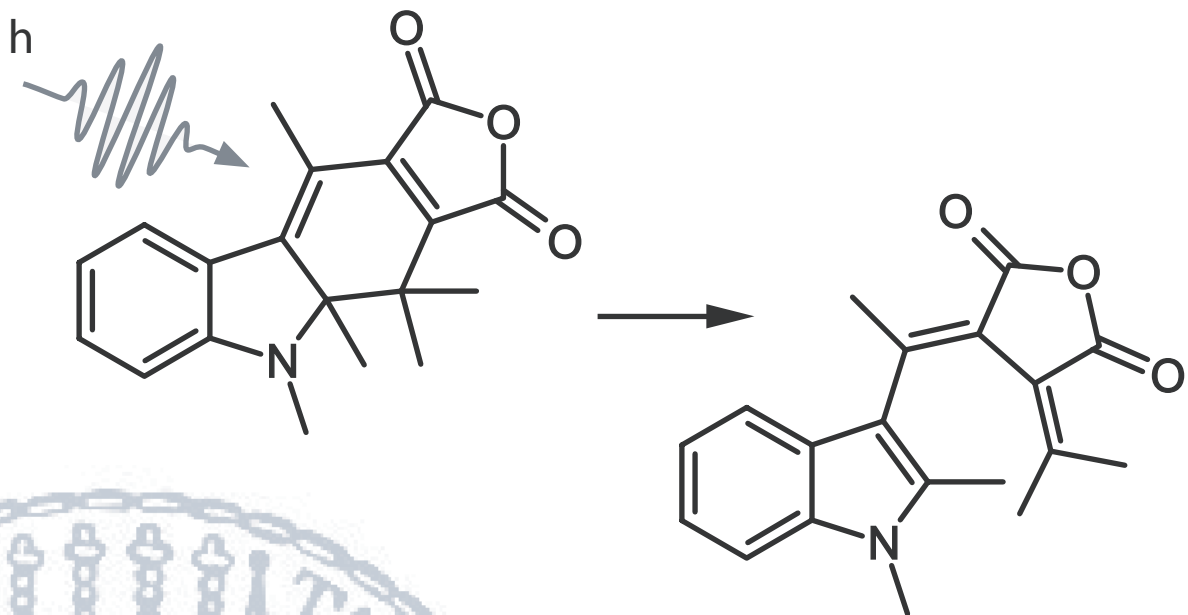


---

# Die photochrome Ringöffnungsreaktion der Indolyfulgide

---



Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth

Zweitgutachter: Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 2007

---

# **Die photochrome Ringöffnungsreaktion der Indolyfulgide**

**Stephan Malkmus**

---

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

vorgelegt von  
Stephan Malkmus  
aus Fürstenfeldbruck

München, den 2. Oktober 2007



---

## Zusammenfassung

Fulgide gehören zu den photochromen molekularen Schaltern auf der Basis eines  $6\pi$ -elektrozyklischen Systems. Ihre ausgeprägte Photochromie wird von einer photoinduzierten, reversiblen Ringöffnung bestimmt: Das farbige Isomer mit geschlossenem Ring wird dabei durch sichtbares Licht in ein farbloses, offenes Isomer überführt. Mithilfe der transienten Absorptionsspektroskopie im UV/VIS und im mittleren IR konnten in der vorliegenden Arbeit entscheidende Fortschritte im Verständnis der perizyklischen Ringöffnung von Fulgiden und von chemisch nahe verwandten Fulgimiden erreicht werden.

Erstmals konnte die Kinetik der Ringöffnungsreaktion im Detail vermessen und damit der Reaktionsweg der Ringöffnung aufgeklärt werden: Die Messergebnisse deuten auf einem Modell mit einer direkten photochemischen Umwandlung auf der Zeitskala von wenigen Pikosekunden und ohne langlebige Intermediate hin.

Nach Anregung des geschlossenen Isomers in den angeregten  $S_2$ -Zustand alternative Reaktionspfade abläuft. Die Mehrheit der  $S_2$ -angeregten Moleküle beschreiten einen direkten Reaktionsweg, während nur etwa 40% die bekannte Abfolge (Kasha-Regel) der molekularen Prozesse für Photoreaktionen aus höheren elektronischen Zuständen durchlaufen: Zunächst erfolgt eine Relaxation in den niedrigsten elektronisch angeregten Zustand und von dort die „normale“  $S_1$ -Photochemie.

Weiter werden die Auswirkungen optischer und thermischer Überschussenergie auf die Quanteneffizienz der Ringöffnungsreaktion der Fulgide untersucht. Ein einfaches Modell auf der Basis der Arrhenius-Gleichung wird entwickelt, das davon ausgeht, dass beide Arten der Energiezufuhr eine äquivalente photochemische Wirkung zeigen, dass also optische Überschussenergie sehr schnell themalisiert. Zentrales Element ist dabei ein Konversionskoeffizient, der es in linearer Näherung erlaubt, optische Überschussenergie in zusätzliche thermische Energie umzurechnen.

Im Zusammenhang mit potentiellen Anwendungen ist es gelungen, den Prototyp eines extrem schnellen, rein optischen Schreib/Lese/Lösch/Lese Operationszyklus auf molekularer Basis zu realisieren. Dieses „proof of principle“ Experiment demonstriert, dass die einzelnen Elemente des Zyklus basierend auf photochromen Fulgiden mit einer Taktrate von 250 GHz kombiniert werden können.

---

## Abstract

Fulgides belong to the class of photochrome molecular switches based on a  $6\pi$ -electron-system. Their pronounced photochromism is governed by a photoinduced reversible ring opening: The colored ring-closed isomer is converted by visible light into a colorless ring-opened isomer. Using transient absorption spectroscopy in the ultraviolet, visible and near-infrared spectral range decisive progress has been achieved in understanding the pericyclic cycloreversion reaction of fulgids and the chemically close related fulgimids.

For the first time the kinetics of the ring-opening reaction could be measured in detail and thereby the reaction pathway could be elucidated: the experimental results can be interpreted in a model with a direct photochemical transition on the timescale of a few picoseconds without long-lived intermediates.

After excitation of the ring-closed isomer into the higher excited  $S_2$ -state, that though the same overall photoreaction occurs as in comparison with  $S_1$ -excitation, an alternative reaction pathway appears. The majority of the  $S_2$ -excited molecules passes this reaction pathway and only about 40% step through the most common succession („Kasha rule“) of the molecular processes for photoreactions from higher electronically excited states. Firstly a relaxation into the lowest excited state ( $S_1$ ) occurs and subsequently the normal  $S_1$ -photochemistry follows.

Furthermore, the effect of optical and thermal excess energy on the quantum yield of the fulgide ring opening reaction is investigated. A simple model is developed, which is based on the equivalent photochemical effect of these two kinds of additional energy. Thereby the central element is a conversion coefficient that allows for translation (in a linear approximation) of optical excess energy into additional thermal energy.

In terms of applications the prototype of an ultrafast all-optical write/read/erase/read operation cycle based on photochromic fulgides was realized. This „*proof of principle*“ experiment demonstrates that the single elements of the cycle can be combined with a clock rate of at least 250 GHz. For future application concepts molecular *bits* based on photochromic fulgides represent attractive building blocks.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>5</b>
2.1	Stationäre Spektroskopie . . . . .	5
2.2	Ultrakurzzeitspektroskopie . . . . .	7
2.3	Probenpräparation . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Fulgide/Fulgimide</b>	<b>15</b>
3.1	Die Molekülklassen der Fulgide und Fulgimide . . . . .	15
3.2	Stationär-spektroskopische Charakterisierung . . . . .	21
3.3	Anwendungen molekularer Schalter . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Ultraschnelle Ringöffnung der Fulgimide</b>	<b>29</b>
4.1	Transiente Absorption im UV/VIS . . . . .	29
4.2	Transiente Absorption im mittleren IR . . . . .	32
4.3	Modell für die Ringöffnung der Fulgimide und Fulgide . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Alternativer Reaktionspfad bei <math>S_2</math>-Anregung</b>	<b>37</b>
5.1	Ringöffnung nach $S_1$ -Absorption . . . . .	38
5.2	Ringöffnung nach $S_2$ -Absorption . . . . .	40
5.3	Vergleich der Ringöffnungen: $S_1$ - vs. $S_2$ -Anregung . . . . .	41
<b>6</b>	<b>Thermische vs. optische Überschussenergie</b>	<b>45</b>
6.1	Quantenausbeute der Fulgide und Fulgimide . . . . .	46
6.2	Zeitliche Abfolge der molekularen Prozesse . . . . .	47
6.3	Das Modell . . . . .	48
<b>7</b>	<b>Demonstration eines ultraschnellen Schreib-Lösch-Zyklus</b>	<b>53</b>
7.1	Molekulare Schalter als Datenspeicher . . . . .	53
7.2	Dynamik des Schreib-Lösch-Zyklus . . . . .	55
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>61</b>
<b>A</b>	<b>Publikationslisten</b>	<b>63</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>65</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>67</b>





# 1 Einleitung

Die optische Spektroskopie<sup>1</sup> wird seit mehr als 200 Jahren in den verschiedensten Zweigen von Technik und Naturwissenschaften, insbesondere in Physik und Chemie, aber auch in der Medizin, Biologie oder Astronomie, eingesetzt. Sie überdeckt in beispielloser Weise einen breiten analytischen Anwendungsbereich. Sie ist hochspezifisch. Eigenschaften von Molekülen wie Atomen lassen sich dadurch sowohl qualitativ als auch quantitativ analysieren. Die Bestimmung verschiedener optischer Parameter als Funktion der Wellenlänge („Spektrum“) oder der Zeit („Kinetik“) liefert wertvolle Informationen, die mit anderen Analyseverfahren oft nicht gewonnen werden können. [1]

Die Chemie profitierte neben der Physik am stärksten von der rasanten Entwicklung der optischen Spektroskopie. Neben dem analytischen Nutzen spielt in einem speziellen Bereich der Chemie – der Photochemie – das Licht auch eine wichtige Rolle als Reagenz, beim Auslösen oder Steuern photochemischer Reaktionen. Dieses interdisziplinäre Gebiet der Photochemie beschreibt die Chemie der angeregten Zustände. Analog zur Grundzustandschemie gibt es auch hier vielfältige Reaktionsmodelle, Gesetzmäßigkeiten und Regeln, die diese oft unimolekularen Reaktionen beschreiben. [2]

Die Spektroskopie, zumal die zeitauflösende Spektroskopie, kann der Photochemie wertvolle Informationen liefern. Zum einen werden durch die spektrale Identifikation von Zwischenzuständen wichtige Beiträge zur Aufklärung der involvierten Intermediate und damit der Reaktionswege geleistet. Zum anderen können durch das Vermessen der photochemischen Reaktionskinetik Rückschlüsse auf den Charakter der Reaktion gezogen werden. Darüber hinaus werden mithilfe der Abhängigkeiten der Dynamik von verschiedenen Parametern wie Temperatur, Lösungsmittel oder Wellenlänge der Anregung wichtige Informationen für die Klassifizierung der Reaktion gewonnen. [3]

Da Edukte und Produkte einer photochemischen Umsetzung im allgemeinen unterschiedliche Absorptionsspektren haben, weisen photochemische Reaktionen eine lichtinduzierte Änderung der Absorptionseigenschaften (Farbumschlag) auf. Jedoch ist der Begriff der „*Photochromie*“ nach IUPAC [4] auf reversible, lichtinduzierte Farbänderungen im sichtbaren Spektralbereich beschränkt. Dieser Farbumschlag geht mit molekularen Veränderungen struktureller und elektronischer Natur einher. Der Begriff des „molekularen Schalters“ erscheint daher für reversible von außen manipulierbare Moleküle gerechtfertigt. Ein makroskopisch induzierbares Hin- und Zurück-Schalten mikroskopischer Zustände und Eigenschaften ist nicht nur aus akademischer Sicht, sondern auch vor dem Hintergrund potentieller Anwendung hochinteressant. [5]

---

<sup>1</sup>Unter optischer Spektroskopie soll hier die Spektralphotometrie vom fernen ultravioletten (UV) über den sichtbaren (VIS) bis zum mittleren infraroten (IR) Spektralbereich verstanden werden.

Unter den bekannten photochromen Reaktionen organischer Moleküle sind die so genannten  $4n + 2$  - Systeme, die für  $n = 1$  auf einem  $6\pi$  - elektrozyklischen Ringschluß basieren, eine wichtige Untergruppe. Beispiele für solche photochromen Verbindungen sind Spiropyrane, Diarylethene und Fulgide. [6] Anders als die Kinetik der Photoreaktionen der Diarylethene und der Spiropyrane war jedoch die Reaktionsdynamik, insbesondere die der Dezyklisierung der Fulgide bisher noch nicht sehr detailliert untersucht. [7] In diesem Sinne wird mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit eine Lücke auf dem Weg zu einem besseren Verständnis der Photochemie der Fulgide geschlossen.

Die so genannte Anrege-Abtast-Spektroskopie ist das ideale Mittel, um ultraschnelle photochemische Reaktionen zu verfolgen. Dabei wird durch einen intensiven kurzen Lichtimpuls (Anregeimpuls) in einer Probe die zu untersuchende Photochemie ausgelöst. Ein zweiter, geeignet verzögerter Lichtimpuls wird dazu genutzt, die vom ersten Impuls induzierten Veränderungen in der Transmission der Probe zu detektieren (Abtastimpuls). Die Dauer der beiden Impulse bestimmt die Zeitauflösung des Experiments. Sowohl für das Auslösen der Photochemie, als auch für die spektroskopische Analyse benötigt man bei dieser Methode ultrakurze, spektral abstimmbare Lichtimpulse in den interessierenden Spektralbereichen. [8] Diese Methode der hochzeitauflösenden transienten Absorptionsspektroskopie wird – wie in den folgenden Kapiteln dargestellt – dazu benutzt, um die photochrome Ringöffnungsreaktion spezieller Indolylfulgide in Abhängigkeit mehrerer Parameter zu untersuchen.

**Struktur dieser Arbeit** Die vorliegende Dissertation enthält in fünf Kapiteln Ergebnisse transientser Absorptionsexperimente zur Untersuchung der Ringöffnungsreaktion der Fulgide/Fulgimide im sichtbaren Spektralbereich auf der Grundlage von vier Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften. Insgesamt wurde darauf geachtet, dass die Kapitel 2 bis 4 die gemeinsamen Grundlagen bilden und die Kapitel 5 bis 7 jeweils einen eigenständigen Charakter haben. Letztere können daher fast unabhängig voneinander gelesen werden. Prinzipiell besteht diese Arbeit neben der Einleitung aus sieben weiteren Kapiteln, die nach folgendem Prinzip strukturiert sind:

**Kapitel 2** gibt einen knappen Überblick über die experimentellen Methoden die dieser Dissertation zugrunde liegen. Neben den stationär-spektroskopischen Methoden wird auf die Anrege-Abtast-Spektroskopie, insbesondere auf die Realisierung der verschiedenen Frequenzkonversionen eingegangen. Ferner wird knapp die Probenpräparation erwähnt.

In **Kapitel 3** wird die untersuchte Molekülgruppe der photochromen Fulgide/Fulgimide eingeführt. Ihre stationär-spektroskopischen Eigenschaften in verschiedenen Spektralbereichen werden vorgestellt und ihre Photochemie, eine reversible Ringschlussreaktion sowie eine E/Z-Isomerisierung, skizziert. Es wird ein Überblick über den Stand der Forschung gegeben, wobei das besondere Augenmerk den zeitauflösenden Studien zu Fulgiden/Fulgimiden gilt. Mit einer Diskussion verschiedener Einflüsse auf die Quantenausbeute und möglicher Anwendungsgebiete molekularer Schalter schließt das Kapitel.

---

**Kapitel 4** stellt Ergebnisse verschiedener zeitaufgelöster Untersuchungen der Ringöffnungsreaktion (vgl. [9]) gegenüber und fasst sie in einem Modell für diese perizyklische Photoreaktion zusammen. Es kamen die komplementären Methoden der transienten Absorption im UV/VIS und im mittleren IR zum Einsatz, die auf der einen Seite über elektronische und auf der anderen Seite über vibronische Eigenschaften des Moleküls Aufschluss geben. Erstmals konnte die Dynamik für eine Reaktion dieser Art mit hinreichender zeitlicher Genauigkeit vermessen werden. Bei der photoinduzierten Dezyklisierung der Indolylfulgide/-fulgimide handelt es sich um eine ultraschnelle, direkte Reaktion aus dem angeregten Zustand ohne langlebige Intermediate auf der Zeitskala von wenigen Pikosekunden.

In **Kapitel 5** wird nachgewiesen, dass die Dezyklisierungseffizienz der Fulgide stark davon abhängt, in welcher Absorptionsbande die Reaktion ausgelöst wird (vgl. [10]). Durch den Vergleich zeitaufgelöster Messung der transienten Absorption bei  $S_1$ - und  $S_2$ -Anregung wird gezeigt, dass der Unterschied in der Ausbeute auf unterschiedliche Reaktionspfade zurückzuführen ist. Das konventionelle Modell für Photoreaktionen aus höheren elektronischen Zuständen beschreibt zunächst eine Relaxation in den niedrigsten angeregten Zustand und erst anschließend die photochemische Reaktion. In diesem Kapitel gelingt der Nachweis, dass dieses Bild nicht auf die Ringöffnung der Fulgide zutrifft.

**Kapitel 6** enthält einen Vergleich der Auswirkungen von Überschussenergie auf photochemischen Reaktionen (vgl. [11]). Dabei wird der Einfluss optischer und thermischer Überschussenergie auf die Quantenausbeute der thermisch aktivierbaren Ringöffnungsreaktion der Fulgide gegenübergestellt. Ein einfaches Modell auf der Basis der Arrhenius-Gleichung wird entwickelt. Es enthält einen Konversionskoeffizienten, der es in linearer Näherung erlaubt, optische Überschussenergie in zusätzliche thermische Energie umzurechnen.

Schließlich wird in **Kapitel 7** die Realisierung des Prototypen eines rein optischen Schreib-/Lese/Lösch/Lese Operationszyklus basierend auf photochromen Fulgiden gezeigt (vgl. [12]). Dieses „proof of principle“ Experiment demonstriert, dass die einzelnen Elemente dieses Zyklus mit einer Taktrate von 250 GHz kombiniert werden können, was einen wichtigen Schritt auf dem Weg zu einer *molekularen Photonik* darstellt.



## 2 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden kurz die Details sowohl der stationären, als auch der zeitauflösenden spektroskopischen Methoden vorgestellt, die in den folgenden Kapiteln zur Anwendung kommen. Abschließend wird noch die Probenpräparation beschrieben.

### 2.1 Stationäre Spektroskopie

**Absorptionsspektroskopie** Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten stationären UV-VIS Absorptionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer Lambda19 UV-VIS-NIR der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Dabei wird die transmittierte Intensität  $I$  durch eine Probe im Vergleich zu einer Referenz  $I_0$  abhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes ermittelt. Der negative dekadische Logarithmus des Verhältnisses  $\frac{I}{I_0}$  wird als optische Dichte  $OD$  bezeichnet,  $OD = -\log(\frac{I}{I_0})$ , und gibt gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz,  $OD = -\epsilon(\lambda) \cdot s \cdot c$ , bei bekannter Schichtdicke  $s$  und Konzentration  $c$ , Aufschluss über den wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizient  $\epsilon(\lambda)$  des Moleküls (vgl. [1]). Die Kenntnis dieser Größe für Photoedukt und -produkt ist für eine genaue Bestimmung der Quantenausbeute einer photochemischen Reaktion, wie sie nachfolgend beschrieben ist, unerlässlich. Wiederholtes Vermessen der Absorptionsspektren der photochromen Fulgidlösungen ergibt stets gleiche Ergebnisse, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die geringe, aber notwendige Belichtung während einer stationären Absorptionsmessung keinen messbaren photochemischen Effekt auf diese Proben hat.

**Photochemische Quantenausbeuten** In dieser Arbeit werden immer wieder Aussagen auf der Grundlage von Messungen der Quanteneffizienz getroffen. Deshalb wird hier knapp auf das Messprinzip eingegangen: Die Quantenausbeute  $\Phi_{A \rightarrow B}$  einer photochemischen Reaktion  $A \rightarrow B$  kann unter der Voraussetzung thermodynamisch stabiler Edukte und Produkte sowie spektral separierter Absorptionsbanden in einem einfachen stationären Belichtungsexperiment direkt bestimmt werden. Die Bestimmung ist entsprechend der Definition der Quantenausbeute (vgl. Glg. (2.1)) auf die Messung der beiden Größen, Anzahl der angeregten Moleküle  $n_{exc}^{mol}$  und Anzahl der geschalteten Moleküle  $n_{swi}^{mol}$ , zurückzuführen.

$$\Phi := \frac{n_{swi}^{mol}}{n_{exc}^{mol}} \quad (2.1)$$

Die Anzahl der durch Licht angeregten Moleküle  $n_{exc}^{mol}$  ist in einer reinen Probe identisch mit der Zahl der absorbierten Photonen  $n_{abs}^{pho}$ . Für hohe optische Dichten, bei denen nahezu alle eingestrahnten Photonen absorbiert werden, kann diese Größe experimentell leicht konstant gehalten werden. Sie entspricht bei stark absorbierenden Lösungen den insgesamt eingestrahnten Photonen  $n_{inc}^{pho}$ . Eine Messung der eingestrahnten Lichtleistung  $P$  bei definierter

Belichtungsdauer  $t$  und Photonenenergie  $E_{pho}$  ist dann identisch mit einer Bestimmung der Zahl der absorbierten Photonen  $n_{abs}^{pho}$ , denn es gilt folgender Zusammenhang:

$$n_{exc}^{mol} = n_{abs}^{pho} = n_{inc}^{pho} = \frac{P \cdot t}{E_{pho}} = \frac{P \cdot t \cdot \lambda_{inc}}{h \cdot c}, \quad (2.2)$$

wobei  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\lambda_{inc}$  die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts ist.

Die Zahl der durch Licht geschalteten Moleküle  $n_{swi}^{mol}$  lässt sich bei photochromen Substanzen mit thermodynamisch stabilen Isomeren aus den Veränderungen des Absorptionsspektrums bestimmen. Das kann zum Beispiel aus dem Ausbleichen einer Bande des Ausgangsisomers, oder dem Anwachsen einer Bande des Produktisomers geschehen. Für isolierte Banden mit  $\epsilon$  als Extinktionskoeffizienten und  $s$  als Schichtdicke der Messküvette gilt:

$$\Delta OD = \Delta C \cdot \epsilon \cdot s \quad (2.3)$$

Mit dem allgemeinen Zusammenhang zwischen der Konzentration  $C$  und der absoluten Anzahl von Molekülen  $n = N_A \cdot V \cdot C$  ( $N_A$ : Avogadrozahl,  $V$ : Volumen,  $C$ : Konzentration) folgt dann:

$$n_{swi}^{mol} = \frac{N_A \cdot V \cdot \Delta OD}{\epsilon \cdot s} \quad (2.4)$$

Insgesamt ergibt sich mit den Gleichungen (2.1) bis (2.4) folgende Beziehung:

$$\Phi = \frac{h \cdot c \cdot N_A \cdot V}{P \cdot t \cdot \lambda_{inc} \cdot \epsilon \cdot s} \cdot \Delta OD \quad (2.5)$$

Diesem Messprinzip<sup>1</sup> folgend wurden die Quanteneffizienzen der Photoreaktionen einiger Fulgid- und Fulgididlösungen bestimmt. Auf die experimentelle Realisierung wird in anderen Arbeiten (vgl. [13, 14, 15, 16]) genauer eingegangen. Dort finden sich auch die Möglichkeiten, bzw. Beschränkungen beim Variieren verschiedener Parameter. Das sind zum Beispiel die Temperatur der Lösung, die Anregewellenlänge der Belichtung oder das verwendete Lösungsmittel.

**Photostationäre Zustände** Bei dauerhafter Bestrahlung einer Lösung eines photoreaktiven Moleküls mit Licht bestimmter Wellenlänge  $\lambda$  stellt sich nach einiger Zeit ein definiertes, konstantes Verhältnis der einzelnen Isomerkonzentrationen ein. Falls alle Isomere bei dieser Wellenlänge absorbieren, ist dieses Verhältnis unabhängig von deren Anfangskonzentrationen und wird photostationäres Gleichgewicht, oder kurz PSS <sup>$\lambda$</sup> , genannt<sup>2</sup>. Der photostationäre Zustand wird von den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon(\lambda)$  der Isomere und den (lösungsmittelabhängigen) Quantenausbeuten der entsprechenden Photoreaktionen bestimmt. Daher hängt er neben der Wellenlänge des Lichts auch vom Lösungsmittel ab. Experimentell zur Verfügung stehen entsprechend der Quecksilberbogen-Lampe<sup>3</sup> Linien bei 313 nm, 365 nm, 405 nm, 431 nm. Hinzu kommen noch die Wellenlängen diverser Laser: 414 nm, 473 nm, 532 nm

<sup>1</sup>In der Literatur ist hauptsächlich eine andere Methode zu finden [17, 18, 19, 20].

