochem.*, 1957, **61**, 962–975.
- [23] N. Mataga, Y. Kaifu und M. Koizumi, *Chm. Soc. Jpn.*, 1956, **29**, 465–470.
- [24] V. J. Tomin, *Optica Applicata*, 2006, **XXXVI(4)**, 483–487.
- [25] V. J. Tomin, M. Brozis und J. Heldt, *Z. Naturforsch.*, 2003, **58 a**, 109–117.
- [26] S. Fahsel, *Charakterisierung der fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften des Fluorophors LAURDAN*, Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1999.
- [27] C. J. Seliskar und L. Brand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5414–54209.
- [28] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy 3. Ed*, 2006.
- [29] M. Hof, *Vortragsskript*, 2008.
- [30] N. Naarmann, *Charakterisierung und Kontrolle selbstorganisierter Peptidhelixbündel in Phospholipidmembranen*, Doktorarbeit, Universität Regensburg, 2005.
- [31] A. Balter, W. Nowak, W. Pawelkiewicz und A. Kowalczyk, *Chem. Phys. Let.*, 1988, **143**, 565.
- [32] J. Catalan, P. Perez, J. Laynez und F. G. Blanco, *J. Fluor.*, 1991, **1**, 215–23.
- [33] A. Thiede, *Werkstoffe der Elektrotechnik: Dielektrische Werkstoffe (IV)*, *Vorlesungsskript*, 2005.
- [34] T. Tamaki, *Bull. chem. Soc. Jpn.*, 1982, **55**, 1761–1767.
- [35] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1963, **661**, 1–37.
- [36] E. M. K. Tamaki, *J. A. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3253–3260.
- [37] I.-W. Kim, M. D. Jang, Y. K. Ryu, E. H. Cho, Y. K. Lee und J. H. Park, *Analytical Sciences*, 2002, **18**, 1357.

- [38] Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.*, 1993, **22**, 409.
- [39] E. I. Vorkunova und Y. A. Levin, *Zh. Obshch. Khim.*, 1984, **54**, 1349.
- [40] M. J. Kamlet, J. C. M. Abboud und R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1981, **13**, 485.
- [41] F. Effenberger und F. Würthner, *Angew. Chem.*, 1993, **105(5)**, 742–744.
- [42] H. L. Friedman, *J. Chem. soc. Faraday Trans.*, 1983, **79**, 1465–1467.
- [43] E. W. Castner, B. Bagchi, M. Maroncelli, S. P. Webb, A. J. Ruggiero und G. R. Fleming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 363–372.
- [44] D. S. Venables und C. A. Schmuttenmaer, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 11222.
- [45] C. Bamford und R. Compton, *Chemical Kinetics*, Elsevier, New York, 1985.
- [46] E. W. Castner und M. Maroncelli, *Journal of Molecular Liquids*, 1998, **77**, 1–36.
- [47] S. Mashimo, S. Kuwabara, S. Yagihara und K. Higasi, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 3292.
- [48] J. Barthel und R. Buchner, *Pure and Appl. Chem.*, 1991, **63(10)**, 1473–1482.
- [49] B. A. Rowe, C. A. Roach, J. Lin, V. Asiago, O. Dmitrenko und S. L. Neal, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 13402–13412.
- [50] F. Thienemann, *Einfluss von all-trans-Retinsäure (ATRA) auf die Expression von Differenzierungsmarkern bei humanen Mastzellen unterschiedlicher Reifegrade*, Doktorarbeit, Fakultät der Charité - Universitätsmedizin Berlin, 2006.
- [51] B. Watzl und A. Bub, *Ernährungsumschau*, 2001, **48(2)**, 71–74.
- [52] X.-D. Wang und R. M. Russel, *Nutr. Rev.*, 1999, **57**, 263–272.
- [53] T. Polívka und V. Sundström, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 2021.
- [54] J. Xiang, F. S. Rondonuwu, Y. Kakitani, R. Fujii, Y. Watanabe, Y. Koyama, H. Nagae, Y. Yamano und M. Ito, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 17066.
- [55] Y. Koyama, T. Miki, X.-F. Wang und H. Nagae, *Int. J. Mol. Sci.*, 2009, **10**, 4575–4622.
- [56] P. W. Lohse, R. Bürsing, T. Lenzer und K. Oum, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 3048–3057.
- [57] P. W. Lohse, F. Ehlers, K. Oum, M. Scholz, M. Kopczynski und T. Lenzer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 2230–2232.
- [58] P. W. Lohse, F. Ehlers, K. Oum, M. Scholz und T. Lenzer, *Chem. Phys.*, 2010, **1-2(19)**, 45–49.