<sup>2</sup>PSS: kurz für engl. Photo Stationary State.

<sup>3</sup>Lightningcure L8444 der Firma Hamamatsu, Japan

und 633 nm. Der photostationäre Zustand wird immer dann verwendet, wenn die Bedingungen der Messung einen messbaren Effekt auf die Zusammensetzung der Probe haben. Dieser unerwünschte Einfluss kann durch intensives, dauerhaftes Belichten ausgeglichen werden, da dadurch das PSS aufrecht gehalten wird.

Ein solches photostationäres Gleichgewicht ist eigentlich nur für spektrale Bereiche definiert, in denen alle beteiligten Isomere absorbieren, für die Fulgide also nur im UV-Bereich (vgl. z.B. Abb. 3.4). Mit PSS<sup>VIS,365</sup> soll dann der definierte Zustand gemeint sein, den man erhält, wenn man eine Probe, die sich ursprünglich im PSS<sup>365</sup> befand, dann nur mit Licht im sichtbaren Spektralbereich ausreichend lange belichtet. Die meisten der in dieser Arbeit vorgestellten zeitaufgelösten Experimente fanden im PSS<sup>365</sup>, PSS<sup>431</sup> oder PSS<sup>VIS,365</sup> statt.

**Fluoreszenzspektroskopie** Da Fulgide/Fulgimide lediglich sehr schwach fluoreszieren, wurden die gezeigten Fluoreszenzspektren (vgl. Abb. 3.4, 4.1) mit einer empfindlichen CCD-Kamera (vgl. [21]) aufgenommen. Darüber hinaus wurden optisch dichte Lösungen ( $OD = 2$ ) und hohe Leistungen des Anregungslichtes ( $P = 200 \mu W$ ) verwendet. Das bedeutet für photoreaktive Moleküle aber auch, dass ein nicht zu vernachlässigender Anteil eine photochemische Umwandlung durchläuft. Daher sind die gezeigten Fluoreszenzspektren in einer Durchflussküvette und in einem PSS bestimmt worden.

**FTIR-Spektroskopie** Die Charakterisierung der molekularen Schalter im infraroten Spektralbereich geschah mittels eines FTIR-Spektralphotometers<sup>4</sup>. Im mittleren IR-Spektralbereich absorbieren Moleküle, falls die Photonenenergie einer Schwingungsmoden entspricht. Da die Eigenschwingungen stark von der Molekülstruktur abhängen, ist die IR-Spektroskopie besonders sensitiv auf Strukturänderungen. Man spricht sogar vom „fingerprint“-Bereich<sup>5</sup>, in dem sich Moleküle durch ihr charakteristisches Absorptionsspektrum identifizieren lassen. [22] Das Absorptionsspektrum der gesamten Probe wird vermessen, der Beitrag des Lösungsmittels wird dabei mithilfe einer Referenzmessung abgezogen. Durch Subtraktion der Spektren von verschiedenen PSS<sup>λ</sup> erhält man Differenzspektren, die auf eine vollständig reversible Photoreaktion hinweisen, sofern sie symmetrisch und reproduzierbar sind und Banden aufweisen, die für die beteiligten Isomere charakteristisch sind.

Im Gegensatz zur Spektroskopie im sichtbaren Spektralbereich werden die Fulgide/Fulgimide durch das Vermessen im IR nicht in ihrem Isomerisierungszustand beeinflusst. Daher muss die Probe nicht aktiv im photostationären Gleichgewicht gehalten werden und ein Austausch der Probe mithilfe einer Pumpe ist nicht erforderlich.

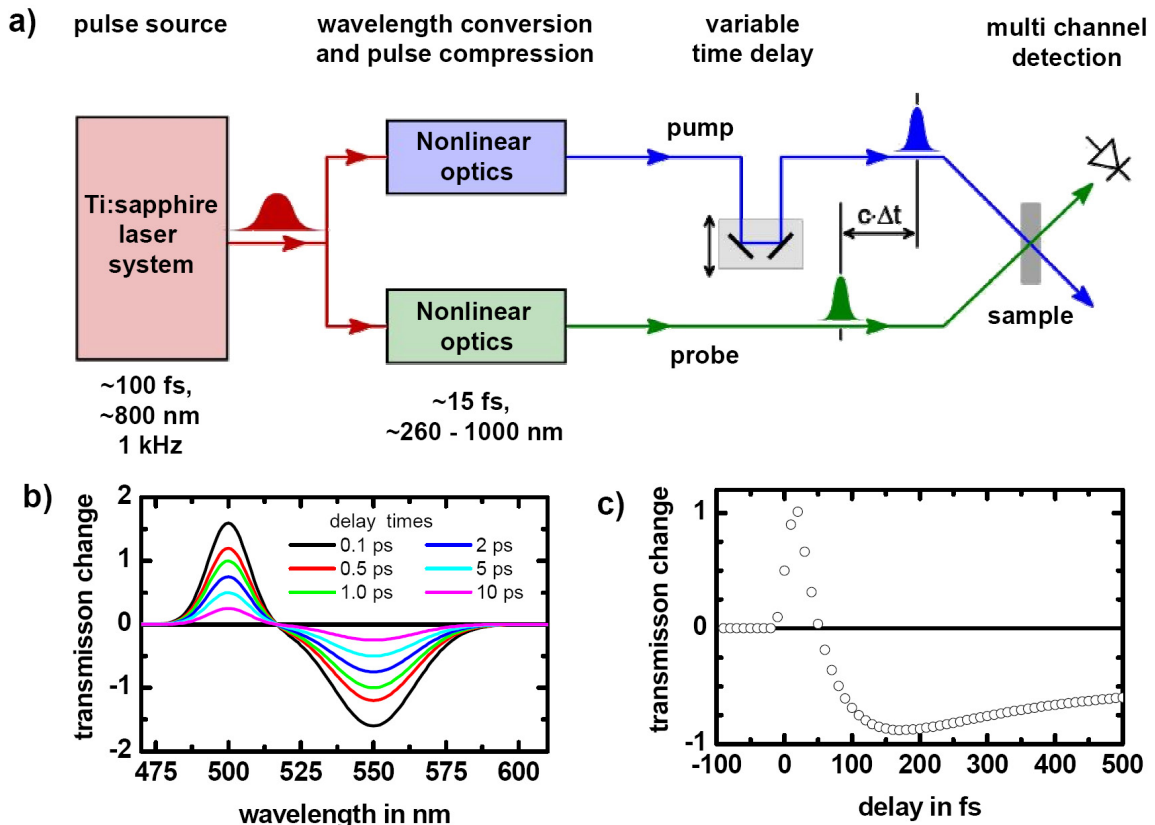
## 2.2 Ultrakurzzeitspektroskopie

Im folgenden Abschnitt wird das in dieser Arbeit verwendete Ultrakurzzeitspektrometer vorgestellt, mit dem transiente Absorptionsänderungen im ultravioletten (UV) und sichtbaren

<sup>4</sup>Ein BrukerIFS66 der Firma Bruker wurde verwendet. Über die Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers kann man sich in [22] informieren.

<sup>5</sup>Für die Identifizierung bestimmter Substanzen sind besonders solche Banden geeignet, die dem Kohlenstoffgerüst eines Moleküls zuzuordnen sind. Diese sind mit besonders großer Häufigkeit in dem leicht zugänglichen Wellenzahlenbereich zwischen etwa  $1500 \text{ cm}^{-1}$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. [22]





**Abb. 2.1: Prinzip der Anrege-Abfrage-Spektroskopie.** (a) Ein erster intensiver Lichtimpuls löst eine photochemische Reaktion aus, deren spektrale Signatur mit einem zweiten schwächeren Lichtimpuls nach einer gewissen Verzögerungszeit abgefragt wird. Durch Wiederholung des Experimentes mit variierender Verzögerungszeit wird der Verlauf der Reaktion, ihre „Kinetik“ beobachtet. (b) **Transiente Spektren** zeigen den spektralen Verlauf der Transmissionsänderung bei bestimmten Verzögerungszeiten. (c) **Zeitverläufe.** Die Transmissionsänderung bei einer bestimmten Wellenlänge als Funktion der Zeit wird als Transiente bezeichnet.

(VIS) Spektralbereich vermessen werden können. Dabei wird insbesondere auf die Arten der Frequenzkonversion für Lichtimpulse im UV/VIS eingegangen. Nach einer knappen Diskussion besonderer Aufbauten, wird noch das Detektionsverfahren beschrieben.

## fs-Lasersystem für die Untersuchung der transienten Absorption im Sichtbaren

Das in dieser Arbeit verwendete Ultrakurzzeitspektrometer ist im Wesentlichen ein klassischer Mehr-Farben-Anrege-Abfrage-Aufbau. Eine Schemazeichnung (Abb. 2.1) verdeutlicht dieses Prinzip: Mit einem ersten, intensiven Lichtimpuls wird eine photochemische Veränderung in der zu untersuchenden Probe induziert. Mit einem – zeitlich verzögerten – zweiten Lichtimpuls wird diese Änderung mittels einer spektral aufgelösten Transmissionsmessung abgefragt. Die Dauer der Lichtimpulse bestimmt die Zeitauflösung des Experiments. Auf die-



source	duration $\Delta\tau$ [fs]	centralwave- length $\lambda$ [nm]	spectral width $\Delta\lambda$ [nm]	energy per pulse [ $\mu\text{J}$ ]	repetition- rate [kHz]
oscillator	20	792	10	$2\text{-}3 \cdot 10^{-3}$	$100 \cdot 10^3$
amplifier	$\approx 90$	796	15	500	1
SHG	120	400	10	80	1
WL	80 - 120	460 - 750	300	$\approx 10 \cdot 10^{-3}$	1
NOPA	10 - 30	460 - 750	40 - 100	1-2	1
NOPA SHG	300	230 - 380	30 - 50	$\approx 0.1$	1

**Abb. 2.2: Übersicht Impulsparameter.** Diese Zusammenstellung der verschiedenen Impulsparameter bei der entsprechenden Konversionsart gibt Aufschluss über die wichtigsten Kenngrößen der typischerweise verwendeten Lichtimpulse.

se Weise erhält man einen zweidimensionalen Datensatz. Dieser wird oft durch transiente Spektren (vgl. Abb. 2.1b), die zu einem bestimmten Verzögerungszeitpunkt aufgenommen wurden, dargestellt. Eine andere Darstellung sind Zeitverläufe (vgl. Abb. 2.1c), bei denen die Transmission bei einer bestimmten Wellenlänge gegen die Verzögerungszeit aufgetragen wird.

In den folgenden Abschnitten wird ein kurzer Abriss der wichtigsten Elemente der Versuchsanordnung gegeben, die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegen. Konkret wurde ein schon vorhandenes, selbst gebautes Lasersystem [23, 24] optimiert und so weiterentwickelt, dass es möglich war, die vorgestellten Experimente durchzuführen. Im Vordergrund stehen dabei vor allem Erweiterungen der zur Verfügung stehenden Frequenzbereiche.

**Impulserzeugung und Frequenzkonversionen** Die ultrakurzen Lichtimpulse, die für eine transiente Absorptionsmessung nach dem Anrege-Abtast-Prinzip notwendig sind, werden in einem Ti:Sa-basierten<sup>6</sup> Lasersystem in einem modengekoppelten Oszillator und einem regenerativen Verstärker (CPA<sup>7</sup>) erzeugt. Deren Aufbau ist in mehreren Arbeiten (vgl. [23, 24, 25]) mitunter ausgesprochen detailliert beschrieben worden. Die wichtigsten Kenngrößen sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. Ein größeres Augenmerk soll hier auf die einzelnen Methoden der Frequenzkonversion gelegt werden, da diese direkt die möglichen Parameter eines Experiments bestimmen. So wird etwa die maximale Zeitauflösung gemäß des Fourierlimits von der spektralen Breite der beteiligten Lichtimpulse bestimmt.

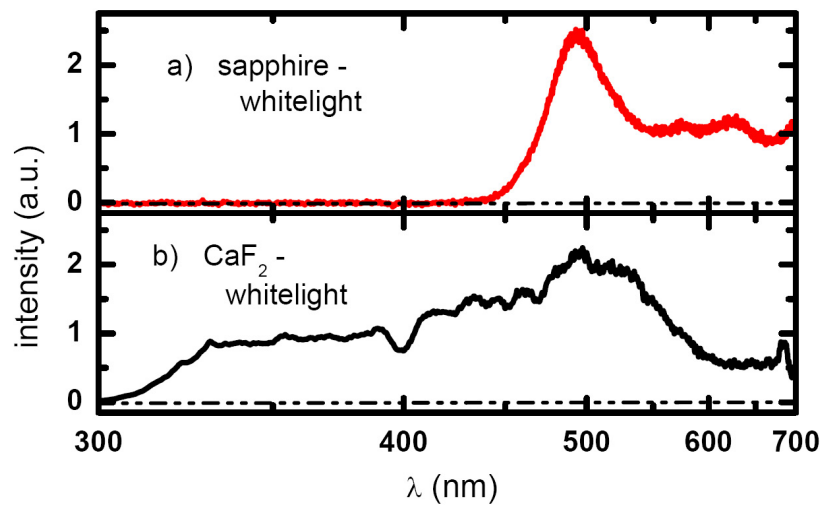
Da in der linearen Optik die Frequenz des Lichts stets gleich bleibt, bedient man sich für Frequenzkonversionen nichtlinearer Prozesse. Im Folgenden werden die hier genutzten Effekte der nichtlinearen Optik kurz diskutiert, und ihre wichtigsten Kenngrößen mit typischen Werten benannt: Direkte Frequenzverdoppelung (SHG<sup>8</sup>) der Verstärker-Fundamentalen, Weißlichterzeugung in einem Saphir- bzw. in einem Kalziumfluorid-Kristall ( $\text{CaF}_2$ ), nicht-kollineare optisch parametrische Verstärkung (NOPA<sup>9</sup>), und schließlich die Frequenzverdopplung

<sup>6</sup>Die Abkürzung Ti:Sa steht für Titan-dotierter Saphir, einem weit verbreiteten Lasermedium.

<sup>7</sup>CPA: kurz für engl. **Chirped Pulse Amplifier**

<sup>8</sup>SHG: kurz für engl. **Second Harmonic Generation**

<sup>9</sup>NOPA: kurz für engl. **Non-collinear Optical Parametric Amplifier**



**Abb. 2.3: Weißlichtspektren erzeugt in (a) Saphir und (b) Kalziumfluorid.** Das in Saphir erzeugte Weißlicht (rot) überstreicht einen deutlich kleineren Spektralbereich als das in Kalziumfluorid (schwarz) erzeugte. Letzteres reicht wesentlich weiter ins UV. Bild entnommen aus [27].

eines NOPA-Impulses.

**Erzeugung der zweiten Harmonischen** Strahlt man die intensiven ultrakurzen Lichtimpulse aus dem CPA in einen nichtlinearen Kristall (BBO<sup>10</sup>), so ergeben sich bei passender Justage (Schnittwinkel, Phasenanpassung, Einstrahlwinkel) unter Erhaltung von Energie und Impuls harmonische Oberschwingungen der Polarisation [26]. Die zweite Oberschwingung besitzt gerade die doppelte Frequenz  $2\nu$  der Grundschwingung, bzw. die halbe Wellenlänge  $\lambda/2$ . Im vorliegenden Fall einer Fundamentalen von  $\nu = 12\,500\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 800\text{ nm}$ ) liegt die SHG-Strahlung bei  $\nu_{SHG} = 25\,000\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{SHG} = 400\text{ nm}$ ). Damit können also Moleküle untersucht werden, deren Absorptionsbanden im nahen UV-Bereich liegen. Wird der Verstärker-Impuls ( $E_{pulse} = 500\ \mu\text{J}$ ,  $\lambda = 800\text{ nm}$ ,  $\Delta\tau = 80\text{ fs}$ ) in einem geeigneten nichtlinearen Kristall (BBO,  $d = 0.5\text{ mm}$ ,  $\Theta = 30^\circ$ ) verdoppelt, ist eine Energie von  $80\ \mu\text{J}$  pro Impuls ( $\lambda_{central} = 400\text{ nm}$ ,  $\Delta\tau \approx 120\text{ fs}$ ) erreichbar. Das entspricht einer Konversionseffizienz von 16%. Solche frequenzverdoppelten Laserimpulse kommen (abgeschwächt) in den Experimenten zu Kapitel 7 als Anregimpulse zur Anwendung.

**Kontinuumserzeugung in Saphir und Kalziumfluorid** Bei der Weißlichterzeugung wird ein kleiner Teil der Lichtimpulse, die den Kompressor nach dem Verstärker verlassen, mit einer kurzbrennweitigen Linse in ein geeignetes Medium fokussiert. Hoch nichtlineare Prozesse – unter anderem Selbstphasenmodulation und Selbstfokussierung [26] – erzeugen ein breites, kontinuierliches Spektrum, das unter anderem vom verwendeten Material abhängt. In Abbildung 2.3 werden zwei typische Spektren gezeigt, die in Saphir und  $\text{CaF}_2$  erzeugt

<sup>10</sup>BBO: kurz für  $\beta$ -Bariumborat,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$

wurden.<sup>11</sup> Das in  $\text{CaF}_2$  erzeugte Weißlicht weist im Vergleich zu dem in Saphir erzeugten Weißlicht ein wesentlich breiteres Spektrum auf. Seine Ausdehnung in höherfrequente Bereiche reicht bis ca.  $300 \text{ nm}$ . Dieser Umstand erweitert nicht nur den spektral zugänglichen Bereich des Experiments, sondern beeinflusst auch dessen Zeitauflösung: Der Unterschied in der optischen Weglänge zwischen den roten und blauen Komponenten beim Durchgang durch dispersive Elemente kommt bei Impulsen mit breiteren Spektren – insbesondere im UV – stärker zum Tragen. Die Zeitauflösung beträgt dann nur etwa  $120 \text{ fs}$ . Solche Lichtimpulse mit einem breiten Spektrum kommen bei den Messungen als Abtastimpulse in Kapitel 5 ( $\text{CaF}_2$ ) und 7 (Saphir) zur Anwendung.

Die Energie eines Kontinuums-Lichtimpulses bei dem die Frequenzkomponenten der Fundamentalen heraus gefiltert wurden beträgt typischerweise  $10 \text{ nJ}$ . Diese kleine Energie verteilt sich zudem noch auf ein sehr breites Spektrum ( $300 \text{ nm} - 700 \text{ nm}$ ) und ist daher für viele Experimente als Anregimpuls nicht ausreichend. Für die Anregung benötigt man deshalb einen parametrischen Prozess, um bestimmte Frequenzen aus diesem Weißlicht zu verstärken.

**Nicht-kollinear optisch parametrische Verstärkung im Sichtbaren** Das im Saphir-Kristall erzeugte Weißlicht wird benutzt, um durch einen parametrischen Verstärkungsprozess in einem nichtlinearen Kristall (BBO,  $d = 2 \text{ mm}$ ,  $\Theta = 28^\circ$ ) einen intensiven, ultrakurzen Lichtimpuls, beliebiger VIS-Wellenlänge ( $460 \text{ nm} < \lambda_{\text{NOPA}} < 750 \text{ nm}$ ) zu generieren. Der genaue Aufbau, sowie die zugrunde liegende Theorie ist in vielen Veröffentlichungen nachzulesen [24, 28, 29, 30, 31].

Diese intensiven Impulse können nun in geeigneten Kompressionsanordnungen (vgl. [24]) in ihrer Dauer auf wenige  $10 \text{ fs}$  reduziert werden. Tabelle 2.2 enthält wieder die Kenngrößen. Damit werden zeitlich hochaufgelöste Mehrfarben-Anrege-Abfrage-Experimente möglich, die zum Beispiel für die Beobachtung hochfrequenter Wellenpakete eingesetzt werden können (vgl. [32]).

**Frequenzverdopplung eines NOPA-Impulses** Analog zu dem Abschnitt über die Erzeugung der zweiten Harmonischen, kann man die Impulse, die aus der NOPA-Anordnung kommen, frequenzverdoppeln. Dabei ist selbstverständlich darauf zu achten, dass der Kristall den Phasenanpassungsbedingungen entspricht. Namentlich wurde die Frequenzverdopplung von  $700 \text{ nm}$  zu  $350 \text{ nm}$  für das in Kapitel 4 beschriebene Experiment mit einem BBO-Kristall ( $2 \text{ mm}$ ,  $\Theta = 28^\circ$ ) realisiert. Die UV-Impulse wurden dabei jedoch nicht weiter komprimiert, so dass die Zeitauflösung dieser Experimente bei  $300 \text{ fs}$  lag. Auch für die in Kapitel 5 beschriebenen Experimente wurden die UV-Anrege-Impulse durch eine Frequenzverdopplung von NOPA Impulsen erzeugt.

<sup>11</sup>Experimentell schwieriger zu realisieren ist die Kontinuumserzeugung in  $\text{CaF}_2$ , da bei längerem Beschuss einer Stelle des Kristalls die hohen Intensitäten thermische Schäden im Material verursachen. Daher wird der  $\text{CaF}_2$ -Kristall zwischen zwei Impulsen mechanisch bewegt.

### Spezielle Aufbauten

Zwei spezielle Aufbauten, die in den Kapiteln 4 und 7 eine wichtige Rolle spielen, sollen hier kurz noch erwähnt werden: Das Konzept für die Erzeugung von Lichtimpulsen im mittleren infraroten Spektralbereich (vgl. Kap. 4 und 7) und ein weiterer Aufbau für ein doppelt zeitauflösendes Experiment mit drei ultrakurzen Lichtimpulsen (vgl. Kap. 7).

**Transiente Absorption im infraroten Spektralbereich** Neben den Informationen über die elektronischen Zustände in Molekülen sind gerade bei molekularen Schaltern strukturelle Informationen wichtig. Für die Untersuchung der Kinetik einer ultraschnellen photochemischen Reaktion eignet sich im besonderen Maße die transiente Absorptionsspektroskopie mit Abtastimpulsen im mittleren infraroten Spektralbereich<sup>12</sup> von etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Wie schon oben erwähnt, überstreicht dieser Bereich den „fingerprint“-Bereich der einzelnen Isomere. Aufgrund der hohen Anzahl der jeweiligen Absorptionsbanden können charakteristische Spektren eindeutig strukturellen Motiven zugeordnet werden.

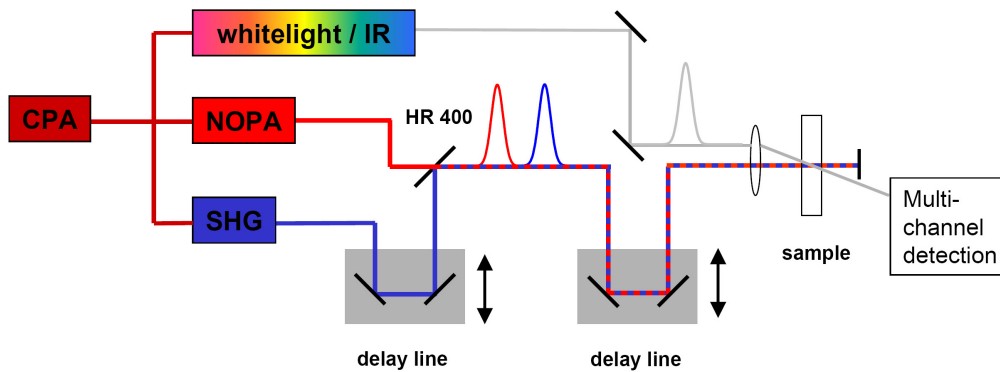
Abstimmbare ultrakurze Lichtimpulse im mittleren IR zu erzeugen und in einem Anrege-Abfrage-Experiment zu verwenden, ist eine große Herausforderung. Die Details der entsprechenden Experimente finden sich in der Dissertation von Florian Koller [33] wieder, der diese Experimente durchgeführt hat. Der genaue Aufbau, der bei der Untersuchung der hier diskutierten molekularen Schalter (Fulgide/Fulgimide) zur Verwendung kam, basiert ebenfalls auf einem Ti:Sa-Lasersystem und ist in der Literatur [33, 34] beschrieben. Die Frequenzkonversion der Fundamentalen  $\nu = 12500\text{ cm}^{-1}$  in den wichtigen Spektralbereich zwischen  $1000$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$  wird mit einer Kaskade mehrerer nichtlinearer Prozesse erreicht: In einer NOPA-Anordnung ( $\lambda_{\text{pump}} = 400\text{ nm}$ ) werden zunächst Impulse im nahinfraroten Spektralbereich (ca.  $1450\text{ nm}$ ) erzeugt. Diese Impulse dienen als Seed-Impulse in einem kollinearen optisch parametrischen Verstärkungsprozess (OPA<sup>13</sup>), der mit der Fundamentalen des Ti:Sa-Lasers gepumpt wird. Der OPA liefert Signal- und Idler-Impulse, die beide im Nahinfraroten liegen (ca.  $1450\text{ nm}$  und  $1850\text{ nm}$ ). Schließlich erhält man durch Differenzfrequenzmischung dieser beiden Impulse in einem AgGaS<sub>2</sub> Kristall ultrakurze, spektral abstimmbare Lichtimpulse im mittleren IR mit einer spektralen Breite von etwa  $200\text{ cm}^{-1}$  und einer Energie von ca.  $0,7\text{ }\mu\text{J}$ . Damit sind Impulsdauern von etwa  $300\text{ fs}$  erreichbar. Diese Impulse kommen bei den Experimenten in den Kapiteln 4 und 7 als Abtastimpulse zum Einsatz.

**Aufbau für zwei Anregeimpulse** Analog zu dem oben beschriebenen „klassischen“ Anrege-Abfrage-Aufbau (vgl. Abb. 2.1) kann man auf einfache Weise ein Experiment mit zwei Anrege-Impulsen realisieren. Es ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt und kommt in den Experimenten zu Kapitel 7 zum Einsatz: Der zweite Anregeimpuls ist hier ein frequenzverdoppelter Impuls aus dem CPA. Zusätzlich zum normalen Anregeimpuls, der aus einer NOPA-Anordnung stammt, wird dieser weitere, unabhängig verzögerbare Anregeimpuls auf den gleichen Strahlengang gelenkt. Man erhält so zwei kollineare Anregeimpulse, deren zeitliche Abfolge man über einen Retroreflektor variieren kann. Damit sind so genannte „pump-dump“- oder „pump-repump“-Experimente, möglich. Dabei wird zum Beispiel ein

---

<sup>12</sup>Der gesamte Spektralbereich des mittleren Infrarots (MIR) erstreckt sich von etwa  $600\text{ cm}^{-1}$  bis  $6600\text{ cm}^{-1}$

<sup>13</sup>OPA: kurz für engl. **O**ptical **P**arametric **A**mplifier



**Abb. 2.4: Prinzip des Anrege-Anrege-Abtast-Experiments.** Das Schema des Aufbaus für Experimente mit drei ultrakurzen Lichtimpulsen wird derart realisiert, dass beide Anregeimpulse kollinear auf die Probe treffen.

gerade entstandenes Photoprodukt (oder auch ein transienter Zwischenzustand) angeregt, bevor die Energiedissipation abgeschlossen ist. Als Abfrageimpuls wird hier – wie oben auch schon ausgeführt – entweder ein Weißlicht-Impuls oder ein Impuls im infraroten Spektralbereich auf die Probe gelenkt.

## Detektionsverfahren

Wie oben schon erwähnt und schon mehrfach publiziert [35], werden die Abtastimpulse nach dem Durchgang durch die Probe spektral aufgelöst detektiert. Dies geschieht in Abhängigkeit des zeitlichen Abstands von Anrege und Abtastimpuls. Die durch die Probe transmittierten Abfrage- und Referenz-Impulse werden jeweils in ein Spektrometer der Firma Jobin Yvon gelenkt. Jedes dieser Spektrometer ist mit zwei verschiedenen Gittern (600 bzw. 1800 Striche/cm) ausgestattet, die die verschiedenen Wellenlängen des ultrakurzen Lichtimpulses über zwei Hohlspiegel auf eine Diodenzeile mit 42 Dioden lenkt. Die Signale werden über einen Analog-Digital-Wandler (ADC-1885F) der Firma LeCroy digitalisiert. Es stehen 96 Kanäle zur Verfügung, die mit einer Genauigkeit von 12 bit im kHz-Takt ausgelesen werden können.<sup>14</sup>

Um einen Datentransfer in Echtzeit zu gewährleisten wird die zeitkritische Datenaufnahme von der Datenverarbeitung getrennt: Zwei Computer teilen sich diese beiden Aufgaben, wobei die Datenaufnahme unter einem Echtzeitbetriebssystem (linux) und die Datenverarbeitung unter Windows in der leicht zugänglichen Programmiersprache LabView abläuft. Ein web-interface vermittelt zwischen beiden Rechnern. Genaueres über die Kommunikation zwischen den beiden Rechnern ist in [36] nachzulesen.

<sup>14</sup>Die zwölf freien Kanäle werden mit verschiedenen Kontrolldioden und zusätzlichen Impulscharakterisierungsmöglichkeiten (Autokorrelation, Kreuzkorrelation) bestückt.

### 2.3 Probenpräparation

Fulgide/Fulgimide sind kommerziell nicht mehr erhältlich<sup>15</sup>. Daher wurden Kooperationen mit wissenschaftlichen Instituten in Berlin und in Florida geschlossen. Dort wurden die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle synthetisiert (vgl. Kap. 3). Die Synthese der jeweiligen Substanzen ist in [37] und [38] publiziert.

Für die Vielzahl der Untersuchungen an den photochromen Schaltermolekülen wurden die Proben nach folgendem Prinzip vorbereitet: Die Lösungsmittel wurden von Sigma Aldrich (Toluol, Cyclohexan) und Merck (Tetrachlorethylen, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, Acetonitril) bezogen und ohne weitere Aufbereitung verwendet.

Für die Messungen der Quantenausbeuten wurden etwa 1 mg Schaltermoleküle in 3 ml Lösungsmittel gelöst.

Die FTIR-Messungen (Abb. 3.7 und 7.4a) erfolgten unter folgenden Bedingungen: Eine hochkonzentrierte Lösung (ca. 20 mM) von Fulgidmolekülen in Tetrachlorethylen wird in eine Küvette mit CaF<sub>2</sub>-Fenstern gebracht, deren Schichtdicke etwa 100 μm beträgt.

Für die zeitaufgelösten Messungen wurde die Konzentration der absorbierenden Moleküle so angepasst, dass bei der optischen Anregewellenlänge eine Transmission von 10% durch eine Schichtdicke von 200 μm, falls nichts anderes erwähnt, erreicht wird. Da die Löslichkeit der Fulgide in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan nicht hinreichend groß ist, wurde in Kapitel 5 eine 500 μm-Küvette und eine gesättigte Lösung des jeweiligen Isomers verwendet. Hier entsprechen die optischen Dichten denen in Abbildung 5.1.

Um den Ausgangszustand der Probe auch über den längeren Zeitraum einer transienten Messung zu erhalten, wurde ausschließlich im PSS gearbeitet. Die Probe muss dabei ausgetauscht und auch wieder zurück belichtet werden. Dazu wird die Lösung in einem Teflon-Kreislauf geführt und mittels einer Schlauchpumpe ausgetauscht.

---

<sup>15</sup>In den 1990er Jahren ist der Geschäftsführer der Aberchromics Ltd. in Cardiff, Großbritannien, Prof. H. G. Heller, in Ruhestand gegangen und hat seine Firma aufgelöst. In deren Angebot war unter dem Namen ABERCHROME 540 ein Furyfulgid kommerziell erhältlich.



## 3 Fulgide/Fulgimide

*Dieser beiden hervorstechenden Eigenschaften wegen habe ich für diese Verbindungen einen besonderen Namen gewählt. Abgeleitet von fulgere (glänzen, leuchten), nenne ich die Anhydride „Fulgide“ und die dazugehörigen Säuren „Fulgensäuren“.*  
H. Stobbe, 1905, Universität Leipzig [39]

In diesem Kapitel wird zunächst ausgehend von der Definition der „Photochromie“ die Nomenklatur und Einordnung der untersuchten Molekülgruppe behandelt. Anschließend wird auf die Photochemie der Fulgide/Fulgimide eingegangen, und der Stand der Forschung dazu umrissen. Besonderes Augenmerk gilt dabei der Dynamik der photochemischen Reaktionen, die die Fulgide/Fulgimide auszeichnen. Dann wird konkret auf die stationär spektroskopischen Eigenschaften eingegangen. Namentlich sind dies: UV/VIS Absorptionsspektren und deren Solvatochromie, Fluoreszenzspektren, FTIR-Absorptionsspektren und photochemische Quantenausbeuten. Abschließend wird noch ein Überblick über diskutierte, potentielle Anwendungen molekularer Schalter, insbesondere der Fulgide/Fulgimide gegeben. Für die ausführlichere Beschäftigung mit dem Thema Fulgide/Fulgimide sei allgemein auf den Überblicksartikel „Fulgides for memories and switches“ von Y. Yokoyama [40] und das Buch „Molecular Switches“ von B. L. Feringa [5] hingewiesen.

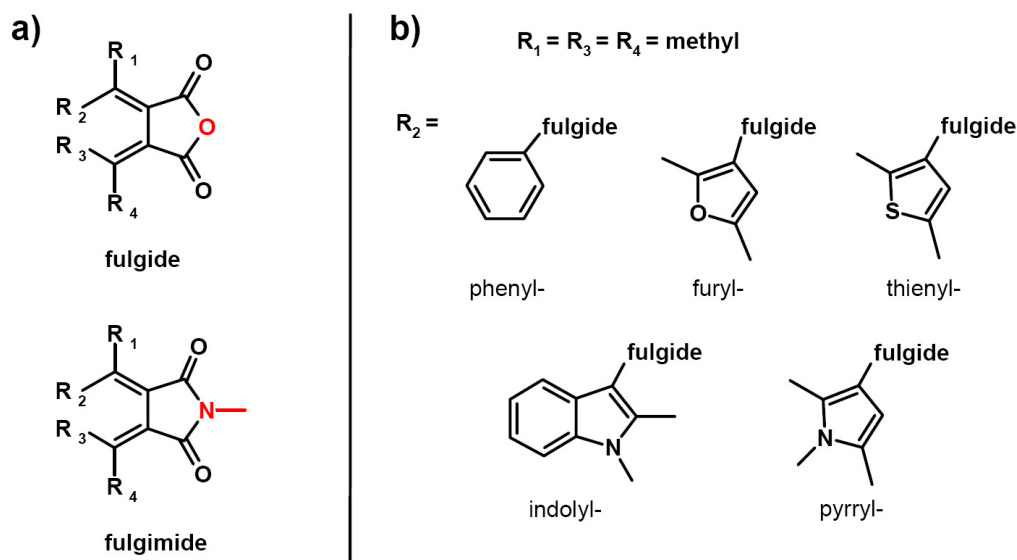
### 3.1 Die Molekülklassen der Fulgide und Fulgimide

Sowohl die Fulgide als auch die Fulgimide gehören bei entsprechender Substitution zu den so genannten *photochromen molekularen Schaltern*. Photochromie bedeutet „*lichtinduzierte Farbänderung*“. Sie lässt sich aber noch genauer definieren.

**Definition der Photochromie** Unter *Photochromie* versteht man gemäß den IUPAC-Empfehlungen [4, 41] „*eine reversible Umwandlung einer chemischen Spezies zwischen zwei Formen A und B mit verschiedenen Absorptionsspektren, die in einer oder beide Richtungen durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung ausgelöst wird.*“

Seit der Entdeckung dieses Phänomens durch J. Fritsche im Jahre 1867 [42], E. ter Meer im Jahre 1876 [43] und der Einführung des Begriffs „*Photochromie*“ durch Y. Hirshberg 1950 [44] wurden zahlreiche organische Substanzen identifiziert, die photochromes Verhalten zeigen und die in umfangreichen Monographien beschrieben sind [6, 45, 46, 47]. Nach den zu Grunde liegenden Photoreaktionen lassen sie sich in folgende Klassen organischer photochromer Substanzen einteilen [3, 41, 48, 49]:

**cis-trans(E/Z)-Isomerisierungen:** Die Änderung der molekularen Konfigurationen beruht



**Abb. 3.1: Strukturformeln und Nomenklatur. (a) Unterschied zwischen Fulgiden und Fulgimiden.** Die beiden Moleküle veranschaulichen (rot hervorgehoben) den Unterschied zwischen Fulgiden und Fulgimiden. **(b) Nomenklatur.** Verschiedene aromatische Substituenten werden vorgestellt, die alle zu photochromen Molekülen führen. Ihre spektralen und chemischen Eigenschaften unterscheiden sich. Sie werden entsprechend ihres Restes als Phenyl-, Furyl-, Thienyl-, Indolyl-, und Pyrrolylfulgide bezeichnet.

auf der Rotation um eine Doppel- oder Dreifachbindung und führt zum Beispiel zur E/Z-Isomerie von Stilben [50], Thioindigo [51] und Azobenzol [52, 53, 54], sowie zum Photozyklus von Bacteriorhodopsin [55, 56, 57].

**Elektrozyklische Reaktionen:** Eine drastische Veränderung der Konstitution und damit auch des  $\pi$ -Elektronensystems findet bei elektrozyklischen Ringschluss-/Ringöffnungsreaktionen statt. Unter diesen Reaktionstyp fallen zum Beispiel die Fulgide [5, 58, 59, 60] und die Diarylethene [61, 62, 63, 64]. Sie sind insofern eng verwandt, als ihre Photochromie auf die Reaktion zwischen 1,3,5-Hexatrien- und 1,3-Cyclohexadien-Einheiten zurückzuführen ist (vgl. Abb. 3.5). Auch die kommerziell am häufigsten verwendeten photochromen Materialien, Spiropyrane [65, 66] und Spiroxazine [67], gehören zu dieser Klasse.

**Intramolekularer Wasserstoffatomtransfer:** Beispiele hierfür sind Keto/Enol-Tautomerie im Salicylidenanilin [68] oder o-Hydroxybenzaldehyde [69], die prototrope Umlagerung in Porphyrinen [70] und in anderen Protonentransfersystemen [41, 71].

Weitere chemische Klassifizierungen für Photochromie sind **intramolekularer Gruppen-transfer** (z. B. polycyclische Chinone), **Dissoziationsprozesse** (z. B. Triarylmethan, Triarylimidazoldimere, Tetrachlornaphthalin und Perchlortoluol) und **Elektronentransfer/Redoxreaktionen** (z. B. Methyleneblau und Aminobenzonitrile) [4].



**Photochrome Fulgide** Als Fulgide werden Derivate des Anhydrids der 2,3-Bis(methylen)-bernsteinsäure (vgl. Abb. 3.1a) bezeichnet.<sup>1</sup> Durch Substitution mit aromatischen oder heteroaromatischen Ringen erhalten sie ihre spektralen und photochromen Eigenschaften. Die Benennung erfolgt gemäß der Ringsubstituenten zum Beispiel als Phenyl-, Furyl- oder Indolyl-Fulgide (vgl. Abb. 3.1b). Substituiert man das Sauerstoffatom im Heterozyklus durch ein Stickstoffatom, so nennt man die weiterhin photochromen Moleküle „Fulgimide“. In Abbildung 3.1a ist der Unterschied farblich hervorgehoben. In dieser Arbeit werden drei Indolylfulgide/-fulgimide untersucht. Ihre chemischen Strukturen sind in Abbildung 3.2 gezeigt.

R. S. Becker klärte im Jahre 1968 [72] die Natur der Isomerisierungsprozesse der Fulgide auf. Insbesondere identifizierte er die Ursache des Verfärbens und Ausbleichens als perizyklische Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion: Fulgide wie Fulgimide existieren im Allgemeinen in drei (meta-) stabilen Isomeren. Zwei davon haben eine offene Form und sind **E** und **Z** Isomere (vgl. oben), das heißt sie unterscheiden sich durch eine Drehung um eine Doppelbindung. Das weitere Isomer **C** wird durch Ringschluss gebildet, wie in Abbildung 3.3 gezeigt ist. Die systematische Nomenklatur nach IUPAC (Sequenzregel) hat zur Folge, dass die Benennung der Isomere nicht für alle Fulgide gleich ist (vgl. Abb. 3.3). Für nicht fluorierte Fulgide und Fulgimide gilt: **Z** ist die nicht zyklisierbare Form, **E** ist die zyklisierbare und **C** ist die zyklisierte Form. Die Benennung **E** und **Z** ist für an der entsprechenden Stelle fluorierte Fulgide/Fulgimide gerade vertauscht.<sup>2</sup>

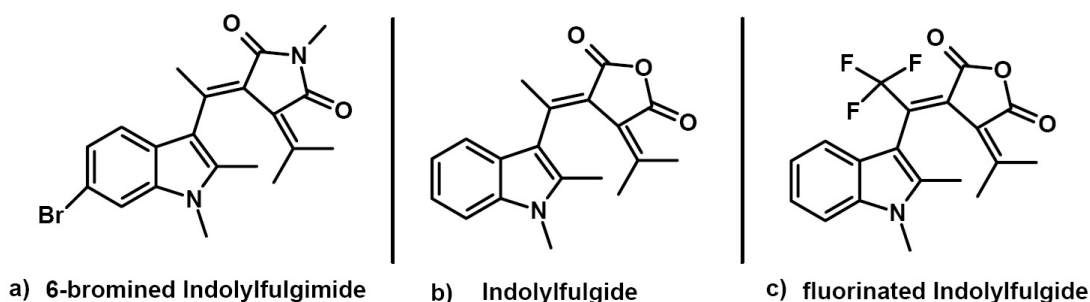
Außergewöhnlich an den Fulgiden und Fulgimiden ist nun zum einen, dass Übergänge zwischen den einzelnen Isomeren durch Photochemie im *sichtbaren* Spektralbereich induziert werden können. Zum anderen unterscheiden sich die verschiedenen Isomere deutlich in ihren Absorptionsspektren (vgl. Abb. 3.4), so dass eine Lösung dieser Moleküle durch Belichtung ihre Farbe von tiefblau zu hellgelb, beziehungsweise transparent verändern kann (vgl. Kap. 3.2). Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus dieser photochromen Umwandlung, sowie die Beschreibung der Abhängigkeiten von verschiedenen Parametern ist Ziel dieser Dissertation.

**Die Photochemie der Fulgide/Fulgimide** Absorbiert ein Fulgid/Fulgimid-Molekül in einem seiner Isomerisierungszustände ein Photon, so besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül in eines der anderen Isomere übergeht. Dabei sind ausschließlich die in Abbildung 3.3 gekennzeichneten Übergänge möglich. Die Umwandlung **E** → **Z** und **Z** → **E** wird durch die Absorption von UV-Licht induziert, ebenso der Ringschluss, **E** → **C**. Die Ringöffnung, **C** → **E**, kann aber auch durch *sichtbares* Licht induziert werden [72]. Verantwortlich für die ausgeprägte Photochromie dieser Molekülgruppe ist der photoinduzierte Ringschluss (UV-Licht), bzw. die Ringöffnung (VIS-Licht).

Durch geschickte Wahl der Substituenten können viele Parameter der Photochromie beein-

<sup>1</sup>H. Stobbe von der Universität Leipzig berichtete im Jahre 1905 [39], dass er Derivate der 1,3-Butadien-2,3-Dicarboxylsäure und deren Anhydride „Fulgensäure“ bzw. „Fulgide“ nach dem lateinischen Verb „fulgere“ (glitzern, scheinen) genannt hätte, da manche dieser Derivate charakteristische Farben aufwiesen und glitzernde Kristalle formten.

<sup>2</sup>Die Nomenklatur in diesem Kapitel richtet sich nach den nicht-fluorierten Fulgiden.



**Abb. 3.2: Strukturformeln Indolyfulgide/-fulgimide.** Die in dieser Dissertation untersuchten Indolyfulgide und -fulgimide werden jeweils in ihrer zyklisierbaren Form gezeigt.

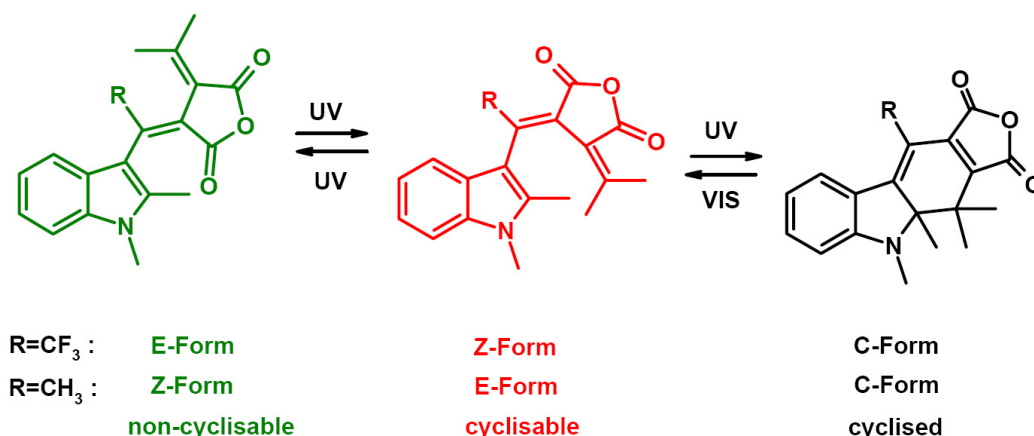
flusst werden [73, 74, 75, 76, 77, 78]. So kann zum Beispiel die eventuell unerwünschte Nebenreaktion  $E \rightarrow Z$  durch einen Isopropylrest an der Bindungsstelle  $R_1$  in Abbildung 3.1 sterisch vollständig unterdrückt werden [79]. Es sind ebenfalls sterische Effekte, die die Quantenausbeute der  $E \rightarrow C$  Reaktion im Falle eines t-Butyl-Restes an der gleichen Bindungsstelle auf 73% ansteigen lässt (vgl. dazu auch [80] und Seite 24).

Die spektrale Lage der Absorptionsbanden im UV/VIS lässt sich durch Gruppen unterschiedlicher Elektronegativität am Chromophor in systematischer Weise beeinflussen [38]. Auf diese Art gelang es, Fulgide/Fulgimide zu synthetisieren, deren  $E/Z$ -Absorptionen in den sichtbaren ( $\geq 400 \text{ nm}$ ) [38] oder deren  $C$ -Absorption bis in den nahinfraroten ( $\geq 750 \text{ nm}$ ) Spektralbereich reichen [81].

Weitere wichtige Aspekte für potentielle Anwendungen sind die thermodynamische Stabilität der Isomere in ihren jeweiligen Grundzuständen, sowie chemische Stabilität gegenüber Wasser: Indolyfulgide verbleiben bei Raumtemperatur im Gegensatz zu zum Beispiel Phenylfulgiden [72, 82, 83] in ihren Isomerisationszuständen. Fulgimide sind im Vergleich zu Fulgiden nicht nur wesentlich stabiler gegenüber Hydratation, sondern auch gegen Photodegradierung [84]. Darüber hinaus bieten Fulgimide eine chemisch geeignete Anbindungsstelle, um diesen molekularen Schalter in größere Strukturen einzubauen, und dort strukturelle oder energetische Veränderungen induzieren zu können [85, 86, 87, 88, 89, 90].

**Stand der Forschung** In Abbildung 3.2 sind die chemischen Strukturen der in dieser Dissertation untersuchten molekularen Schalter dargestellt. Weder von diesen Indolyfulgi(mi)den, noch von anderen Fulgiden war über den genauen Mechanismus der perizyklischen Photoreaktionen und dessen Dynamik viel bekannt. Zeitaufgelöste Studien [38, 40, 7, 91, 92] beschäftigten sich bis 2006 ausschließlich mit der Zyklisierung der Fulgide und dabei hauptsächlich der Furylfulgide<sup>3</sup>. Aufgrund unzureichender Zeitauflösung konnten lediglich zeitliche Obergrenzen für die ablaufenden Prozesse angegeben werden. Eine direkte Beobachtung des Reaktionspfades der Dezyklisierung war bisher nicht dokumentiert. Ein kurzer Abriss soll das veranschaulichen.

<sup>3</sup>Diese Moleküle waren vorübergehend als ABERCHROME 540 [19] kommerziell erhältlich.



**Abb. 3.3: Photochromie und Nomenklatur der Indolylfulgide.** Die Nomenklatur der Fulgidisomere hängt nach IUPAC wie gezeigt vom Rest R ab [38]. Während sich Z und E Isomere chemisch lediglich durch eine Rotation um eine Doppelbindung unterscheiden, und sich auch spektral sehr ähneln, sticht das zyklisierte C Isomer durch eine breite Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich hervor (vgl. Abb. 3.4). Lediglich die eingezeichneten Reaktionen sind möglich. In dieser Arbeit wird hauptsächlich die Ringöffnung untersucht.

C. Lenoble und R. S. Becker [93] untersuchten schon 1985 die Photoreaktion  $E \rightarrow C$  von mehreren Fulgiden und fanden heraus, dass diese photochemische Umwandlung innerhalb der Zeitauflösung ihrer Messapparaturen ( $\approx 1$  ns) abläuft.

1986/87 wurde von H.-D. Ilge und seinen Mitarbeitern [94, 95] über die Kinetik des Ringschlusses mehrerer Fulgide Folgendes berichtet: Transiente Absorptionsmessungen am Beispiel für Diphenylfulgide in Toluol zeigen, dass der Ringschluss nach 12 ps abgeschlossen ist. Die auffälligste Dynamik zeigt sich allerdings während der 5 ps andauernden Anregung. Ein eindimensionales Modell der Reaktion wurde vorgeschlagen.