- [59] P. Lohse, *Laserspektroskopische Untersuchungen zur Dynamik von ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe molekularer Sonden*, Doktorarbeit, Universität Göttingen, 2010.
- [60] T. Polívka und V. Sundström, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **477**, 1–111.
- [61] T. Lenzer, F. Ehlers, M. Scholz, R. Oswald und K. Oum, *PCCP*, 2010, **12**, 8832.
- [62] H. A. Frank, J. A. Bautista, J. Josue, Z. Pendon, R. G. Hiller, F. P. Sharples, D. Gosztola und M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 4569–4577.
- [63] M. Fuciman, M. M. Enriquez, S. Kaligotla, D. M. Niedzwiedzki, T. Kajikawa, K. Aoki, S. Katsumura und H. A. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 4436–4445.
- [64] M. Kopczynski, F. Ehlers, T. Lenzer und K. Oum, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 5370–5381.
- [65] F. Ehlers, D. Wild, T. Lenzer und K. Oum, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 2257–2265.
- [66] S. Stalke, *Ultraschnelle transiente Pump-Probe-Absorptionsspektroskopie an carbonyl-substituierten Carotinoiden*, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2006.
- [67] M. M. Enriquez, A. M. L. M. Fuciman, N. L. Wagner, R. R. Birge und H. A. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 12416–12426.
- [68] D. A. Wild, K. Winkler, S. Stalke, K. Oum und T. Lenzer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2499.
- [69] T. Polívka, S. Kaligotla, P. Chábera und H. A. Frank, *PCCP*, 2011, **13**, 10787.
- [70] D. Zigmantas, R. G. Hiller, A. Yartsev, T. Polívka und V. Sundström, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 10296–10306.
- [71] D. Zigmantas, R. G. Hiller, F. P. Sharples, H. A. Frank, T. Polívka und V. Sundström, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 3009.
- [72] L. Premvardhan, D. J. Sandberg, H. Fey, R. R. Birge, C. Büchel und R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 11838–11853.
- [73] D. Zigmantas, R. G. Hiller, A. Yartsev, T. Polívka und V. Sundström, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 5339–5348.
- [74] E. Papagiannakis, D. S. Larsen, I. H. M. van Stokkum, M. Vengris, R. G. Hiller und R. van Grondelle, *Biochemistry*, 2004, **43**(49), 15303–15309.
- [75] F. Ehlers, *Pump-Superkontinuum-Probe-Spektroskopie von Carotinoiden in organischen Lösungsmitteln*, Doktorarbeit, Universität Göttingen, 2010.
- [76] C. L. Group, *Operators manual, Vitesse*, 2002.