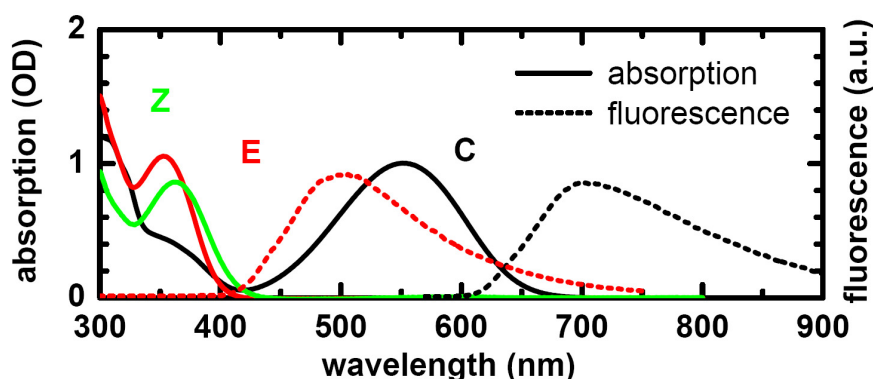
Der Ringschluss eines Furylfulgides wurde in einer Studie von S. Kurita 1990 [79] mit transien-ter Absorptionsspektroskopie untersucht, wobei ein Prozess von 10 ps aus einer Zeitauf-lösung von 22 ps herausgefaltet wurde. Auch hier wurde ein eindimensionales Reaktionsmodell vorgeschlagen.

D. A. Parthenopoulos und P. M. Rentzepis veröffentlichten 1990 eine Studie [96] zu einem ähnlichen Furylfulgid, dessen Zyklisierungsdynamik unterhalb der erreichten Zeitauf-lösung von 20 ps liegt.

Auf der Grundlage von ns-Laserflashphotolyse-Experimenten wurde dann 1993 [97] von ei-ner chinesischen Gruppe für die  $E \rightarrow C$  Zyklisierung eines Diphenyl-Pyrryl-Fulgids ein Re-aktionsmodell entwickelt, das einen Triplettzustand enthält, der erst nach 40  $\mu$ s vollständig ent-völkert sei.

Die Kinetik eines speziellen Furylfulgids wurde 1996 [98] von einer Gruppe um S. C. Wallace mit einer Zeitauf-lösung von 6 ps untersucht und eine Zyklisierungszeit von 40 ps bestimmt.

Bis zu diesem Zeitpunkt hatten mit Ausnahme von [97] alle Studien zur Dynamik der Fulgide



**Abb. 3.4: Spektren der einzelnen Isomere.** Durch HPLC<sup>4</sup> lassen sich die einzelnen Isomere des Fulgimids isolieren, und jeweils die Absorptions- und Fluoreszenzspektren aufnehmen. Die Spektren der **E** und **Z** Isomere sind sehr ähnlich. Das **C** Isomer hat dagegen eine ausgeprägte Absorptionsbande im VIS.

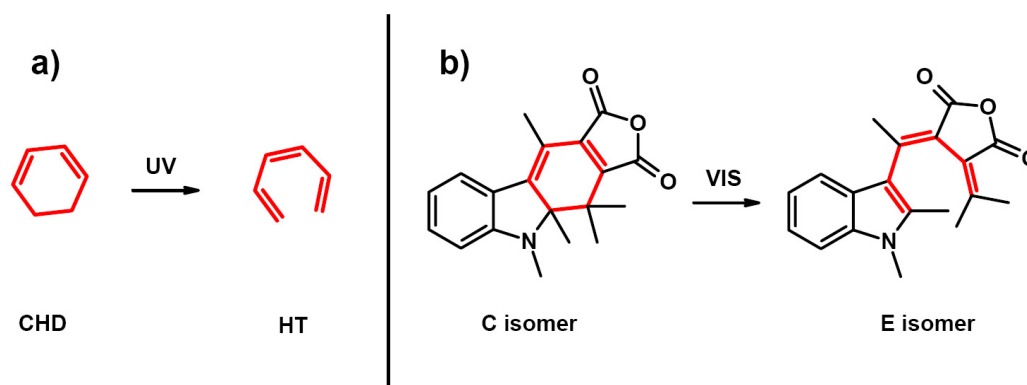
einen ultraschnellen molekularen Prozess für die Zyklisierungsreaktion gefunden. Einen nicht näher identifizierbaren Zwischenzustand postulierte dagegen H. Port mit seinen Mitarbeitern 1997 [91], da Daten, die aus Messungen der transienten Absorption gewonnen wurden, ein solches Modell nahe legten. Dass die entsprechenden Signaturen wahrscheinlich falsch interpretiert wurden und eigentlich auf Zweiphotonenabsorption und anschließende Excimerbildung von Toluol zurückzuführen sind, ist schon an anderer Stelle betont worden [99, 100]. Zudem schreibt H. Port 2005 selbst [101], dass dieser mehrstufige Reaktionsweg in einer PMMA-Polymermatrix nicht auftritt.

Alle bisher genannten Publikationen behandelten den Ringschluss und die meisten von ihnen wiesen durch Angaben von Obergrenzen auf den ultraschnellen Charakter dieser Reaktion hin. Während in der Folgezeit die Zahl der Publikationen stetig zunahm, die Synthesewege der verschiedensten Fulgide [92, 102, 103, 104] aufzeigen und damit die einhergehende Optimierung bestimmter Parameter [38, 84, 105, 106, 107], sowie potentielle Anwendungsmöglichkeiten [108, 110, 109, 111] demonstrierten, gab es lange Zeit keine weiteren zeitaufgelösten Studien zu den Fulgiden. Insbesondere der Reaktionsweg der Ringöffnung der Fulgide/Fulgimide war bis dahin nicht untersucht.

Im Jahr 2006 wurde schließlich die erste Dynamik-Studie über die Ringöffnung eines solchen molekularen Schalters publiziert (vgl. Kap. A und [9]), die auch Grundlage dieser Dissertation ist (vgl. Kap. 4). Dabei wurde die Dezyklisierung eines speziellen Indolyfulgimids als direkte und ultraschnelle Photoreaktion mit verschiedenen zeitauflösenden Methoden und hinreichender Zeitauflösung von bis zu 20 fs untersucht. Die Lebensdauer des elektronisch angeregten C Isomers beträgt im vorliegenden Fall 2 ps.

Weitere zeitaufgelöste Untersuchungen der Dezyklisierung verschiedener Fulgide folgten und sind Grundlage dieser Dissertation (vgl. Kap. A).

Die Dynamik der Isomerisierungsreaktion  $Z \rightarrow E$  wurde von der Gruppe um F. Temps 2006 untersucht und ebenfalls als ultraschnelle Reaktion identifiziert [99, 100].

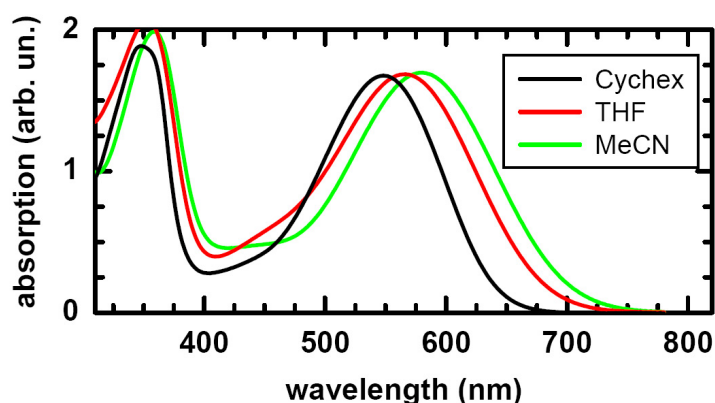


**Abb. 3.5: Photoinduzierte Ringöffnungsreaktionen im Vergleich. (a) Dezyklisierung von CHD.** Durch UV-Licht kommt es zur perizyklischen Ringöffnung von Cyclohexadien (CHD) zu Hexatrien (HT). **(b) Dezyklisierung eines Indolyfulgids.** Durch Absorption von VIS-Licht kann das C Isomer in das E Isomer umgewandelt werden. In beiden Isomeren ist das CHD/HT-Motiv farbig hervorgehoben.

**Systematik intramolekularer Cycloadditionen** Die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion der Fulgide gehören entsprechend der Systematik der intramolekularen Cycloadditionen (vgl. [6]) zu den 1,6-Elektrozyklisationen, die auf dem Cyclohexadien/Hexatrien-Motiv (CHD/HT) basieren. Damit gründen sie – wie im Übrigen auch einige der anderen bekannten photochromen Reaktionen (Diarylethene, Spiropyrane und Spirooxazine) – auf dem in Abbildung 3.5a gezeigten photochemisch induzierten Veränderungen [58]. In dieser Abbildung 3.5 wird das CHD-Motiv im Fulgidmolekül hervorgehoben und die photoinduzierte Ringöffnungsreaktion für beide Systeme gegenübergestellt. Das CHD beziehungsweise das HT durchläuft sehr ähnliche Isomerisierungsreaktionen nach Photoanregung und kennt ebenso drei verschiedene Isomere wie die Fulgide [112]. Die Absorption ist beim CHD jedoch weit im UV angesiedelt ( $\lambda < 270 \text{ nm}$ ) [113], während die Ringöffnung der Fulgide durch geeignete Substitution noch im Nah-Infraroten ( $\lambda > 750 \text{ nm}$ ) induziert werden kann [114]. Die Photoreaktionen des CHD sind aufgrund ihrer einfachen Struktur und hohen Symmetrie ein vieldiskutiertes und auch theoretisch behandeltes Modellsystem (vgl. [112, 113, 115, 116, 117, 118, 119, 120]). Als Paradebeispiel für die Woodward-Hoffmann-Regeln [121] hat es auch Eingang in Lehrbücher [156, 3] gefunden. Diese Regeln gelten in Analogie zum CHD auch für die Fulgide [82, 83], was bedeutet, dass die optisch induzierten Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen der Fulgide konrotatorisch ablaufen, während die thermische Ringöffnung (z.B. für Phenylfulgide) disrotatorisch verläuft. Ein detaillierter Vergleich der Reaktionsdynamik der Ringöffnung findet sich in experimentellen [115] und theoretischen Studien [119, 120].

## 3.2 Stationär-spektroskopische Charakterisierung

Die in dieser Dissertation untersuchten Moleküle sind in Abbildung 3.2 gezeigt. Ihre stationären optischen Eigenschaften sind im folgenden Kapitel zusammengefasst.



**Abb. 3.6: Solvatochromie des Absorptionsspektrums** Gezeigt wird die normierte Absorptionsbande des **C** Isomers des fluorierten Fulgids in verschiedenen Lösungsmitteln: Cyclohexan ( $\epsilon = 2.02$ ), Tetrahydrofuran ( $\epsilon = 7.58$ ) und Acetonitril ( $\epsilon = 35.9$ ).

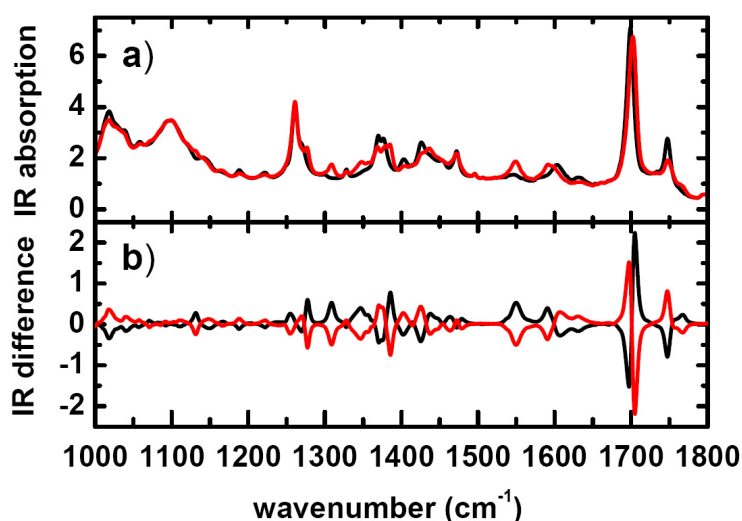
**Absorption im UV/VIS** Die Absorptionsquerschnitte der verschiedenen Isomere **Z**, **E** und **C** unterscheiden sich deutlich. In Abbildung 3.4 sind sie exemplarisch für das Indolyfulgimid in Toluol gezeigt. Auch wenn sich die Spektren für die drei untersuchten Fulgide unterscheiden, so bleiben doch die prinzipiellen Charakteristika gleich. Alle zeigen folgendes Verhalten: Das **C** Isomer zeichnet sich stets durch eine breite, unstrukturierte Bande im Sichtbaren ohne erkennbare Schwingungsprogression aus. Für das Fulgimid in Toluol liegt ihr Maximum bei  $550\text{ nm}$ . Die jeweils niederenergetischste Absorptionsbande der beiden nichtzyklisierten Isomere, **E** und **Z**, erscheint im nahen UV Bereich. Da sich die beiden Isomere **E** und **Z** in ihrer Struktur nicht stark unterscheiden, sind die Spektren auch nur wenig verschieden.

Das geschlossene **C** Isomer hat im nahen UV Bereich einen nicht verschwindenden Extinktionskoeffizienten  $\epsilon(\lambda)$ . Die offenen Isomere **Z** und **E** haben dagegen keine Absorption im VIS. Das bedeutet, dass durch die Belichtung mit sichtbarem Licht stets nur die Ringöffnung ausgelöst wird, unabhängig davon, wie groß die Konzentrationen der anderen Isomere sind. Diese exklusive Adressierbarkeit eines Isomers macht die Fulgide für viele Anwendungen interessant, wie später noch zu diskutieren sein wird. Darüber hinaus vereinfacht dieser Umstand die Untersuchung der Ringöffnungsreaktion.

Im tiefen UV haben alle Isomere der Fulgide noch weitere zahlreiche Absorptionsbanden (vgl. Abb. 5.1), mitunter auch mit höheren Absorptionsquerschnitten. Die Ringöffnung bzw. der Ringschluss kann zum Beispiel durch  $S_2$ -Anregung induziert werden. Eine genaue Untersuchung der Reaktionswege der Dezyklisierung in Abhängigkeit der ursprünglich angeregten elektronischen Zustände wird in Kapitel 5 vorgestellt.

Alle in dieser Arbeit gezeigten Absorptionsspektren im UV/VIS sind in Lösung gemessen worden. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsbande des **C** Isomers des fluorierten Fulgids ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels verschiebt sich die Absorptionsbande weiter ins Rote. Ferner ist eine spektrale Verbreiterung zu verzeichnen. Die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums beträgt vom unpolaren Cy-





**Abb. 3.7: FTIR-Spektren des Fulgimids.** Der sogenannte *fingerprint*-Bereich im mittleren IR ermöglicht eine genaue Identifizierung des Isomerisierungszustands des Fulgimids. **(a) Absorptionsspektren** der beiden PSS<sup>365</sup> (schwarz) und PSS<sup>532</sup> (rot) einer Fulgimidlösung in Tetrachlorethylen, wobei der Beitrag des Lösungsmittels abgezogen wurde. **(b) Differenzspektren der Übergänge von PSS<sup>365</sup> nach PSS<sup>532</sup> und umgekehrt.** Die Symmetrie zeigt die Reversibilität der Reaktion und die Photostabilität des Fulgimids.

clohexan ( $\varepsilon = 2.02$ ;  $\lambda_{max} = 548 \text{ nm}$ ;  $\nu/c = 18\,250 \text{ cm}^{-1}$ ) zum polaren Acetonitril ( $\varepsilon = 35.9$ ;  $\lambda_{max} = 580 \text{ nm}$ ;  $\nu/c = 17\,240 \text{ cm}^{-1}$ ) etwa  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

Anders als die Änderung des Lösungsmittels, hat eine Temperaturänderung der Probe keinen Effekt auf die UV/VIS-Absorption. Zumindest konnte im Bereich zwischen  $-10^\circ\text{C}$  und  $+60^\circ\text{C}$  keine signifikante Änderung der Absorptionsspektren festgestellt werden.

**Fluoreszenz** Die Fluoreszenz der Fulgide ist im Allgemeinen sehr schwach [40]. Die beiden Isomere **C** und **E** des Fulgimids haben unterschiedliche Fluoreszenzspektren, wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist. Diese Spektren demonstrieren, dass bei der Photoreaktion von **E**  $\rightarrow$  **C** keine langwellige Emission auftritt, die ein Nachweis für die Bildung eines angeregten **C** Isomer während der Reaktion wäre. Auf der anderen Seite gilt das gleiche für die Reaktion **C**  $\rightarrow$  **E**: Auch bei der photoinduzierten Ringöffnung konnte keine (blauverschobene!) Fluoreszenz eines angeregten **E** Isomers detektiert werden. Das ist ein starker Hinweis darauf, dass die Reaktionswege von Ringöffnung und Ringschluss keinen gemeinsamen, fluoreszierenden Zustand durchlaufen. Durch zeitaufgelöste Studien der Fluoreszenz und der transienten Absorption konnte dieser Interpretation noch erhärtet werden [115].

**FTIR-Absorption** Während bei der Absorptionsspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich Eigenschaften der elektronischen Zustände beobachtet und die molekulare Struktur nur

mittelbar detektiert werden kann, ist die Spektroskopie im infraroten Spektralbereich unmittelbar sensitiv auf die Struktur eines Moleküls (vgl. [22, 122]). Durch die Vielzahl charakteristischer Banden im „fingerprint“-Bereich (ca.  $1000\text{ cm}^{-1}$  –  $2000\text{ cm}^{-1}$ ) kann der Zustand, in dem sich ein Molekül befindet, genau einem Isomer zugeordnet werden. In Abbildung 3.7a sieht man die beiden Infrarotspektren des **C** und des **E** Isomers des Fulgimids in TCE, wobei der Beitrag des Lösungsmittels abgezogen wurde. Die photoinduzierten Änderungen der stationären Spektren treten bei Differenzbildung jeweils vor und nach der Belichtung (vgl. 3.7b) am deutlichsten zu Tage. Für das Fulgimid finden sich hier die größten Änderungen um etwa  $1700\text{ cm}^{-1}$  im Bereich der symmetrischen und antisymmetrischen C=O Streckschwingungen. Aber auch zwischen  $1200\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  finden sich zahlreiche Änderungen, die mit Hilfe von DFT-Rechnungen bestimmten Eigenschwingungen in den Isomeren zugeordnet werden können (vgl. [33, 123]).

Die Möglichkeit durch IR-Absorption den Isomerisierungszustand der Fulgide zu bestimmen, ist gerade vor dem Hintergrund potentieller Anwendungen im Datenspeicherbereich von großer Wichtigkeit. Denn infrarote Strahlung löst bei diesen molekularen Schaltern keine Photoreaktion aus [124]. Somit stellt die Messung der IR-Absorption (im Gegensatz zum UV/VIS-Licht) eine *zerstörungsfreie* Methode dar, den Isomerisierungszustand der Fulgide abzufragen.

**Photochemische Quantenausbeute** Besonders wichtig für die Charakterisierung einer photochemischen Reaktion ist die Quantenausbeute  $\Phi$ . Sie kann in stationär spektroskopischen Verfahren bestimmt werden (vgl. [13]). In der Literatur findet man zahlreiche Werte von Quantenausbeuten der verschiedensten Fulgide und Fulgimide (z. B. in [40] und in den Ref. darin). Die Bandbreite der Ausbeuten der Ringöffnungsreaktion reicht von  $10^{-5}$  für ein spezielles 5-dimethylaminoindolyfulgid [81] bis 83% für ein Adamantylindolyfulgid [114]. Aufgrund der Vielzahl der Publikationen über die Synthese von Fulgiden ist viel über die Substitutionseinflüsse bekannt [38, 40, 125]. So wird zum Beispiel die Ausbeute der Nebenreaktion der **E**  $\rightarrow$  **Z** Isomerisierung eines Furylfulgids durch die Substitutionsreihe für den Rest  $R_1$  in Abbildung 3.1 Wasserstoff  $\rightarrow$  Methyl  $\rightarrow$  Ethyl  $\rightarrow$  n-Propyl  $\rightarrow$  Isopropyl von mehr als 13% auf 0% abgesenkt [126]. Die Zyklisierungseffizienz des Furylfulgids steigt dagegen von 0% auf 62%.

Für Adamantin-substituierte Furylfulgide ist sogar eine gleichzeitige Optimierung der Quantenausbeuten sowohl der Ringöffnung als auch des Ringschluss dokumentiert: ( $\Phi_{\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{C}} = 51\%$  und  $\Phi_{\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{E}} = 26\%$ ) [127].

Systematische Untersuchungen verschiedener anderer Einflüsse wie etwa Temperatur, Lösungsmittel oder Anregungswellenlänge sind dagegen kaum in der Literatur zu finden.

Die Abhängigkeit der Reaktionsquantenausbeute der Ringöffnung  $\Phi_{\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{E}}$  von der Temperatur wurde schon in mehreren Studien auch über große Temperaturbereiche ( $T = 4 - 330\text{ K}$ ) untersucht [17, 19, 114, 128]. Dabei wurde stets ein Arrheniusverhalten gemäß Gleichung 6.1 angenommen, um das thermisch aktivierte Verhalten im angeregten Zustand zu modellieren. Typische, experimentell bestimmte Werte für Barrierenhöhen reichen von  $50\text{ cm}^{-1}$  bis



$700\text{ cm}^{-1}$ .

Die Grundzustandsisomere der hier verwendeten Indolylfulgide/fulgimide sind thermodynamisch stabil. Das bedeutet, dass die Barriere im Grundzustand hoch genug ist, dass bei Raumtemperatur ( $k_B T = 200\text{ cm}^{-1}$ ) kein Übergang stattfinden kann.

Die Gruppe um M. Rappon [19] variierte zur Temperatur noch das Lösungsmittel. Als bedeutsame Einflüsse des Lösungsmittels werden die Viskosität, die Polarität und die Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zu bilden, diskutiert. Da diese Lösungsmittel jedoch nicht systematisch gewählt wurden, blieben die Schlussfolgerungen vage und es konnte kein eindeutiger Trend verifiziert werden.

Nach einer Publikation von der Gruppe um H. Port (vgl. [17]) lässt sich die Quantenausbeute der Ringöffnung eines Thiophenfulgids vom Lösungsmittel beeinflussen, während die Reaktionseffizienz des Ringschluss nahezu unverändert bleibt.

Viele photochemische Reaktionen hängen nicht von der Wellenlänge des Lichts ab, das sie ausgelöst hat [129]. Diese Tatsache wird als Kasha-Regel bezeichnet. Schon 1992 wurde nachgewiesen [81, 114], dass die Reaktionsausbeute der Dezyklisierung spezieller Furylfulgide von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts abhängt. Damit stellt diese Reaktion eine Ausnahme der Kasha-Regel dar. Erste, indirekte Hinweise auf ein solches Verhalten wurden schon von R. Becker und A. Santiago [72] berichtet, da die Quantenausbeute des konkurrierenden Prozesses der Fluoreszenz von der Wellenlänge der Anregung abhängt.

Von großer Bedeutung für potentielle Anwendungen ist, dass die photochemischen Reaktionen auch in nicht-flüssiger Phase, also etwa in Kristallen oder einer Polymermatrix mit endlicher Quantenausbeute ablaufen. Für Kristalle haben Khedhiri und Mitarbeiter [130] gezeigt, dass sich spezielle Furylfulgide zumindest in einer Richtung (Dezyklisierung) schalten lassen. Viele Studien legen nahe, dass die Photochemie der Fulgide im Allgemeinen auch in Polymermatrix (z. B. PMMA, PS, PTBS) ablaufen. [18, 131, 132, 133]. Dies ist insbesondere deshalb interessant, weil damit viele Anwendungen, wie etwa ein optisches Speichermedium, möglich werden, und auch schon demonstriert wurden [81, 134]. Viele weitere Anwendungsmöglichkeiten sind denkbar.

## 3.3 Anwendungen molekularer Schalter

Photochrome Moleküle im Allgemeinen und Fulgide/Fulgimide im Besonderen werden aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften oft als potentielle Kandidaten für vielfältige Anwendungen diskutiert.

**Herausragende Eigenschaften der Fulgide** Zu diesen interessanten Eigenschaften gehören unter anderem die Reversibilität der Schaltbarkeit sowie die photochemische Stabilität, die gewährleistet, dass es zu keinen unerwünschten Nebenreaktionen kommt. Zudem sollte für potentielle Anwendungen die photochrome Reaktion auch in einer festen Matrix ablaufen. Ferner ist die thermische Stabilität beider Isomere unter Normalbedingungen bedeutsam, so dass keine thermische Rückreaktion auftritt. Weitere wichtige Eigenschaften sind

hohe Extinktionskoeffizienten in entsprechend der Anwendung „günstiger“ spektraler Lage und hohe Reaktionsquantenausbeuten für beide Photoreaktionen. Die Möglichkeit, den Isomerisierungszustand zerstörungsfrei auszulesen, ist für die Fulgide/Fulgimide durch optische Messungen im IR gegeben. Die Dauer des photochemischen Schaltvorgangs und die Möglichkeit zur Funktionalisierung, das heißt zur Einbindung in einen größeren Verband funktioneller Einheiten, sind darüber hinaus noch von großer Bedeutung. Schließlich ist die Resistenz gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff in der Luft für viele Anwendungen unabdingbar.

Es gibt keinen molekularen Schalter, der in all diesen Aspekten optimale Eigenschaften aufweist. Im Allgemeinen werden aber für konkrete Anwendungen jeweils nur spezielle Anforderungen an den molekularen Schalter gestellt.

Für den Einsatz optischer Schalter lassen sich zwei Prinzipien benennen: (i) Das funktionalisierte Molekül verfügt selbst über eine photoschaltbare Einheit. (ii) Moleküleigenschaften werden durch eine photoschaltbare Umgebung beeinflusst [135]. Für die Übertragung von Funktionen auf einzelne Moleküle im Sinne einer molekularen Elektronik und Photonik eignet sich besonders das erste Prinzip [136, 137]. Beispiele für Funktionalisierungen von molekularen Schaltern sind die Implementierung eines Speichers oder die Übertragung Boolean-logischer Operationen auf die molekulare Ebene.

**Photochrome Speichermedien** Seit Hirshberg 1956 den Vorschlag machte, bistabile photochrome Materialien als optische Datenspeicher einzusetzen [138, 139, 140], werden auch Fulgide immer wieder als potentiell Speichermedium diskutiert. In der Tat sind Fulgide/Fulgimide in vielen Aspekten geradezu prädestiniert für eine Verwendung als optischer Speicher [40, 127]. Für die Realisierung dieser Idee wurden seitdem drei unterschiedliche Konzepte vorgeschlagen [49, 53]: das Speichern von binären *bit*-Mustern in zweidimensionalen [141, 142, 143, 144] und dreidimensionalen Medien [145, 146, 147, 148], sowie die holographische Speicherung [5, 149, 150, 151].

Das einfachste Konzept ist ein zweidimensionales Speichermedium in der Art der gebräuchlichen Compact Disc zu verwenden, auf der die Information als Kette binärer Zeichen untergebracht ist. Der Vorschlag von dreidimensionalen *bit*-Mustern basiert auf Zweiphotoneneffekten. Holographische Verfahren bieten die Möglichkeit, Informationen parallel zu speichern und auszulesen. Nähere Informationen sind in der jeweils angegebenen Literatur zu finden.

**Molekulare Logik** Neben der Implementierung optischer Speicher wurden auch schon viele logische Gatter (AND, OR, etc.) auf molekularer Ebene realisiert [87]. Besonders interessant sind dabei die Gatter, deren Eingangs- und Ausgangssignale rein optisch realisiert werden können [90], wie etwa das Schalten der Fluoreszenzquantenausbeute [88, 89]. Viele solcher Systeme auf Porphyrin-Basis sind schon in der Literatur beschrieben worden, wobei die verschiedensten molekularen Schalter angebunden waren. Mit Fulgimid-Bausteinen wurde von einer Gruppe um D. Gust zum Beispiel ein logisches XOR und NOR Gatter implementiert [86].

Photochrome Materialien gelten somit in zweifacher Hinsicht als potentielle Grundbausteine

ne künftiger optischer Computer [152]: Als Datenspeicher und als Funktionsträger für die Informationsverarbeitung.

**Actinometer** Der Grad der Verfärbung photochromer Systeme kann als Maß für die exponierte Lichtmenge verwendet werden [2]. Eine solche Anwendung wird Actinometer genannt. Moleküle, die als Actinometer (vgl. Aberchrome 540 [19, 153]) zum Einsatz kommen, benötigen eine hohe Quantenausbeute für eine Reaktionsrichtung, die nicht von der Wellenlänge des Lichts abhängen sollte. Darüber hinaus sind thermodynamisch stabile Grundzustände und klar getrennte Absorptionsspektren für die involvierten Isomere sowie die Möglichkeit des zerstörungsfreien Auslesens wichtig.

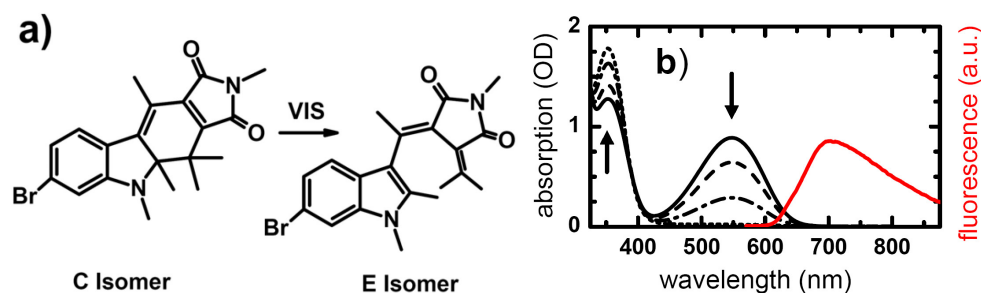
**Weitere Anwendungen** In der Literatur findet sich eine lange Liste weiterer, möglicher Verwendungen photochromer Materialien [48]. Sie reichen von der Herstellung organischer Bildschirme [139, 154] über die Beschichtung von Fenstern, Filtern oder Brillengläsern [155] bis zum Dokumentenschutz [49] und der photogesteuerten Bindung von Proteinen [135].



## 4 Ultraschnelle Ringöffnung der Fulgimide

Eine der wichtigsten Fragestellungen der Photochemie ist die Aufklärung der Reaktionswege photochemischer Prozesse [3, 156]. Eine bedeutende Rolle spielt dabei die Identifikation sämtlicher beteiligte (Zwischen-) Zustände, ihre Lebensdauern und die Verhältnisse, mit denen sich Reaktionswege aufteilen, d.h. die Reaktionsquantenausbeuten.

Im Rahmen dieser Dissertation ist es gelungen, den Reaktionsweg der photochromen Dezyklisierung der Indolylfulgide/-fulgimide aufzuklären. Die perizyklische Ringöffnungsreaktion eines Fulgimids (vgl. Abb. 4.1a) wurde mittels mehrerer zeitauflösender Methoden untersucht: Die transiente Absorptionsspektroskopie im UV/VIS ist sensitiv auf Veränderungen der elektronischen Eigenschaften der Moleküle. Mit der transienten Absorptionsspektroskopie im mittleren infraroten Spektralbereich (mid-IR) werden strukturelle Änderungen im Molekül beobachtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im folgenden Kapitel zusammengestellt.<sup>1</sup> Schließlich wird daraus ein einfaches Modell für den Reaktionsweg der Ringöffnung der Indolylfulgide/-fulgimide aufgestellt.

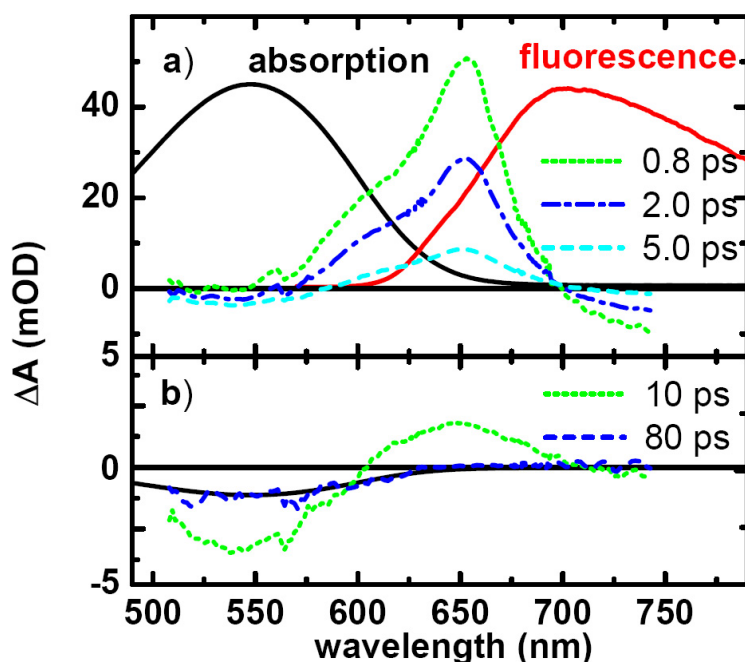


**Abb. 4.1: Ringöffnungsreaktion des bromierten Fulgimids. (a) Strukturformeln von Edukt C und Produkt E.** Die photochemische Ringöffnungsreaktion  $C \rightarrow E$  des bromierten Indolylfulgimids wird untersucht. **(b) Auswirkungen der Ringöffnung im UV/VIS.** Dauerstrich-Absorption (—) des Fulgimids in einem C, E, Z - Gemisch (PSS<sup>365 nm</sup>). Unter VIS Belichtung kommt es gemäß der photoinduzierten Ringöffnungsreaktion zur Abnahme der VIS-Absorption und zur Zunahme der UV-Absorption (---, - · - ·, · · ·). In rot ist das sehr schwache Fluoreszenzspektrum des C Isomers zu sehen.

### 4.1 Transiente Absorption im UV/VIS

Die Strukturformeln der im Folgenden beschriebenen Photoreaktion des bromierten Indolylfulgimids (gelöst in Tetrachlorethylen (TCE)) sind in Abbildung 4.1a) dargestellt. Die stationären UV/VIS-Spektren in Abbildung 4.1b) zeigen die Auswirkungen der photochromen Reaktion ( $C \rightarrow E$ ) auf die Absorption der Probe. Bei Belichtung mit sichtbarem Licht nimmt die Absorption im VIS-Bereich ab (entsprechend der Konzentration des Photoedukts C) und

<sup>1</sup>In [9] wurden die Ergebnisse bereits publiziert.



**Abb. 4.2: Transiente Spektren für das Fulgimid im VIS. (a) Zerfall des angeregten Zustands.** Transiente Absorptionsspektren zu bestimmten Verzögerungszeiten zeigen den Zerfall des angeregten Zustandes auf einer Zeitskala von wenigen Pikosekunden. **(b) Kühlprozess.** Der anschließende Kühlprozess von 90% der nicht reagierten **C** Isomere ist als sigmoidale Signatur zu sehen und nach etwa 50 ps vollständig abgeklungen. Es bleibt das Differenzspektrum der Dezyklisierung.

damit einhergehend wächst die Bande bei 350 nm (entsprechend der Konzentration des Photoproduktes). Die gezeigte Fluoreszenz des **C** Isomers ist sehr schwach.

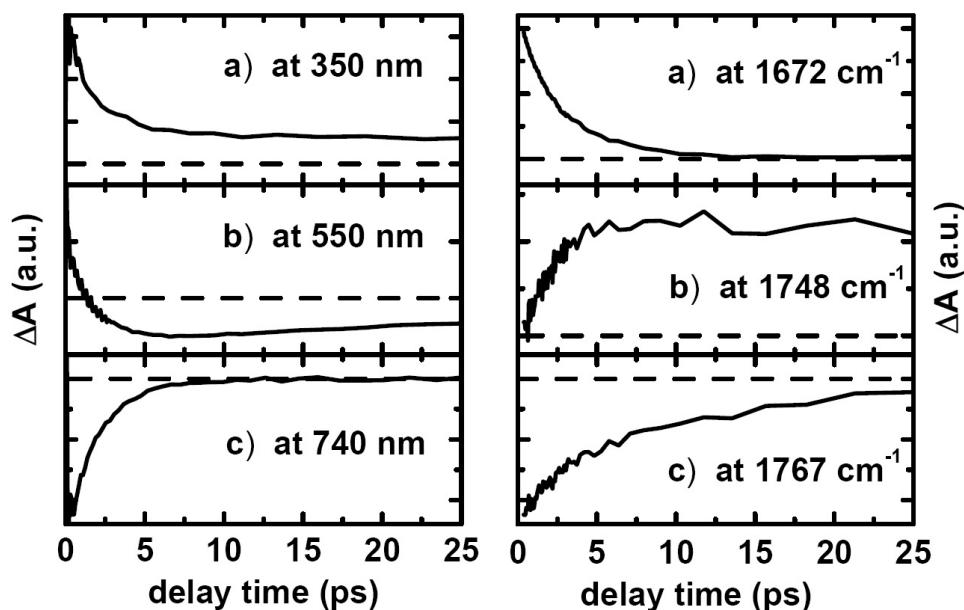
**Transiente Spektren** Mit dem in [23] und [24] schon detailliert vorgestellten Anrege-Abtast-Spektrometer wurden transiente Spektren aufgenommen, die Rückschlüsse auf den Reaktionspfad zulassen: In Abbildung 4.2 sind transiente Absorptionsspektren für ausgewählte Verzögerungszeiten zusammen mit den stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Ausgangsisomers **C** aufgetragen. Das Photoprodukt **E** weist in diesem Spektralbereich keine Absorption auf. Für kurze Verzögerungszeiten (vgl. Abb. 4.2a) und Wellenlängen, die größer als 700 nm sind, wird ein negativer Beitrag zum transienten Absorptionssignal detektiert. Da in diesem Spektralbereich keine Absorption des Grundzustandes vorliegt, wohl aber Fluoreszenz nachgewiesen wurde, kann dieser Beitrag eindeutig der stimulierten Emission des angeregten **C** Isomers zugeordnet werden. Das dominante Merkmal der transienten Absorptionsspektren im VIS ist jedoch die charakteristisch ausgeprägte, induzierte Absorption um 655 nm, die instantan nach der Photoanregung entsteht. Der Zerfall dieser Bande zeigt das gleiche zeitliche Verhalten wie das der stimulierten Emission. Daher wird dieses positive Signal der Absorption des angeregten Zustands des **C** Isomers zugeordnet. Auch am Maximum der stationären Absorption (550 nm) ist für kleine Verzögerungszeiten eine positive Absorptionsänderung zu beobachten. Das bedeutet, dass das **C** Isomer im angeregten Zustand einen höheren Extinktionskoeffizienten als im Grundzustand aufweist. Aus stationären Messungen

der Reaktionsquantenausbeuten (vgl. Kap. 3.2) ist bekannt, dass knapp 90% der angeregten Moleküle wieder in den Grundzustand des **C** Isomers relaxieren ( $\eta_{\text{C} \rightarrow \text{E}} = 11\%$ ,  $\eta_{\text{Fl}} < 0.1\%$ ). Daher wird nur ein kleines dauerhaftes Ausbleichen des **C** Isomers erwartet. In Abbildung 4.2b) werden die transienten Spektren für Verzögerungszeiten von 10 ps und 80 ps gegenübergestellt. Die sigmoidale Struktur der transienten Spektren bei einer Verzögerungszeit von 10 ps passt zu der spektralen Signatur, die für heiße Grundzustandsmoleküle des **C** Isomers zu erwarten ist. Nachdem das Kühlen der heißen **C** Isomere abgeschlossen ist, erhält man das finale Ausbleichspektrum. Dies ist ab etwa 50 ps der Fall, da zu späteren Zeiten keine Veränderungen im transienten Absorptionssignal mehr auftreten. Dieses Ausbleichspektrum entspricht wie erwartet dem Differenzspektrum der Ringöffnung.

**Transienten bei bestimmten Wellenlängen** In Abbildung 4.3 sind Transienten bei ausgewählten Wellenlängen zu sehen. Bei einer Abtastwellenlänge von 740 nm (Abb. 4.3c) wird, wie zuvor schon ausgeführt, die stimulierte Emission beobachtet. Sie zerfällt mit einer Zeitkonstante von etwa 2 ps auf Null zurück. Im Maximum der stationären Absorption der **C** Isomere ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) beobachtet man den Zerfall einer induzierten Absorption (Abb. 4.3b) mit einer Zeitkonstanten von 2 ps bis schließlich ein dauerhaftes Ausbleichen des Eduktes der Photoreaktion bleibt. Die Dynamik im 10 – 30 ps Bereich wurde zuvor schon durch seine spektrale Signatur einem Kühlprozess im Grundzustand zugeordnet. Trotzdem bleibt das Signal der Absorptionsänderung negativ. Das bedeutet, dass nun in der Probe dauerhaft weniger Moleküle in der **C**-Form vorliegen, als vor der Belichtung. Diesem Ausbleichen des Photoeduktes steht die Zunahme der Absorption des Photoproduktes gegenüber. Die spektrale Signatur des **E** Isomers ist im nahen ultravioletten Spektralbereich zu finden. Die stationären Absorptionsspektren (vgl. Abb. 4.1b) zeigen, dass die Bildung des Photoproduktes **E** netto zu einer erhöhten Absorption bei 350 nm führt. Das zeitaufgelöste Absorptionssignal bei dieser Abtastwellenlänge ist in Abbildung 4.3a) gezeigt. Es wird ein instantanes, positives, induziertes Absorptionssignal beobachtet, welches mit einer Zeitkonstanten von 1.8 ps auf eine konstante positive Absorption zerfällt. Dieser Signalhub bleibt auch für längere Verzögerungszeiten unverändert, und korrespondiert mit dem stationären Differenzspektrum bei 350 nm. Daher wird das Signal bei 350 nm dem schnellen Zerfall einer Absorption des elektronisch angeregten Zustandes und der Bildung des letztendlichen Photoproduktes zugeordnet. Das Ausbleichen des Grundzustandes des Photoeduktes **C** wird analog zum sichtbaren Spektralbereich durch den größeren Extinktionskoeffizienten des angeregten Zustandes überlagert.

Neben den gerade diskutierten zeitaufgelösten Studien im UV/VIS wurde die Dezyklisierung des Fulgimids auch mit den Methoden der transienten Infrarot-Absorptionsspektroskopie (TIRAS) und der zeitaufgelösten Fluoreszenz (Kerr-Schalter) untersucht. Während die Ergebnisse zur TIRAS im nächsten Abschnitt kurz diskutiert werden, sei für die Fluoreszenz-Untersuchungen auf [21] verwiesen. Eine detaillierte Diskussion der TIRAS-Ergebnisse findet sich in [33].





**Abb. 4.3: UV/VIS Transienten für das Fulgimid.** Bei aussagekräftigen Wellenlängen wird die zeitliche Entwicklung des transienten Absorptionssignals gezeigt. Die gestrichelte Linie (— —) deutet die Nulllinie der Absorptionsänderung an. **(a)**  $\lambda_{probe} = 350 \text{ nm}$ . Abklingende Absorption des angeregten Zustandes und dauerhafte Absorption des gebildeten Photoproduktes **E**. **(b)**  $\lambda_{probe} = 550 \text{ nm}$ . Absorption des angeregten Zustandes und dessen Zerfall, sowie Kühldynamik und dauerhaftes Ausbleichen des Photoproduktes **C**. **(c)**  $\lambda_{probe} = 740 \text{ nm}$ . Stimulierte Emission und deren Zerfall.

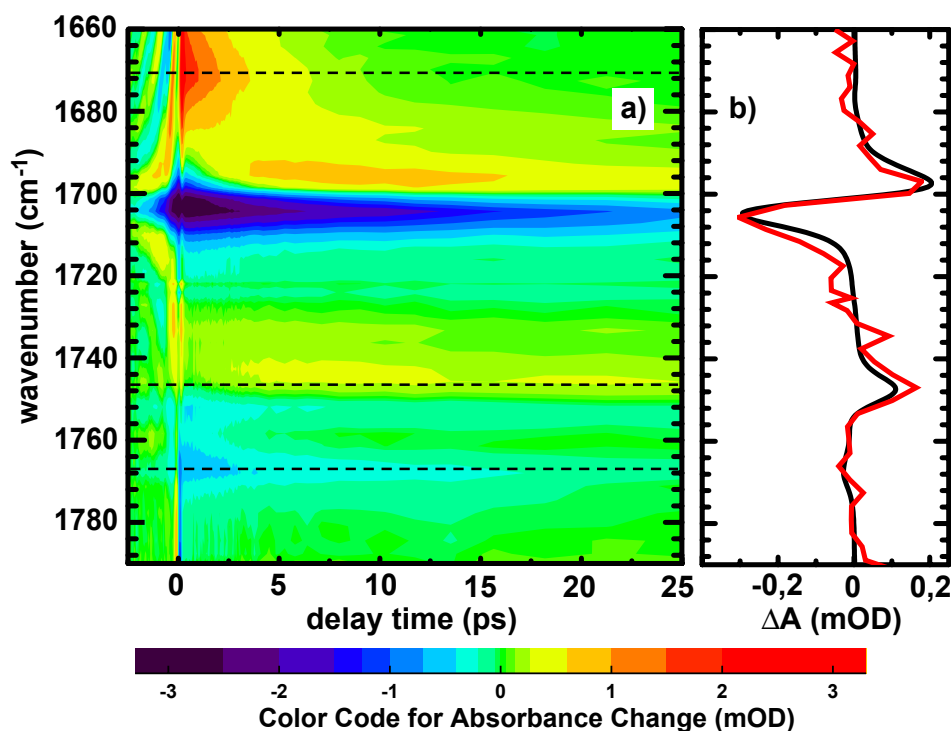
**Abb. 4.4: IR Transienten des Fulgimids.** Transienten für ausgewählte Wellenzahlen und die zeitliche Entwicklung des transienten Absorptionssignals. **(a)**  $\nu_{probe} = 1672 \text{ cm}^{-1}$ . Absorption des angeregten Zustandes. **(b)**  $\nu_{probe} = 1748 \text{ cm}^{-1}$ . Anwachsene Absorption des Produktisomers **E**. **(c)**  $\nu_{probe} = 1767 \text{ cm}^{-1}$ . Instantanes Ausbleichen und dessen Zerfall, sowie ein Kühlprozess.

## 4.2 Transiente Absorption im mittleren IR

**Transiente Daten** Die transienten Daten im Spektralbereich zwischen  $1660$  und  $1790 \text{ cm}^{-1}$  sind in Abbildung 4.5a) farbcodiert dargestellt. Das stationäre Differenzspektrum ist rechts daneben (Abb. 4.5b) als schwarze Linie gezeigt. Dem ist in rot ein transientes Spektrum bei einer Verzögerungszeit von  $50 \text{ ps}$  gegenüber gestellt. Eine eindeutige Übereinstimmung ist festzustellen. Einige Transienten bei ausgewählten Frequenzen (vgl. gestrichelte Linien Abb. 4.5a) werden in Abbildung 4.4 dargestellt, da sie die wichtigsten Prozesse der Photoreaktion deutlich zeigen:  $\nu_{probe} = 1672 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1748 \text{ cm}^{-1}$  und  $1767 \text{ cm}^{-1}$ .

Für kleine Verzögerungszeiten wird bei  $1672 \text{ cm}^{-1}$  eine ausgeprägte, induzierte Absorptionsbande beobachtet. Diese Bande verschwindet vollständig nach etwa  $5 \text{ ps}$  (vgl. Abb. 4.4a). Auch im stationären Differenzspektrum wird hier keine permanente Absorptionsänderung detektiert. Daher wird diese transiente Absorptionsbande dem angeregten Zustand des **C** Iso-





**Abb. 4.5: Transiente IR-Absorptionsdynamik des Fulgimids.** (a) Transientes Absorptionssignal im Bereich der C=O-Streckschwingungen in farbkodierter 2D-Darstellung. (b) Vergleich des stationären Differenzspektrums (schwarz) der  $\text{C} \rightarrow \text{E}$  Reaktion mit dem Zeitschnitt der transienten Absorption bei 50 ps (rot).

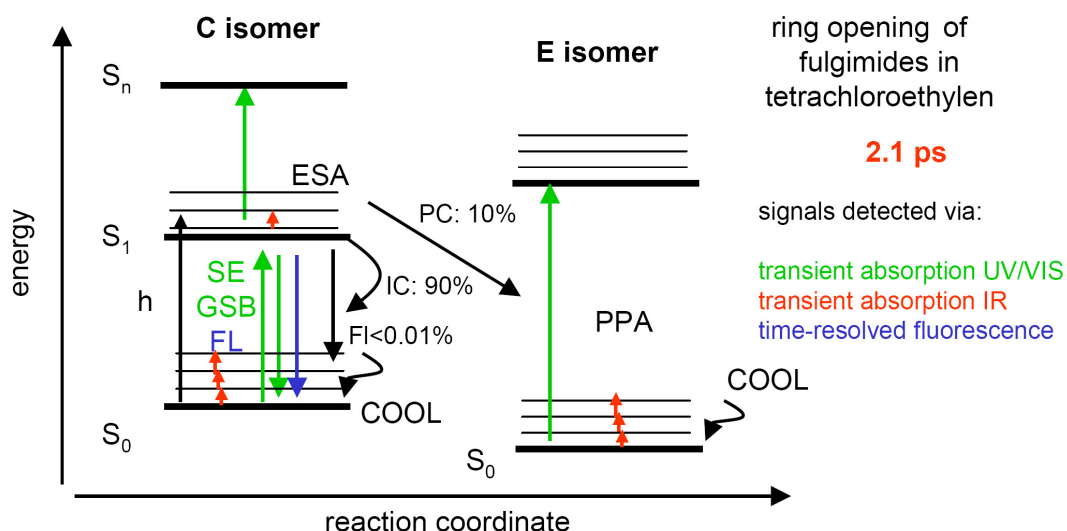
mers zugeordnet. Die Lebensdauer dieses Zustandes wird zu  $\tau = 2.2 \text{ ps}$  bestimmt.

Bei  $1748 \text{ cm}^{-1}$  ist ein schneller Anstieg einer induzierten Absorption zu verzeichnen (vgl. Abb. 4.4b), die nach einer Kühdynamik ( $\tau = 20 \text{ ps}$ ) in eine dauerhafte Absorptionsbande übergeht. Diese wird dem Produktisomer **E** zugeordnet, denn es hat dort auch eine stationäre Absorptionsbande (vgl. Abb. 3.7).