- [77] C. L. Group, *Operators manual, Rega 9000*, 1997.
- [78] B. Valentin, *Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie von all-trans-1,4-Diphenyl-1,3-butadien in überkritischer Lösung und in der Gasphase*, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2006.
- [79] T. Steinel, *Untersuchungen zur Reaktionsdynamik von Diphenylpolyenen in Lösung mittels Femtosekunden Fluoreszenz-Konversions-Spektroskopie*, Doktorarbeit, Universität Göttingen, 2000.
- [80] C. L. Group, *Datenblatt, OPA 9850*, 2001.
- [81] O. 7.5 E Origin Lab Corporation Northhampton MA 01060 USA, 2003.
- [82] O. 8.0 E Origin Lab Corporation Northhampton MA 01060 USA, 2008.
- [83] P. Ilich und F. G. Prendergast, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 4441.
- [84] V. J. Tomin, *Optica Applicata*, 2006, **XXXVI(4)**, 523–528.
- [85] S. Mukherje und A. Chattopadhyay, *J. Fluor.*, 1995, **5**, 237.
- [86] M. Hof und P. Lianos, *Langmuir*, 1997a, **13**, 290–294.
- [87] K. A. Kozyra, J. R. Heldt und J. Heldt, *Biophys. Chem.*, 2006, **121**, 57–64.
- [88] A. Walther, *Persönliche Mitteilungen*, 2009/2010.
- [89] A. Walther, *Zeitaufgelöste Spektroskopie zur Aufklärung der Dynamik neuartiger perylenbasierter Farbstoffe im S₁-Zustand*, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 2008.
- [90] D. Kosumi, T. Kusumoto, R. Fujii, M. Sugisaki, Y. Iinuma, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, H. A. Frank und H. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **483**, 95–100.
- [91] E. E. Ostroumov, *Ultrafast relaxation dynamics of Carotenoid excited states*, Doktorarbeit, Universität Düsseldorf, 2010.
- [92] H. Cong, D. M. Niedzwiedzki, G. N. Gibson und H. A. Frank, *J. Phys. Chem B*, 2008, **112**, 3558–3567.
- [93] J. D. Simon, *Pure and Appl. Chem.*, 1990, **62(12)**, 2243–2250.
- [94] W. M. I. Maple 13, Maplesoft, 2009.

Lebenslauf

Göttingen, den 17.08.2011

Geboren wurde ich am 01.04.1980 in Hannover. Seitdem besitze ich die deutsche Staatsangehörigkeit. Meine Eltern heißen Maria-Anna Stalke (geb. Schmeller) und Ulrich Stalke und meine Geschwister Amelie und Matthias. In den Jahren 1986 bis 1990 besuchte ich die Kurt-Schumacher-Grundschule und anschließend die Orientierungsstufe in Anderten. Das Abitur folgte 1999 am Kurt-Schwitters-Gymnasium in Misburg, mit den Leistungskursen Politik und Biologie. Während meines darauffolgenden Zivildienstes im Seniorenzentrum St. Martinshof in Misburg absolvierte ich einen Fernkurs in Molekularbiologie an der Universität Karlsruhe.

Die Immatrikulation an der Georg-August-Universität im Studiengang Chemie erfolgte im Wintersemester 2000/01. Das Vordiplom in Chemie erhielt ich im Sommersemester 2003. Im Sommersemester 2004 ging ich für ein dreimonatiges Praktikum nach Frankreich an die Université Pierre et Marie Curie in Paris. Aus dieser Arbeit ging eine Veröffentlichung zur Totalsynthese von Polyhydroxypiperidinen hervor (Org. Lett. *0*, 2005).

Schließlich begann ich am 15. Dezember 2005 unter der Leitung von Dr. Thomas Lenzer in der Arbeitsgruppe von Prof. Troe meine Diplomarbeit zum Thema 'Ultraschnelle Pump-Probe-Absorptionsspektroskopie an carbonylsubstituierten Carotinoiden'. In diesem Rahmen sind bisher zwei Veröffentlichungen über die extreme Lösungsmittelabhängigkeit der Relaxationsdynamik des ersten angeregten Zustands von 12'- β -Apo-12'-Carotinal (PCCP, *8*, 2006) und von β -Apo-Carotinsäuren verschiedener Konjugationslängen (PCCP, *10*, 2008) entstanden.

Im Zeitraum von 2006-2011 führte ich meine Untersuchungen zur ultraschnellen Dynamik von Farbstoffen in verschiedenen Umgebungen in der Gruppe von Prof. Troe und unter Betreuung von Prof. Lenzer fort. Nebenbei absolvierte ich ein Fernstudium zur Lasertechnik (mit Abschluss, Lasersicherheitsbeauftragter) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Ferner wurden, in einer Kooperation mit Prof. Schroeder von der Universität Göttingen und Dr. Pavel Matějčiček und Prof. Karel Procházka von der Charles Universität in Prag, Untersuchungen zur Ultrakurzeitdynamik der Fluoreszenzsonde Patman durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden in der vorliegenden Dissertation zusammengefasst.