Die stationäre Absorptionsbande des **C** Isomers bei  $1767 \text{ cm}^{-1}$  wird durch die Photoanregung instantan ausgeblencht. Dieses Ausbleichen zerfällt mit etwa  $20 \text{ ps}$ , was die Rückbesetzung des Grundzustands während des Kühlprozesses widerspiegelt. Es bleibt ein negatives Signalhub in Übereinstimmung mit stationären Differenzspektrum.

Zusammenfassend kann man über die transienten Messungen im infraroten Spektralbereich sagen: Eine isolierte Schwingungsbande des angeregten Zustands (bei  $1672 \text{ cm}^{-1}$ ), die mit  $2.2 \text{ ps}$  zerfällt, konnte ebenso detektiert werden wie eine Schwingungsbande des Photoproduktes (bei  $1748 \text{ cm}^{-1}$ ), die sich mit  $2.2 \text{ ps}$  aufbaut, und Kühlsignaturen (z.B. bei  $1767 \text{ cm}^{-1}$ ) im Zeitbereich von  $20 - 40 \text{ ps}$ . Darüber hinaus erweist sich das transiente Spektrum ab Verzögerungszeiten von  $50 \text{ ps}$  mit dem stationären Differenzspektrum der Photoreaktion identisch. Das weist auf eine vollständig abgeschlossene Photoreaktion hin.

Das Zeitverhalten von weiteren Schwingungsbanden wurde in einem noch deutlich größe-



**Abb. 4.6: Modell der Dezyklisierung des Fulgimids.** Das Reaktionsschema zeigt ein Modell für die perizyklische Ringöffnung von Fulgiden/Fulgimiden. Verschiedene zeitaufgelöste Messungen lieferten spektrale und zeitliche Signaturen, die sich zu diesem Modell zusammenfassen lassen. Die gemessenen Signale sind farbig eingezeichnet (siehe Text).

ren Spektralbereich vermessen. Mithilfe von DFT-Rechnungen wurden für beide Isomere bestimmte Absorptionsbanden den Eigenmoden zugeordnet. Näheres dazu findet sich in [33] und [123]. Die Ergebnisse dieser Studien bestätigen das hier entwickelte Modell.

### 4.3 Modell für die Ringöffnung der Fulgimide und Fulgide

Die beobachteten spektralen und zeitlichen Signaturen aus den transienten Absorptionsmessungen im UV/VIS und IR lassen sich in einem Raten-Modell für die Ringöffnungsreaktion  $C \rightarrow E$  konsistent interpretieren und zusammenfassen. Auch die in den Fluoreszenzuntersuchungen (vgl. [21]) gefundene Dynamik des angeregten Zustandes fügt sich in dieses Schema ein.

**Modellvorstellung** Das Modell der Ringöffnung des Fulgimids ist in Abbildung 4.6 als Energie-Schema dargestellt und beschreibt einen direkten Übergang vom elektronisch angeregten Eduktzustand zu den beiden heißen Grundzuständen der möglichen Endprodukte (**C** und **E**). Im einzelnen enthält es die Grundzustände der beiden Isomere **C** und **E** und deren elektronisch angeregte Zustände. Jedem elektronischen Zustand sind vibronische Niveaus zugeordnet, die für die Absorption im IR verantwortlich sind. Die an diesem Modell beteiligten Prozesse aus dem angeregten **C** Isomer und ihre Raten sind im einzelnen: Strahlender Zerfall  $k_{FL}$ , nichtstrahlende interne Konversion  $k_{IC}$  und photochemische Ringöffnung  $k_{PC}$ . Hinzu kommen noch Kühlprozesse im jeweiligen Grundzustand der beiden Isomere.

**Gemessene Signaturen** Die beobachteten Signale, die diese photoinduzierten Prozesse widerspiegeln, sind als farbige Pfeile dargestellt. Die grünen Pfeile entsprechen Signalen, die mittels zeitaufgelöster UV/VIS-Spektroskopie beobachtet wurden: Stimulierte Emission (SE: stimulated emission) aus dem angeregten **C** Isomer in dessen Grundzustand, Absorption des angeregten Zustands (ESA: excited state absorption) des **C** Isomers, Ausbleichen des Grundzustandes (GSB: ground state bleach) des Photoedukts **C** und Absorption des gebildeten Produktes **E** (PPA: photo product absorption). Die roten Pfeile deuten die beobachteten Signaturen von Edukt und Produkt im IR an, sowie die des elektronisch angeregten **C** Isomers. Typische, zeitlich nichtexponentielle Kühlsignaturen konnten mit beiden Methoden beobachtet werden. Sie sind durch geschwungene Pfeile repräsentiert. Hinzu kommt noch das Signal der zeitaufgelösten Fluoreszenz (blau) [21], welches das Gesamtbild abrundet. Alle diese detektierten Signale konnten durch ihre spektralen Signaturen den jeweiligen Prozessen dieses einfachen Modells zugeordnet werden. Es beschreibt die perizyklische Ringöffnungsreaktion der Fulgide als eine direkte Reaktion aus dem elektronisch angeregten Zustand zu etwa 10% in das Photoprodukt, und zu 90% in das Edukt. Durch die zeitlichen Signaturen konnte die Reaktionsgeschwindigkeit der Ringöffnungsreaktion zu etwa 2.1 ps bestimmt werden. Die sich anschließenden Kühlprozesse in den jeweiligen elektronischen Grundzuständen laufen auf einer Zeitskala von wenigen 10 ps ab.

**Gültigkeit und Modifikationen des Modells** Die in diesem Kapitel diskutierte Dynamik der Ringöffnungsreaktion des bromierten Fulgimids (in unpolarem TCE gelöst) wurde auch für die anderen, im Rahmen dieser Doktorarbeit untersuchten Fulgide (siehe Abb. 3.2) beobachtet. Das daraus aufgestellte (einfache) Modell dieser ultraschnellen Photoreaktion lässt sich also im Wesentlichen auf alle untersuchten Fulgide/Fulgimide übertragen. Die Reaktionszeiten ändern sich jedoch durch chemische Substitution oder durch Wechsel vom unpolaren TCE zu polaren Lösungsmitteln. Darüber hinaus weisen Messungen von Fulgiden in anderen Lösungsmitteln (zum Beispiel Fulgide in Acetonitril, Kap. 6) noch zusätzliche Signalkomponenten auf: Durch die veränderten spektralen Signaturen ist auch im UV/VIS-Bereich ein transientes GSB und dessen Zerfall zu beobachten. Ferner tritt ein vorgeschalteter, schneller Prozess auf, der als das Verlassen des Franck-Condon-Bereichs des angeregten Zustandes des **C** Isomers zu interpretieren ist. Diese Relaxation innerhalb des angeregten Zustandes läuft auf der Sub-Pikosekunden Zeitskala ab und tritt am deutlichsten bei größeren Wechselwirkungen zwischen Chromophor und Lösungsmittel auf. Weiter treten bei transienten Absorptionmessungen mit höchster Zeitauflösung (Kreuzkorrelation  $\tau \leq 25$  fs) starke oszillatorische Komponenten auf, die kohärente Schwingungswellenpakete widerspiegeln.

**Fazit** Bei der photoinduzierten Dezyklisierung der Indolyfulgide/-fulgimide handelt es sich also um eine ultraschnelle, direkte Reaktion auf der Zeitskala von wenigen Pikosekunden. Es treten keine langlebigen Intermediate auf.

Für andere molekulare Schalter, die auf dem gleichen photochromen Motiv der 1,6-Electrozyklischen intramolekularen Ringöffnungsreaktion beruhen, wie etwa die Klasse der Diarylethene, wird in der Literatur eine ähnliche Reaktionsdynamik berichtet [7, 157]. Dieser chemisch verwandte Schalter weist ebenfalls eine direkte, ultraschnelle Ringöffnung ohne intermediäre Zwischenzustände auf.



## 5 Alternativer Reaktionspfad bei $S_2$ -Anregung

*In Lösung geschieht die Emission aus dem  $S_1$  oder  $T_1$ , unabhängig von dem Zustand, der ursprünglich angeregt wurde.*

M. Kasha, 1950 [158]

*Die Quantenausbeute der Fluoreszenz ist unabhängig von der Anregungswellenlänge.*

S. I. Vavilov, 1926 [129]

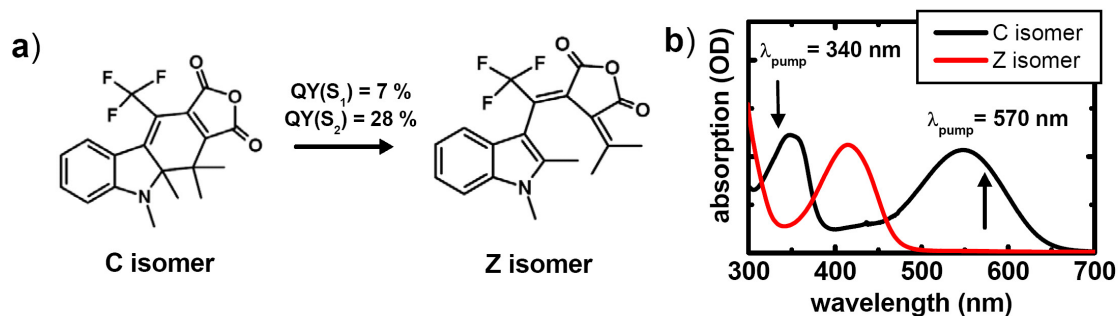
Die „Kasha-Regel“ ist eine der nützlichsten und gebräuchlichsten Verallgemeinerungen auf dem Gebiet der Photochemie in Lösung<sup>1</sup>. Sie besagt, dass photochemische Reaktionen und Lumineszenz-Phänomene von vibronisch relaxierten Molekülen in deren niedrigsten Singulett- ( $S_1$ ) oder Triplett- ( $T_1$ ) Zuständen geschehen, unabhängig davon, in welchen Zustand ursprünglich angeregt wurde. In diesem konventionellen Bild wird eine Anregung aus höheren elektronischen Zuständen zunächst in einem Prozess schneller strahlungsloser Desaktivierung zu einer Gleichgewichtsverteilung von vibronischen Zuständen in den  $S_1$  oder  $T_1$  relaxieren. Erst dann kommt es zu Emission oder Photochemie aus eben diesem niedrigsten elektronisch angeregten Zustand.

Die bekannteste Ausnahme der Kasha-Regel ist das Azulen, bei dem intensive Emission aus dem  $S_2$ -Zustand beobachtet wird [159, 160]. Auch in Gas-Phase, in der Kollisionen relativ selten sind und Energie daher relativ langsam dissipiert, ist Photochemie aus höher angeregten Zuständen ein übliches Phänomen [3]. In diesem Kapitel wird eine weitere Ausnahme, nämlich die Ringöffnung des fluorierten Fulgids (vgl. Abb. 5.1a) diskutiert.

Die beiden energetisch niedrigsten Absorptionsbanden des zyklisierten Isomers **C** des fluorierten Indolylfulgids liegen in Cyclohexanlösung bei 550 nm und 350 nm. Das Spektrum ist in Abbildung 5.1b zu sehen. Die Quantenausbeuten bei  $S_1$ - und  $S_2$ -Anregung (532 nm bzw. 365 nm) unterscheiden sich deutlich:  $QY(S_1) = 7\%$  für Belichtung in die niedrigste Absorptionsbande und  $QY(S_2) = 28\%$  für die höherenergetische Belichtung. Dieser gravierende Unterschied deutet schon auf eine Besonderheit im Sinne der Kasha-Vavilov-Regel hin.

Für eine genauere Untersuchung werden die Reaktionswege der Ringöffnung nach  $S_1$ - und  $S_2$ -Anregung miteinander verglichen. Zwei Messungen der transienten Absorption mit Anregungspulsen bei Zentralwellenlängen von 340 nm ( $S_2$ ) und 570 nm ( $S_1$ ) (vgl. Abb. 5.1b) geben Aufschluss über die jeweiligen Reaktionswege. Aus den transienten Spektren wird geschlossen, dass es bei Anregung in den  $S_2$ -Zustand einen alternativen Reaktionspfad geben muss,

<sup>1</sup>Streng genommen wurde die Kasha-Regel nur für strahlende Desaktivierung aufgestellt. Da aber photochemische, das heißt reaktive Desaktivierung ein dazu konkurrierender Prozess ist, kann die Kasha-Regel auch auf Photoreaktionen übertragen werden.



**Abb. 5.1: Photoreaktion mit  $S_1$ - und  $S_2$ -Anregung. (a) Strukturformeln und Reaktionsquantenausbeuten.** Die Quantenausbeute von 28% für die  $S_2$ -induzierte Ringöffnungsreaktionen des fluorierten Indolylfulgids übersteigt die der  $S_1$ -Anregung (7%) bei weitem. **(b) Stationäre UV/VIS-Absorptionsspektren der beiden Isomere C und Z.** Die Anregungswellenlängen der zeitaufgelösten Messungen sind mit Pfeilen markiert.

der sogar von der Mehrheit der angeregten Moleküle durchlaufen wird und eine wesentlich größere Quantenausbeute aufweist.

## 5.1 Ringöffnung nach $S_1$ -Absorption

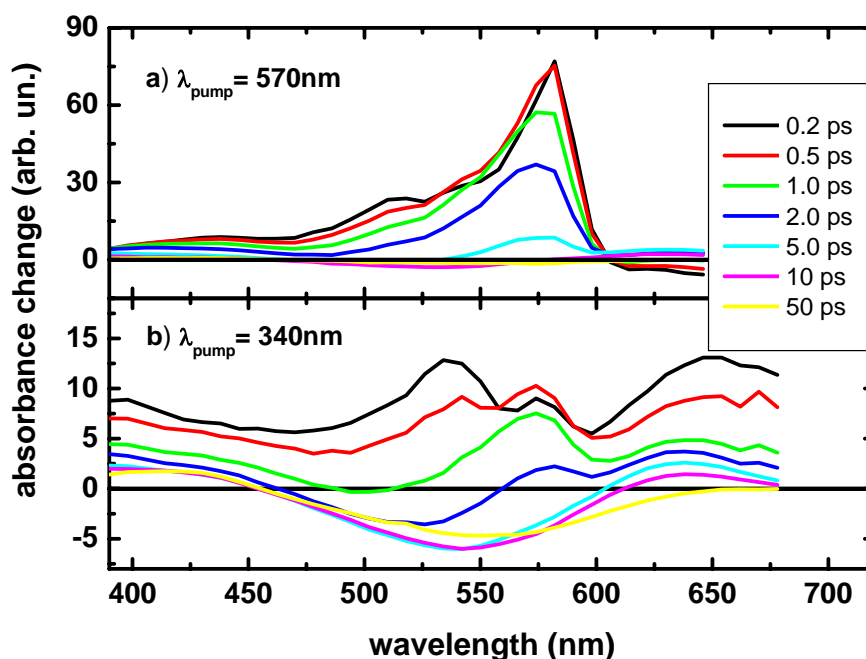
Die Ringöffnung  $C \rightarrow Z^2$  von Fulgiden und Fulgimiden nach optischer Anregung des  $S_1$ -Zustandes ( $\lambda_{pump} \geq 450 \text{ nm}$ ) ist aus Kapitel 4 bekannt. Die Messergebnisse zeitaufgelöster Anrege-Abtast-Experimente für das trifluorierte Indolylfulgid in Cyclohexan sind als transiente Spektren (Abb. 5.2a) gezeigt. Sie entsprechen dem in Kapitel 4 vorgestellten Modell. Ausgehend von diesem Modell werden die charakteristischen Merkmale der  $S_1$ -induzierten Ringöffnung hier noch einmal hervorgehoben und kurz jeweils der Dynamik der Ringöffnungsreaktion zugeordnet.

Zu frühen Verzögerungszeiten erreicht die dominante induzierte Absorptionsbande um  $580 \text{ nm}$  ihr Maximum. Entsprechend der globalen Anpassungs-Analyse (vgl. Abb. 5.3a) zerfällt dieser charakteristische Beitrag in Cyclohexan mit  $\tau_2 = 2.2 \text{ ps}$ . Das zerfallsassoziierte Spektrum (DAS<sup>3</sup>) für diese Zeitkonstante wird in den Abbildungen 5.3a und 5.4 gezeigt. Diese dominante ESA-Bande ist das typische Absorptionsprofil des  $S_1$ -Zustands des C Isomers. Die  $S_1$ -induzierte Photoreaktion  $C \rightarrow Z$  findet mit dieser Lebensdauer ( $\tau_2 = 2.2 \text{ ps}$ ) des angeregten Zustandes statt. Für Wellenlängen, die größer als  $610 \text{ nm}$  sind, dominieren negative Beiträge das instantane transiente Signal. Es zerfällt mit der gleichen Dynamik von  $\tau_2 = 2.2 \text{ ps}$  (vgl. Abb. 5.4). Daher wird es der stimulierten Emission bzw. dem Grundzustandsausbleichen zugeordnet.

Ab einer Verzögerungszeit von  $10 \text{ ps}$  ist noch eine nicht-exponentielle spektrale Dynamik zu beobachten. ( $\tau_3 = 6.5 \text{ ps}$  in Abb. 5.3a) Im  $C \rightarrow Z$  Reaktionsmodell wird sie als Kühlprozess verstanden: Mehr als 90% der angeregten C Isomere durchlaufen keine Ringöffnung, son-

<sup>2</sup>Die Nomenklatur der Isomere in diesem Kapitel richtet sich entsprechend der hier untersuchten fluorierten Fulgide [38].

<sup>3</sup>DAS: engl. Decay Associated Spectra.



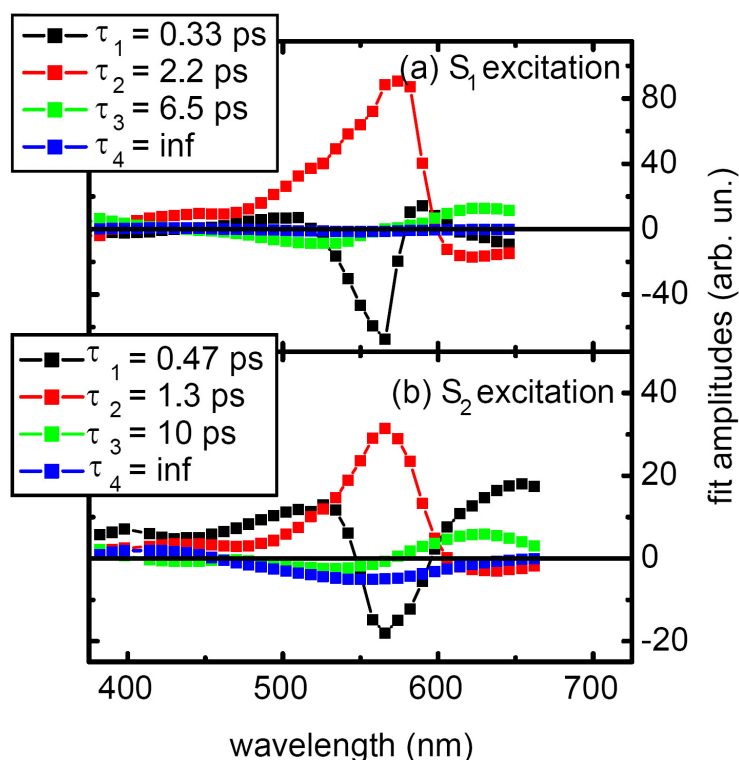
**Abb. 5.2: Transiente Spektren bei  $S_1$ - und  $S_2$ -Anregung.** Für ausgewählte Verzögerungszeiten sind die transienten Spektren der Ringöffnung des trifluorierten Indolylfulgid dargestellt. **(a)  $S_1$ -Anregung.** Die transienten Spektren nach Anregung mit einem Lichtimpuls bei einer Wellenlänge von  $570 \text{ nm}$  weisen die typische induzierte Absorptionsbande mit einem Maximum um  $580 \text{ nm}$  auf. Nach  $50 \text{ ps}$  wird das stationäre Differenzspektrum für die Reaktion  $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Z}$  reproduziert. **(b)  $S_2$ -Anregung.** Nach Anregung mit einem Lichtimpuls der Zentralwellenlänge  $340 \text{ nm}$  treten breite, unstrukturierte transiente Spektren auf. Eine kleine Komponente der Absorption des  $S_1$  (vgl.  $t = 2 \text{ ps}$  um  $\lambda_{\text{probe}} = 580 \text{ nm}$ ) kommt verzögert und zerfällt sogleich.

den relaxieren durch interne Konversion in einen heißen Grundzustand des  $\mathbf{C}$  Isomers. Diese heißen Moleküle weisen eine leicht rot verschobene Grundzustands-Absorption auf, deren Signatur auf der Zeitskala von wenigen  $10 \text{ ps}$  verschwindet.

Im Spektralbereich um  $422 \text{ nm}$  geht das induzierte Absorptionssignal in eine kleine positive Absorption über. Im Bereich von  $500 \text{ nm}$  bis  $650 \text{ nm}$  zerfällt es dagegen zu einem schwachen Ausbleichen. Diese dauerhaften Signale ( $\tau_4 = inf$  in Abb. 5.3a) werden spätestens  $50 \text{ ps}$  nach der Anregung erreicht, und spiegeln das stationäre Differenzspektrum der  $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Z}$  Reaktion wider.

Aber nicht nur die transienten Spektren können zur Analyse herangezogen werden, sondern auch die Amplituden der DAS (vgl. Abb. 5.3a). Das Maximum der DAS-Amplitude bei  $575 \text{ nm}$  für den dominanten Zerfall ( $\tau_2 = 2.2 \text{ ps}$ ) beträgt  $90 \text{ mOD}$  und ist ein Maß für die Population des  $S_1$ . Das Maximum des dauerhaften Ausbleichens (vgl.  $\tau_4 = inf$  und  $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) beträgt  $1.5 \text{ mOD}$  und ist ein Maß für die Anzahl der Moleküle, die zum  $\mathbf{Z}$  Isomer geschaltet werden. Das Verhältnis dieser beiden Größen beträgt  $60 : 1$  ( $= 90 : 1.5$ ). Dieses Verhältnis ist unabhängig von der Anregungsdichte und ein Maß für die Übergangsef-





**Abb. 5.3: Zerfallsassoziierte Spektren für  $S_1$ - und  $S_2$ -Anregung.** Die Ergebnisse der globalen Analyse der beiden Datensätze sind dargestellt. **(a)  $S_1$ -Anregung.** Das Ergebnis der Analyse weist neben der typischen  $S_1$ -Signatur mit einem Maximum um  $575\text{ nm}$  noch drei weitere DAS auf, die mit den folgenden Prozessen identifiziert werden: Die kurze Zeit,  $\tau_1$ , markiert eine Relaxation des Lösungsmittels,  $\tau_3$  wird als Kühlprozess verstanden und das Spektrum zu  $\tau_4$  reproduziert das Dauerstrich-Differenzspektrum. **(b)  $S_2$ -Anregung.** Die größten Unterschiede im Vergleich zur  $S_1$ -Anregung finden sich in den Verhältnissen der Amplituden und im DAS der kürzesten Zeit.

fizienz vom  $S_1$ -Zustand des **C** Isomers in den Grundzustand des **Z** Isomers, also vom Photoedukt zum Photoprodukt.

Die  $S_1$ -induzierte Ringöffnungsreaktion dieser trifluorierten Indolyfulgide steht in Übereinstimmung mit früher publizierten Studien an verwandten Molekülen. [9, 123]

## 5.2 Ringöffnung nach $S_2$ -Absorption

Die transienten Spektren der UV-induzierten ( $\lambda = 350\text{ nm}$ ) Ringöffnungsreaktion **C**  $\rightarrow$  **Z** werden in Abbildung 5.2b gezeigt. Die Ergebnisse unterscheiden sich signifikant vom Verhalten nach  $S_1$ -Anregung:

Eine Anregung mit Laserimpulsen von hoher Photonenenergie führt zu einer breiten positiven transienten Absorptionsänderung über den gesamten sichtbaren Spektralbereich (vgl. Abb. 5.2b). Die instantane transiente Absorptionsänderung ist auch für Wellenlängen größer als  $610\text{ nm}$  positiv. Diese induzierte Absorption zerfällt innerhalb von wenigen Pikosekunden. Die globale Analyse führt zu vier zerfallsassoziierten Spektren. Diese sind in Abbildung 5.3b zusammengestellt, das DAS für die Zeitkonstante  $1.3\text{ ps}$  ist nochmals in Abbildung 5.4 gezeigt. Dort sind die Amplituden für einen besseren Vergleich mit der  $S_1$ -Anregung auf diese skaliert.

Wie bei der  $S_1$ -Anregung wird eine nicht-exponentielle Dynamik mit der typischen spektralen Signatur eines Kühlprozesses auf einer Zeitskala von  $10\text{ ps}$  beobachtet.



Bei einer Abtastwellenlänge von 422 nm wird innerhalb von 4 ps eine dauerhafte zusätzliche Absorption erreicht. Bei dieser spektralen Position kann die Bildung des Photoprodukts **Z** durch eine erhöhte Absorption beobachtet werden. Ein ähnliches Verhalten wird für  $\lambda_{probe} = 582 \text{ nm}$  gefunden: Nach einer schnellen Abnahme des instantan positiven Signals, wird ein dauerhaftes Ausbleichsignal gebildet.

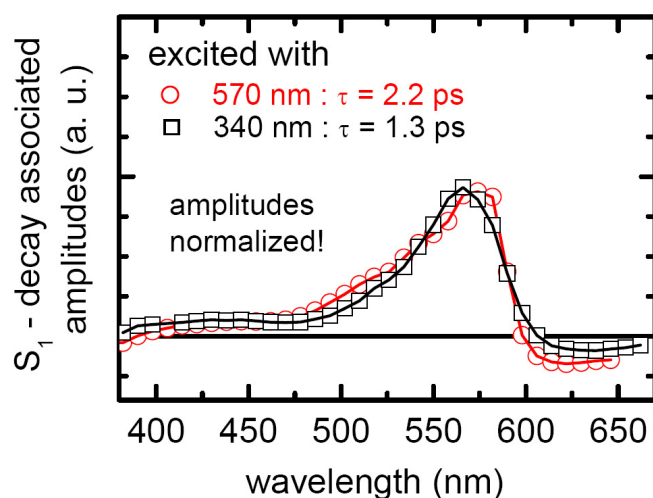
Auch hier wird das Verhältnis der Amplituden der DAS näher betrachtet: Das Maximum des DAS der charakteristischen  $S_1$ -Absorption ( $\tau_2 = 1.3 \text{ ps}$ ,  $\lambda_{max} = 570 \text{ nm}$ , vgl. Abb. 5.4) beträgt 30 mOD und das Maximum des dauerhaften Ausbleichens ( $\tau_4 = inf$ ,  $\lambda_{max} = 550 \text{ nm}$ ) ist 5 mOD. Insgesamt führt das zu einem Verhältnis der (Absolut-)Amplituden von etwa 6 : 1 (= 30 : 5). Auch hier ist das Verhältnis der beiden DAS Amplituden unabhängig von der Anregungsdichte.

### 5.3 Vergleich der Ringöffnungen: $S_1$ - vs. $S_2$ -Anregung

Die beiden soeben vorgestellten, durch  $S_1$ - und  $S_2$ -Anregung induzierten Ringöffnungsreaktionen werden in diesem Abschnitt miteinander verglichen. Entsprechend des herkömmlichen Bildes nach Kasha, einer Relaxation von  $S_n$  nach  $S_1$  und anschließender Photochemie aus dem  $S_1$ , würde man lediglich einen zusätzlichen, vorgeschalteten Desaktivierungsprozess unmittelbar nach der Anregung erwarten (vgl. Abb. 5.6a). Alle Prozesse, inklusive der Photochemie  $C \rightarrow Z$ , sollten darauf folgen und im Wesentlichen gleich ablaufen – bis auf kleine Abweichungen aufgrund der zusätzlichen optischen Überschussenergie.

Es ist bekannt, dass die Reaktionsquantenausbeute für die Ringöffnung von der Überschussenergie der Photoanregung abhängt (vgl. Kap. 6 und [40, 81]). Deshalb würde man auch eine leicht erhöhte Quantenausbeute für die  $S_2$ -Anregung im Vergleich zur  $S_1$ -Anregung erwarten, wenn lediglich eine schnelle Relaxation vom  $S_2$  in den  $S_1$  vorliegt und die Überschussenergie zu einer Temperaturerhöhung führt. Die dadurch zu erwartende Erhöhung der Quantenausbeute, die nach dem in [11] beschriebenen Verfahren (vgl. auch Kap. 6) abgeschätzt wurde, übersteigt nicht den Faktor 1.5 und kann somit auch nicht den beobachteten Faktor 4 erklären. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ein alternativer Reaktionspfad in die  $S_2$ -induzierte Photoreaktion involviert ist.

**Transiente Spektren** Die Ergebnisse der  $S_2$ -angeregten  $C \rightarrow Z$  Experimente weisen eine Anzahl von Abweichungen gegenüber der  $S_1$ -Anregung auf. Natürlich ist die instantan induzierte Absorption (ESA) unterschiedlich, da ja verschiedene Zustände angeregt werden. Im Falle der  $S_1$ -Anregung erscheint die charakteristische Absorptionsbande des  $S_1$  (Maximum bei 580 nm), während bei  $S_2$ -Anregung eine breite und im Wesentlichen unstrukturierte Absorption zu beobachten ist. Am deutlichsten kann man den Unterschied bei Abtastwellenlängen erkennen, die größer als 610 nm sind. Bei  $S_2$ -Anregung ist das initiale Signal positiv wegen der Absorption des  $S_2$ -Zustands, bei  $S_1$ -Anregung führen dagegen die Beiträge der stimulierten Emission und/oder des Grundzustandsausbleichens zu einem negativen Signal. Dem Reaktionsmodell von Kasha (vgl. Abb. 5.6a) folgend müsste nun eine fast vollständige Umwandlung der  $S_2$ -Population in  $S_1$ -Population stattfinden, die sich in der typischen



**Abb. 5.4: Amplitudenspektren für den Zerfall der typischen  $S_1$ -Absorption.** Auch bei  $S_2$ -Anregung des **C** Isomers wird mit der globalen Anpassungs-Analyse eine ähnliche Zerfallskomponente wie bei  $S_1$ -Anregung gefunden. In Kapitel 4 ist dieses DAS der Lebensdauer des  $S_1$ -Zustands zugeordnet worden.

$S_1$ -Absorption (vgl. Abb. 5.2a) äußern sollte. Dies ist aber offensichtlich nicht der Fall: In Abbildung 5.2 ist deutlich zu erkennen, dass die transienten Spektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen sehr verschieden sind.

Die Anteile, die den Reaktionsweg über die „typische“  $S_1$  Potentialfläche durchlaufen, lassen sich quantitativ durch eine Auswertung der zerfallsassoziierten Amplituden-Spektren erfassen.

**Zerfallsassoziierte Amplituden-Spektren** Für einen quantitativen Vergleich zwischen den  $S_1$ - und den  $S_2$ -induzierten Reaktionspfaden wird die globale Anpassungs-Analyse [161] mit jeweils vier exponentiellen Zeitkonstanten auf beide transienten Datensätze angewandt. Die vier DAS sind in Abbildung 5.3 zu sehen. In Abbildung 5.4 sind die beiden zerfallsassoziierten Spektren, die mit der charakteristischen  $S_1$ -Absorptionsbande im Zusammenhang stehen, nochmals aufeinander skaliert dargestellt. Auch wenn die absolute Amplitude des  $S_2$ -angeregten DAS viel kleiner ist, liegen ihre skalierten Spektren sehr gut übereinander. Die zugehörigen Zerfallszeiten sind  $\tau = 2.2$  ps (Kreise) für die  $S_1$  Anregung und  $\tau = 1.3$  ps (Quadrate) für die  $S_2$  Anregung.<sup>4</sup> Die Verhältnisse der Maxima der typischen  $S_1$  Amplituden-Spektren zum dauerhaften Ausbleichen (60 : 1 für  $S_1$ -Anregung und 6 : 1 für  $S_2$ -Anregung) werden unter Berücksichtigung der stationär gemessenen Quantenausbeuten (7% und 28%) ausgewertet<sup>5</sup>: Die vierfach erhöhte Quantenausbeute spiegelt sich in der vierfachen Gewicht-

<sup>4</sup>Da eine höhere Temperatur die Lebensdauer des angeregten Zustandes verkürzt (unveröffentlichte Ergebnisse), kann für den Unterschied in der Zerfallszeit die erhöhte intramolekulare Temperatur aufgrund zusätzlich deponierter Überschussenergie verantwortlich gemacht werden.

<sup>5</sup>Hierbei wird vereinfachend angenommen, dass die hohe optische Überschussenergie keine Auswirkungen auf die Quantenausbeute aus dem  $S_1$  hat.

### 5.3 Vergleich der Ringöffnungen: $S_1$ - vs. $S_2$ -Anregung

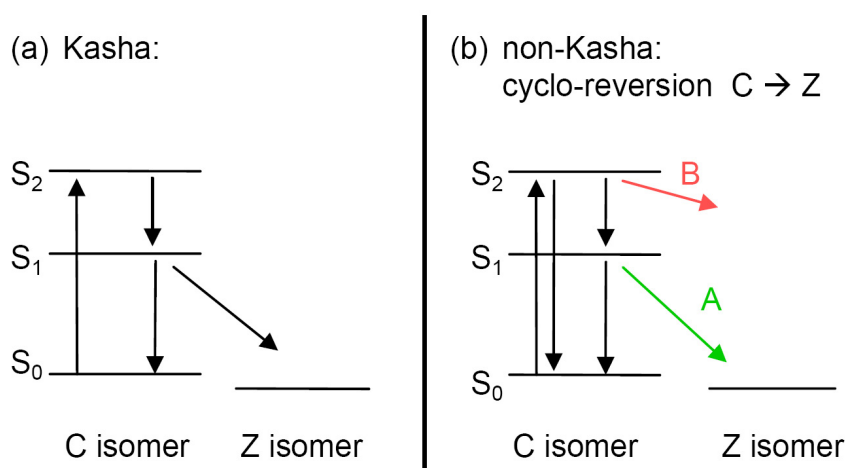
tung des dauerhaften Ausbleichens (6 : 1  $\rightarrow$  24 : 4) wider, so dass identische Anregungsdichten simuliert werden. Die so skalierten Amplituden der typischen  $S_1$ -Signaturen (60 für  $S_1$ -Anregung und 24 für  $S_2$ -Anregung) sind ein Maß für die Population im  $S_1$ -Zustand und lassen sich nun direkt vergleichen: Während sich bei der  $S_1$ -Anregung naturgemäß alle angeregten Moleküle (60/60 = 1 = 100%) ursprünglich im  $S_1$  befinden, durchläuft bei  $S_2$ -Anregung lediglich ein Anteil von 40% (24/60 = 0.4 = 40%) der ursprünglich angeregten Moleküle den Reaktionsweg der internen Konversion von  $S_2$  zu  $S_1$  und anschließend „normale“ Photochemie aus dem  $S_1$ . Der größere Anteil von 60% findet sich nicht in der typischen  $S_1$ -Signatur wieder und relaxiert daher über einen anderen, alternativen Reaktionsweg, der im nächsten Abschnitt vorgestellt werden soll, zu den beiden möglichen Grundzuständen **C** und **Z**. Ihr Verzweungsverhältnis (**C**:**Z** = 58 : 42) kann aus der Gesamtquantenausbeute der  $S_2$ -Anregung (28%) abgeleitet werden: Wenn ein Anteil von 40% der ursprünglich angeregten Moleküle mit einer Ausbeute von 7% zum Produkt reagiert (Relaxation über den  $S_1$ -Kanal), dann müssen die übrigen 60% der angeregten Moleküle mit einer Ausbeute von 42% zum Produkt reagieren (direkte Relaxation aus dem  $S_2$ ), damit sich insgesamt eine Quantenausbeute von 28% ergibt:  $0.4 \cdot 0.07 + 0.6 \cdot 0.42 = 0.28$ .

**Alternativer Reaktionspfad** Im Prinzip könnte dieser alternative Reaktionspfad ein direkter Isomerisierungsprozess vom  $S_2$  zum Grundzustand des **Z** Isomers sein oder möglicherweise angeregte Zustände des **C** oder **Z** Isomers involvieren. Hinweise für die Teilnahme von Intermediaten wären signifikante Signalbeiträge in den transienten Absorptionsspektren aufgrund von Absorption oder stimulierter Emission dieser Zustände, eine verzögert ansteigende Absorption des Photoprodukts oder ein verzögerter Zerfall des Ausbleichsignals des Grundzustands. Da keiner dieser Hinweise auf langlebige Intermediate in den transienten Spektren beobachtet wurde, könnten nur kurzlebige oder schwach absorbierende und daher schwer detektierbare Zustände wie etwa der  $S_1$  des **Z** Isomers eine Rolle im alternativen Reaktionspfad spielen.

**Modell** Bei Anregung in den  $S_2$  kann nach dem oben Gesagten die Photoreaktion, die aus dem  $S_1$  stattfindet, nicht der einzige photochemische Reaktionsweg zum Photoprodukt **Z** sein. Deshalb wird folgendes Reaktionsmodell vorgeschlagen, das nicht der Kasha-Regel entspricht. Es ist als Reaktionsschema in Abbildung 5.6b gezeigt. Nur ein Teil (40%) der ursprünglichen  $S_2$  Population relaxiert vom  $S_2$  in den  $S_1$  des **C** Isomers, gefolgt von der bekann-

measure	value	constant with rates	rate	value
$\tau_{S_2}$	0.48 ps	$\tau_{S_2} = \frac{1}{k_{2C}+k_{2Z}+k_{21}}$	$k_{2 \rightarrow C}$	0.725 ps <sup>-1</sup>
$\tau_{S_1}$	1.3 ps	$\tau_{S_1} = \frac{1}{k_{1C}+k_{1Z}}$	$k_{2 \rightarrow 1}$	0.833 ps <sup>-1</sup>
QY( $S_1$ )	7%	$QY_{S_1} = \frac{k_{1Z}}{k_{1Z}+k_{1C}}$	$k_{2 \rightarrow Z}$	0.525 ps <sup>-1</sup>
QY( $S_2$ )	28%	$QY_{S_2} = \frac{k_{21}}{k_{2Z}+k_{2C}+k_{21}} \cdot \frac{k_{1Z}}{k_{1Z}+k_{1C}} + \frac{k_{2Z}}{k_{2Z}+k_{2C}+k_{21}}$	$k_{1 \rightarrow C}$	0.715 ps <sup>-1</sup>
			$k_{1 \rightarrow Z}$	0.054 ps <sup>-1</sup>

**Abb. 5.5: Übersicht der Raten.** Diese Raten sind im Kontext des Modells konsistent mit den experimentell gefundenen Lebensdauern und Quantenausbeuten:



**Abb. 5.6: Gegenüberstellung verschiedener Modelle. (a) Photochemie nach Kasha.** Nach Kasha [158] geschieht die Photochemie stets aus dem  $S_1$ , unabhängig davon, welcher Zustand ursprünglich angeregt wurde. Dafür muss es zu einer intramolekularen Relaxation vom  $S_n$  zum  $S_1$  kommen. **(b) Photochemie nicht nach Kasha.** Wenn es nicht vollständig zu einer Relaxation innerhalb der elektronischen Zustände eines Isomers kommt, sondern parallel dazu noch Photochemie stattfindet, so ist das Verhalten nicht mehr mit der Kasha-Regel konform.

ten Photoreaktion aus dem  $S_1$  Zustand (Reaktionspfad A). Der größere Teil (60%) durchläuft einen alternativen Reaktionspfad vom  $S_2$  des C Isomers zu den beiden Grundzuständen Z und C. (Reaktionspfad B). Es kann sein, dass dieser Pfad B kurzlebige angeregte Zustände des Z Isomers involviert. Dieser Reaktionsweg, der nicht mit der Kasha-Regel konform ist, führt mit einer Quantenausbeute von 42% ins Z Isomer. Die nicht reagierenden Anteile der angeregten Moleküle kehren in einen heißen C Grundzustand zurück. Ihre Kühdynamik spiegelt sich in der nicht-exponentiellen spektralen Verschiebung der Absorptionsbande wider. Das geschieht innerhalb von 10 ps.

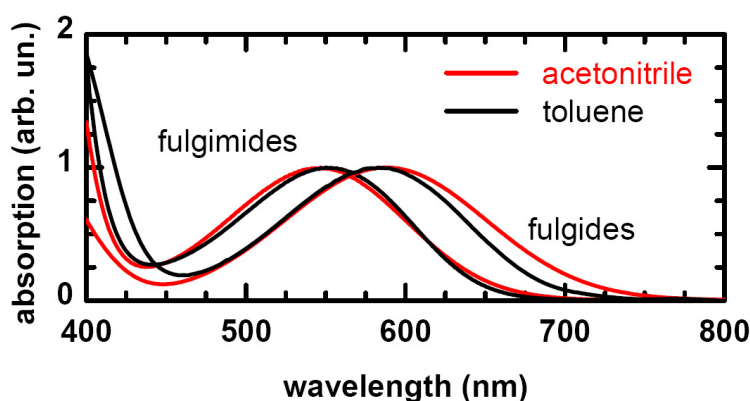
Die in Tabelle 5.5 gezeigten Raten erklären innerhalb des skizzierten Modells (Abb. 5.6) konsistent die beobachteten Zerfallszeiten aus beiden transienten Absorptionsexperimenten und die Quantenausbeuten bei  $S_1$ - und  $S_2$ -Anregung.

**Fazit** Die Reaktionspfade der photoinduzierten Ringöffnung  $C \rightarrow Z$  der fluorierten Indolylfulgide nach  $S_1$ - und  $S_2$ -Anregung wurden mit transienter UV/VIS- Absorptionsspektroskopie untersucht. Die Ringöffnung bei  $S_2$ -Anregung weist im Vergleich zur  $S_1$ -Anregung einen weiteren alternativen Reaktionspfad auf. Dieser alternative Reaktionspfad wird zu 60% durchlaufen und hat mit 42% eine wesentlich größere Quantenausbeute als der normale  $S_1$ -Pfad (7%). Das spiegelt sich auch in der starken Abhängigkeit der gesamten Quantenausbeute von der Anregungswellenlänge wider.

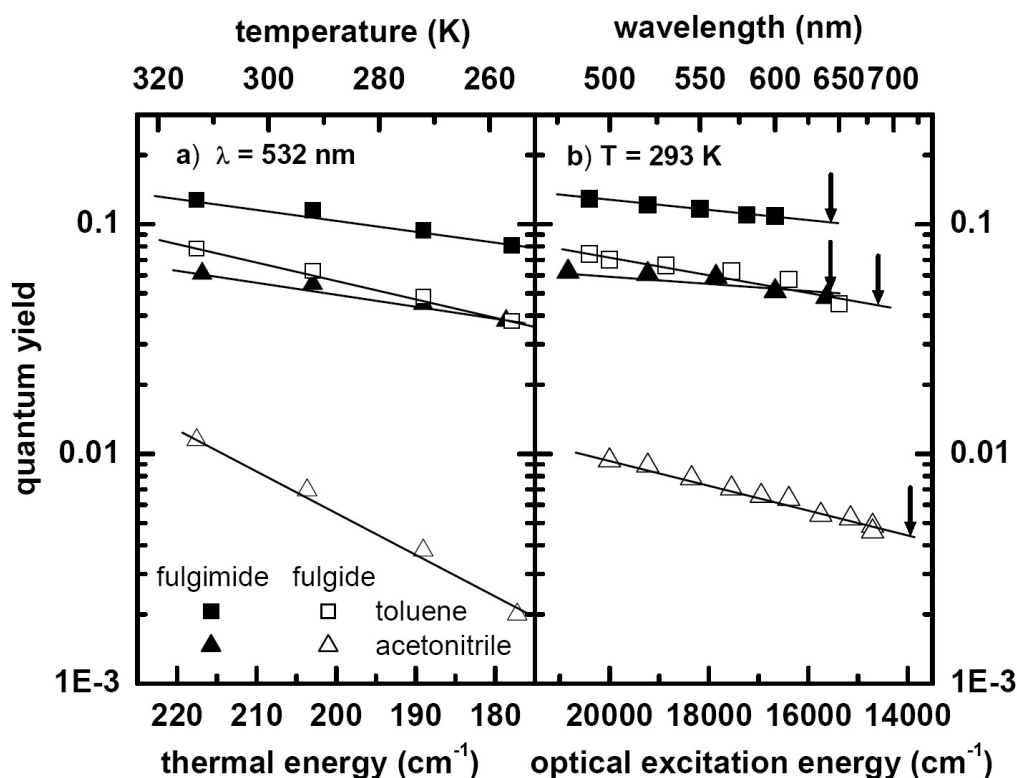
## 6 Thermische vs. optische Überschussenergie

Photoreaktiven Systemen kann auf verschiedene Weise zusätzliche vibronische Überschussenergie zugeführt und damit eventuell auch der Ausgang der Reaktion beeinflusst werden (vgl. Kap. 5 und [3, 156, 162]): Auf der einen Seite weisen viele photochemische Reaktionen eine Abhängigkeit ihrer Reaktionsraten bzw. ihrer Quantenausbeuten von der Temperatur auf. Auf der anderen Seite sind die Quantenausbeuten von Photoreaktionen jedoch meist unabhängig von der Energie der Photonen, die diese Reaktion auslösen. Die erste Beobachtung wird als Arrhenius-Verhalten, die zweite wird allgemein als „Kasha-Regel“ [3] bezeichnet. Dass die beiden Formen der Energiezufuhr zumeist so unterschiedliche Auswirkungen haben, obwohl die optische Überschussenergie durch intramolekulare Umverteilung in thermische Energie umgewandelt wird, erscheint zunächst erstaunlich.

Im Rahmen dieser Dissertation wird ein einfaches Modell entwickelt, das von der prinzipiellen Äquivalenz von thermischer und optischer Überschussenergie ausgeht. Es wird ein Konversionskoeffizient  $D$  eingeführt, der zur Umrechnung der optischen Überschussenergie in eine effektive thermische Energie dient. Die Überprüfung des Modells geschieht am Beispiel der photochemischen Ringöffnung verschiedener Fulgid- und Fulgimid-Lösungen. Diese Reaktion ist nicht nur thermisch aktiviert gemäß eines Arrhenius-Verhaltens, sondern sie ist auch eine Ausnahme der Kasha-Regel, da sich die Quantenausbeute in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts (vgl. Kap. 3.2) ändert.



**Abb. 6.1: Absorptionsspektren.** Die typische Absorptionsbande des C Isomers für die vier untersuchten Proben: Fulgimide und Fulgide jeweils in Toluol (schwarz) und Acetonitril (rot) gelöst.



**Abb. 6.2: Quantenausbeuten und Überschussenergie.** Die Quantenausbeuten der  $C \rightarrow E$  Photoreaktion für Fulgimide und Fulgide, jeweils in Toluol und Acetonitril gelöst, steigen bei erhöhter Energiezufuhr an. **(a) Abhängigkeit von der Temperatur.** Die Ausbeute der Ringöffnungsreaktion bei Belichtung mit  $\lambda = 532 \text{ nm}$  ist auf einer logarithmischen Skala gegen die Temperatur aufgetragen. **(b) Abhängigkeit von der Wellenlänge.** Die Ausbeute der Ringöffnungsreaktion durch Belichtung bei  $T = 293 \text{ K}$  ist auf einer logarithmischen Skala gegen die Belichtungswellenlänge aufgetragen. Die Pfeile kennzeichnen die abgeschätzten Energien der 0-0-Übergänge.

## 6.1 Quantenausbeute der Fulgide und Fulgimide

Von der Ringöffnung der Fulgide ist schon länger bekannt, dass sie mit zunehmender Photonenenergie effizienter abläuft (vgl. Kap. 3.2 und [81]). Weiter zeigt dieselbe Reaktion auch eine Temperaturabhängigkeit der Ausbeute [17, 19]. Hier werden vier Proben untersucht, nämlich Indolyl-Fulgide und -Fulgimide (vgl. Abb. 3.2a und 3.2b), jeweils in Toluol und Acetonitril gelöst (vgl. Abb. 6.1). In Abbildung 6.2 ist die Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktionen  $C \rightarrow E$  auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Dies geschieht zum einen bei unterschiedlichen Temperaturen und konstanter Photonenenergie ( $T = 255 \text{ K} - 313 \text{ K}$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , vgl. Abb. 6.2a), und zum anderen bei konstanter Temperatur und unterschiedlichen Photonenenergien ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $\lambda = 480 \text{ nm} - 675 \text{ nm}$ , vgl. Abb. 6.2b). Die optische Überschussenergie  $E_{opt}$  ist per Definition die Energiedifferenz zwischen der Photonenenergie  $E_{Photon} = \frac{hc}{\lambda}$  und der Energie des 0-0-Übergangs  $E_{0-0}$  des Moleküls. Diese Energien  $E_{0-0}$  wurden für jedes System abgeschätzt und sind in Abbildung 6.2b) als kleine Pfeile eingezeichnet.



Quantitativ liegen hier die Erhöhungen der thermischen Energie pro vibronischen Freiheitsgrad bei  $\Delta E_{therm} = k_B T_{313\text{ K}} - k_B T_{255\text{ K}} \approx 40\text{ cm}^{-1}$ . Die optische Überschussenergie wird durch die Photonenenergie bestimmt. Zum Beispiel besitzt ein „blau-grünes“ Photon ( $\lambda = 500\text{ nm}$ ) eine Energie von  $\nu = 20\,000\text{ cm}^{-1}$  und damit  $5\,000\text{ cm}^{-1}$  mehr als ein „rotes“ Photon ( $\lambda = 665\text{ nm}$ ) mit  $\nu = 15\,000\text{ cm}^{-1}$ .

Die Gegenüberstellung der Auswirkungen der beiden Arten der Überschussenergie in Abbildung 6.2 zeigt, dass sich der Verlauf der Abhängigkeiten von thermischer und optischer Energiezufuhr für die vier Proben qualitativ deckt. Die Zunahme der Quantenausbeute bei höherer Überschussenergie wird bei den beiden Fulgimid-Proben nur schwach vom Lösungsmittel beeinflusst. Jeweils der stärkste Einfluss der thermischen beziehungsweise der optischen Überschussenergie ist für das Fulgid im polaren Lösungsmittel Acetonitril zu beobachten.

Dieses analoge Verhalten der relativen Abhängigkeiten führt zu einem einfachen Modell, das beide Arten der Energiezufuhr gleichermaßen berücksichtigt.

## 6.2 Zeitliche Abfolge der molekularen Prozesse

Die Ursache für die Kasha-Regel liegt, wie schon in Kapitel 5 ausgeführt, in den unterschiedlichen Zeitskalen, auf denen verschiedene molekulare Prozesse stattfinden. Die hier entscheidenden Prozesse sind neben den photochemischen Reaktionswegen noch die intramolekulare Umverteilung von vibronischer Energie (IVR<sup>1</sup>), der dynamische Stokesshift, strahlungslose Desaktivierung und Energiedissipation an das Lösungsmittel (Kühlen).<sup>2</sup> Ob nun die Quantenausbeute von der Photonenenergie abhängt, kommt auf die Zeitskala an, auf der die einzelnen Prozesse ablaufen.

**IVR und dynamischer Stokesshift** Für vielatomige Moleküle in kondensierter Phase geschieht die Umverteilung zu niederfrequenten Moden typischerweise innerhalb von  $100\text{ fs}$  bis hin zu wenigen Pikosekunden [163, 164, 165]. Hier wird vereinfachend davon ausgegangen, dass die intramolekulare Umverteilung vibronischer Energie sehr schnell abgeschlossen ist. Das bedeutet, dass die einzelnen Schwingungsmoden des Moleküls schon sehr bald nach der Anregung einer Gleichgewichtsverteilung unterliegen, noch bevor andere Prozesse ablaufen. Diese Annahme stellt eine Näherung dar, deren Gültigkeit später näher diskutiert wird. Auch der dynamische Stokesshift, dessen typische Zeitkonstante vom entsprechenden Lösungsmittel abhängt, ist ein Prozess, der im angeregten Zustand abläuft. Dabei wird Energie vom ursprünglich angeregten Molekül auf das Lösungsmittel übertragen. Die zeitliche Abfolge der beiden anderen Prozesse, des Zerfalls des angeregten Zustands und der intermolekularen Energiedissipation entscheidet darüber, ob die Quantenausbeute von der Anregungswellenlänge abhängt, oder nicht: Falls die photochemische Reaktion wesentlich langsamer abläuft als die intermolekulare Energiedissipation an das Lösungsmittel, gibt das Molekül die

<sup>1</sup>engl: intramolecular vibrational redistribution

<sup>2</sup>Strahlende Desaktivierung spielt hier wegen der geringen Fluoreszenz-Quantenausbeute keine bedeutende Rolle.

optische Überschussenergie an die Umgebung ab, bevor die photochemische Reaktion auftritt. Dann bleibt eine veränderte Photonenenergie im wesentlichen ohne Auswirkung auf die Quantenausbeute. Falls aber die photochemische Reaktion schneller ist als die Energieabgabe an das Lösungsmittel, dann bedeutet eine erhöhte Photonenenergie, dass die Reaktion von einem heißeren Edukt startet. Genau wie im Fall einer extern erhöhten Temperatur läuft dann die Reaktion mit einer größeren Ausbeute ab.

Um die zeitliche Abfolge der molekularen Prozesse bei der Ringöffnung der Fulgide/Fulgimide beurteilen zu können, wurde die Photoreaktion aller vier Proben mit zeitaufgelöster Spektroskopie untersucht.

**Ergebnisse zeitaufgelöster Messungen** Für alle vier Proben wird eine Reaktionsdynamik gefunden, die mit dem in Kapitel 4 vorgestellten Reaktionspfad zu erklären ist, wenn man zusätzlich eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel berücksichtigt.

In Abbildung 6.3 sieht man Transienten, die die Absorption des angeregten Zustands und deren Zerfall zeigen. In allen vier Fällen wird ein bi-exponentieller Zerfall und eine dauerhafte Absorptionsänderung aufgrund der Photoreaktion beobachtet. Darüber hinaus sind oszillatorische Komponenten zu sehen. Diese sind auf vibronische Wellenpakete zurückzuführen und hier nicht weiter von Bedeutung. Die Lebensdauern der angeregten Zustände hängen deutlich vom Lösungsmittel und der chemischen Substitution ab.

Die schnelle Komponente der Populationsdynamik wird einer Wechselwirkung zwischen Molekül und Lösungsmittel zugeordnet (dynamischer Stokesshift). Die Zeiten sind typisch für diese Lösungsmittel (Toluol: 1.5 ps, Acetonitril: 0.6 ps)[166, 167].

Die langsame Komponente rührt vom Zerfall des angeregten Zustandes her. Die Zerfallszeit der ESA in den Grundzustand wird für Fulgimide zu 2 und 3 ps und für Fulgide zu 8 und 12 ps in unpolaren und polaren Umgebungen bestimmt. Langlebige Intermediate sind nicht involviert.

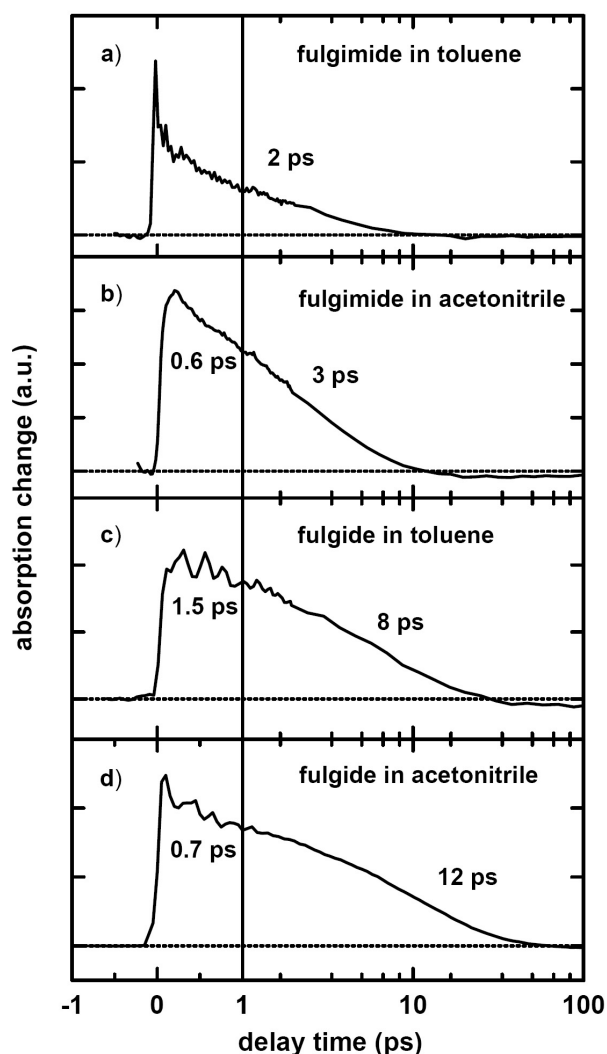
Kühlprozesse werden – wie in Kapitel 4 (Abb. 4.2b) beschrieben – typischerweise als nicht-exponentieller Prozess im Zeitbereich zwischen 10 und 30 ps beobachtet.

Damit ist die Reihenfolge der Prozesse für die Ringöffnungsreaktion der Fulgide/Fulgimide festgelegt: IVR und dynamischer Stokesshift sind schneller als die Photoreaktion, die wiederum schneller als das Kühlen an das Lösungsmittel ist. Das bedeutet, dass das Molekül vom angeregten Zustand des Edukts in den Grundzustand des Produkts relaxiert, bevor ein thermisches Gleichgewicht mit der Lösungsmittelumgebung ausgebildet ist. Die Besetzung der vibronischen Niveaus des Photoeduktes ist also von der Überschussenergie abhängig. Lediglich das Indolyfulgid in Acetonitril mit einer Lebensdauer des angeregten Zustands von 12 ps kommt in den Zeitbereich des Kühlens. Wie sich das auf die Quantenausbeute einer thermisch aktivierten Photoreaktion auswirkt, wird in dem folgenden einfachen Modell entwickelt.

### 6.3 Das Modell

Das im Folgenden skizzierte Modell behandelt thermische und optische Überschussenergie prinzipiell gleich. Die optische Überschussenergie wird aber mit einem Koeffizienten gewichtet, so dass sie nur zu einem gewissen Anteil in zusätzliche thermische Energie umgerechnet wird.





**Abb. 6.3: Dynamik der Ringöffnung.** Auf einer linear-logarithmischen Zeitskala ist ein Vergleich der Photoreaktionsdynamik  $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{E}$  von Fulgid und Fulgimid zu sehen, jeweils in Toluol und Acetonitril gelöst. Es wurde stets bei  $530 \text{ nm}$  angeregt. Die Abtastwellenlänge liegt jeweils auf dem Maximum der typischen Absorptionsbande des angeregten Zustandes (vgl. Kap. 4). Die Zeitverläufe aller vier Proben weisen zu kurzen Verzögerungszeiten Wellenpaketsbewegungen auf. Die angegebenen Lebensdauern sind Werte aus einer globalen Fit Analyse. Die angeregten Zustände der Fulgide sind langlebiger als die der Fulgimide. In Acetonitril ist die Lebensdauer im Vergleich zum Toluol jeweils um den Faktor 1.5 erhöht. Die Fulgide in Acetonitril fallen insofern aus der Reihe, dass sie mit  $\tau = 12 \text{ ps}$  schon in den Bereich der intermolekularen Energiedissipation, dem Kühlen, kommen.

**Thermische Überschussenergie** Das herkömmliche *Arrhenius*-Modell, das die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute  $\eta$  von thermisch aktivierten Photoreaktionen quantitativ beschreibt, geht von Gleichung 6.1 aus (vgl. [168]). Die Werte der Aktivierungsenergie  $E_A^{Arrh}$  werden aus einer Anpassung der Funktion  $\eta(T)$  an die Daten aus Abbildung 6.2a) gewonnen:

$$\eta(T) = A \cdot \exp \left\{ -\frac{E_A^{Arrh}}{k_B T} \right\} \quad (6.1)$$

Die Aktivierungsenergien  $E_A^{Arrh}$  und die Quantenausbeuten  $\eta$  bei Raumtemperatur ( $T = 293 \text{ K}$ ) sind für alle vier Proben in der Tabelle 6.4 zusammengefasst. Die beobachtete Energiebarriere  $E_A^{Arrh}$  liegt auf der Potenzialfläche des angeregten Zustands, da die involvierten Isomere im Grundzustand thermisch stabil sind (vgl. [38] und Kap. 3.2). Bei Raumtemperatur ( $k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ) sind nur niederenergetische Moden in nennenswertem Ausmaß populiert. In diesem Bereich müssen demnach auch die Moden liegen, die die Ringöffnung begünstigen.

**Optische Überschussenergie** Die Quantenausbeute ist neben ihrer Abhängigkeit von der Temperatur auch klar von der optischen Überschussenergie beeinflusst (vgl. Abb. 6.2). Der Anstieg der Reaktionsausbeute mit höherer thermischer oder optischer Überschussenergie ist in seiner Abhängigkeit von der chemischen Substitution und Polarität der Umgebung qualitativ vergleichbar. Deshalb wird angenommen, dass die optische Überschussenergie analog zur thermischen Überschussenergie zu einem heißeren Molekül im elektronisch angeregten Zustand führt. Weiter wird angenommen, dass dieselbe Barriere im angeregten Zustand überwunden werden muss.

Ein modifiziertes Modell thermisch aktivierter Photoreaktionen, das den Einfluss der optischen fast gleichberechtigt zur thermischen Überschussenergie berücksichtigt, ist in Gleichung 6.2 beschrieben. Die Ausbeute  $\eta(T, \lambda)$  einer thermisch aktivierten Photoreaktion (Barriere:  $E_A$ ) ist als Funktion von der Temperatur  $T$  und der Anregungswellenlänge  $\lambda$  also wie folgt zu beschreiben:

$$\begin{aligned}\eta(T, \lambda) &= A \cdot \exp \left\{ -\frac{E_A}{E_{therm}(T) + D \cdot E_{opt}(\lambda)} \right\} \\ \eta(T, \lambda) &= A \cdot \exp \left\{ -\frac{E_A}{k_B T + D \cdot (hc/\lambda - E_{0-0})} \right\}\end{aligned}\quad (6.2)$$

$E_{opt}$  steht für die optische Überschussenergie und der Parameter  $D$  beschreibt die Konversionseffizienz der optischen Überschussenergie in zusätzliche thermische Energie.

Die experimentell ermittelten Werte für Aktivierungsenergien  $E_A$  und Konversionskoeffizienten  $D_{exp}$  für alle vier Proben wurden iterativ aus den Daten in Abbildung 6.2 gewonnen. Dabei wird die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Temperatur und der Anregungswellenlänge mit der Relation aus Gleichung 6.2 angepasst. Beide Werte sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Die Werte für die Aktivierungsenergie  $E_A$  sind sehr ähnlich zu den Ergebnissen  $E_A^{Arrh}$  aus der herkömmlichen Analyse gemäß Gleichung 6.1. Die klassische Methode unterschätzt die Barrierenhöhe stets um etwa 10%, da sie die zusätzliche Energie durch die optische Anregung vernachlässigt.

**Konversionskoeffizient D** In Gleichung 6.2 tritt die prinzipielle Äquivalenz der optischen Überschussenergie und der thermischen Energie offen zu Tage. Der Koeffizient  $D$  ist ein Maß für die Effizienz der Umwandlung der Photonenenergie in zusätzliche thermische Energie. Der maximal erreichbare Wert  $D_{theo}$  hängt von der Anzahl und den Energien der vibronischen Freiheitsgrade des Moleküls ab. Um diesen Wert  $D_{theo}$  für ein Molekül mit  $N$  Atomen abzuschätzen, wird gemäß der Boltzmannverteilung und dem Einstein-Modell die optische Überschussenergie  $E_{opt} = \frac{hc}{\lambda} - E_{0-0}$  auf  $3N - 6$  vibronischen Freiheitsgrade, die Normalmoden  $\nu_i$ , verteilt. Dann sind die optische Überschussenergie und die resultierende Zunahme der vibronischen Energie  $\Delta E_{vib}$  im Molekül bei einer Temperatursteigerung um  $\Delta T$  gleichzusetzen:

$$\Delta E_{opt} = \frac{hc}{\lambda} - E_{0-0} \stackrel{!}{=} \Delta E_{vib} = c_{mol}^{vib} \Delta T \quad (6.3)$$

wobei für die spezifische Wärmekapazität pro Molekül  $c_{mol}^{vib}$  nach dem Einstein-Modell für die  $3N - 6$  Normalmoden gilt [169]:

$$c_{mol}^{vib}(T_0) = k_B \cdot \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{h\nu_i}{k_B T_0} \right)^2 \cdot \frac{\exp \left\{ \frac{h\nu_i}{k_B T_0} \right\}}{\left( \exp \left\{ \frac{h\nu_i}{k_B T_0} \right\} - 1 \right)^2} \quad (6.4)$$

Weiter gilt für die obere Grenze  $D_{theo}$  des Konversionsparameter  $D$  nach den Gleichungen 6.2 und 6.3:

$$D_{theo} = \frac{k_B}{c_{mol}^{vib}} \quad (6.5)$$

Für den Fall des untersuchten Indolylfulgimides (-fulgides) müssen 132 (120) vibronische Normalmoden betrachtet werden. Mit einer DFT-Rechnungen kann man Eigenenergien  $h\nu'_i$  dieser Schwingungen im Grundzustand bestimmen [123]. Unter Berücksichtigung eines Skalierungsfaktors von 0.92 reproduzieren die dann erhaltenen Eigenenergien,  $h\nu_i = 0.92 \cdot h\nu'_i$ , in etwa das gemessene IR-Absorptionsspektrum. Sie werden in Gleichung 6.4 eingesetzt, so dass eine Berechnung der vibronischen Wärmekapazität pro Molekül in Abhängigkeit der Temperatur möglich ist. Diese Rechnung führt nahe Raumtemperatur zu Werten für die molekulare Wärmekapazität von  $c_{mol}^{vib} = 31.59 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  für das Fulgimid und  $c_{mol}^{vib} = 27.8 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  für das Fulgid. Die oberen Grenzen des Konversionskoeffizienten  $D$  sind damit  $D_{theo} = 0.022$  und  $D_{theo} = 0.025$  für das Fulgid und das Fulgimid. Dies sind die maximal zu erwartenden Werte für den Koeffizienten  $D$ , für den Fall, dass die gesamte optische Überschussenergie instantan in vibronische Schwingungen (des thermischen Gleichgewichts) des molekularen Schalters umgesetzt wird.

Die gemessenen Konversionskoeffizienten  $D_{exp}$  unterscheiden sich von den abgeschätzten Maximalwerten  $D_{theo}$  lediglich etwa um einen Faktor 5 bis 8. Diese Abweichungen sind nicht erstaunlich, da konkurrierende Prozesse stets zu einer Reduktion der Konversionseffizienz führen.

Falls zum Beispiel die oben gemachte Annahme (vgl. Kap. 6.2), dass die einzelnen Schwingungsmoden des Moleküls einer Gleichgewichtsverteilung unterliegen, zum Zeitpunkt der Reaktion noch nicht gilt, so ist auch noch nicht die gesamte optischen Überschussenergie in eben jene niederfrequente Moden umverteilt worden, die für die Photoreaktion wichtig sind. Dies ist gleichbedeutend mit einem reduzierten Konversionskoeffizienten.

Ein weiterer Prozess, der  $D_{exp}$  ebenso verkleinert, ist die intermolekulare Energiedissipation, insbesondere an die erste Lösungsmittelschale. Wenn heiße, elektronisch angeregte Fulgidmoleküle durch Stöße an die direkt benachbarten, kälteren Lösungsmittelmoleküle Energie verlieren, so steht diese Energie nicht mehr zur Verfügung, um die Barriere des photochemischen Reaktionsweges zu überqueren. Wieder ist der gemessene Konversionskoeffizient  $D_{exp}$  reduziert gegenüber seinem Maximalwert  $D_{theo}$ .

Dieser Effekt könnte auch – zusammen mit der erhöhten dielektrischen Wechselwirkung für das polare Acetonitril – erklären, warum die größte Diskrepanz zwischen  $D_{exp}$  und  $D_{theo}$  beim Fulgid in Acetonitril gefunden wird: Hier ist die Lebensdauer des angeregten Zustands ausreichend groß, so dass die optische Überschussenergie, die für die photochemische Reaktion zur Verfügung steht, durch intermolekulares Kühlen reduziert ist.

## 6 Thermische vs. optische Überschussenergie

Probe	$E_{0-0}/nm$	$E_A^{Arrh}/cm^{-1}$	$E_A/cm^{-1}$	$D_{exp}$	$D_{theo}$
Fulgimide/Toluol	640	458	517	0.0044	0.022
Fulgimide/Acetonitril	640	488	542	0.0043	0.022
Fulgide/Toluol	685	690	844	0.0046	0.025
Fulgide/Acetonitril	720	1642	1886	0.0032	0.025

**Abb. 6.4: Ergebnisse der Auswertung.** Die Werte der abgeschätzten 0-0-Übergänge, Barrieren nach dem einfachen Arrheniusmodell  $E_A^{Arrh}$  und nach dem modifizierten Arrheniusmodell  $E_A$ , sowie die theoretischen, und experimentellen Konversionskoeffizienten,  $D_{exp}$  und  $D_{theo}$ , sind zusammengestellt.

Für zahlreiche andere photochemische Reaktionen [3] wird die Ausbeute als unabhängig von der Anregungswellenlänge gefunden, weil die Photoreaktion von einem thermisch „kalten“ angeregten Zustand aus geschieht, da das Kühlen an das Lösungsmittel der Photoreaktion vorausgeht. Das führt zu einem Minimalwert für den Konversionkoeffizienten von  $D_{Kasha} = 0$ .

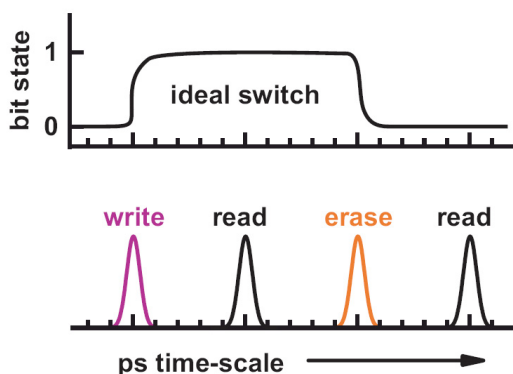
**Fazit** Für ultraschnelle Photoreaktionen, deren Quantenausbeute sowohl von der thermischen, als auch von der optischen Überschussenergie abhängt, wie zum Beispiel die Ringöffnung der Fulgide/Fulgimide wurde ein Modell auf der Basis der Arrheniusgleichung vorgeschlagen. Dieses enthält einen Konversionkoeffizient  $D$ , der es auf der Basis der molekularen Wärmekapazität erlaubt, optische Überschussenergie in zusätzliche thermische Energie umzurechnen. Die experimentell gefundenen Werte  $D_{exp}$  liegen in dem Bereich, den man mithilfe einer Normalmodenanalyse (DFT-Rechnung) abschätzen kann:  $D_{Kasha} \leq D_{exp} \leq D_{theo}$ .

## 7 Demonstration eines ultraschnellen Schreib-Lösch-Zyklus

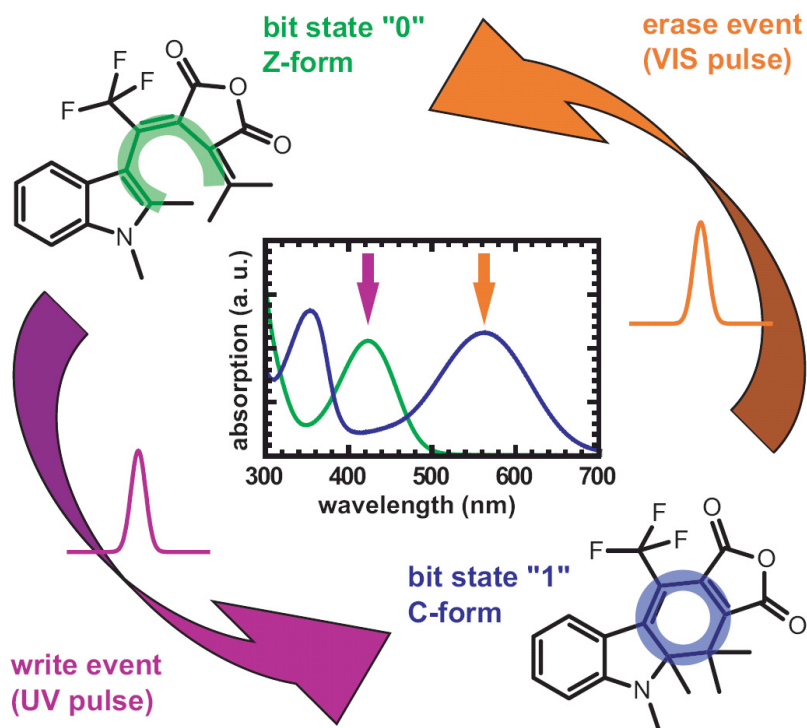
Photochrome molekulare Schalter werden immer wieder als potentielles Medium [40, 49, 81, 138, 143] für Datenspeicher- und Datenverarbeitungsanwendungen diskutiert. Insbesondere aus dem Blickwinkel der Photonik sind rein optisch schalt- und lesbare Funktionalitäten interessant. Im Rahmen dieser Dissertation ist es gelungen den Prototyp eines rein optischen Schreib/Lese/Lösch/Lese Operationszyklus basierend auf photochromen Fulgiden zu realisieren. Dabei wird die molekulare Struktur durch Licht verschiedener Wellenlängen zwischen zwei thermodynamisch stabilen Zuständen hin und her geschaltet, was eine binäre Codierung von Information erlaubt. Zerstörungsfreies Auslesen des *bit*-Zustandes mittels infrarotem Licht komplettiert das Schema eines ausschließlich optisch adressierbaren Speichersystems. Die Taktfrequenz eines solchen Mediums wird bei hinreichend kurzen Lichtimpulsen prinzipiell nur von der Dauer der Photoreaktion bestimmt. Zur Demonstration einer Taktrate von  $250\text{ GHz}$  werden eine Schreib- und eine Lösch-Operation im zeitlichen Abstand von  $4\text{ ps}$  durchgeführt. Das Auslesen des jeweiligen *bit*-Zustands geschieht dabei zerstörungsfrei.

### 7.1 Molekulare Schalter als Datenspeicher

Eine Optimierung von konventionellen Datenspeichern auf Halbleiterbasis wurde in der Vergangenheit durch die Miniaturisierung der funktionellen Einheiten (räumliche Dimension) und die Erhöhung der Taktfrequenz (zeitliche Dimension) erreicht. Die Idee der Miniaturisierung von integrierten Schaltkreisen [170] kommt an ihre Grenzen, sobald molekulare Dimensionen erreicht werden, da dann das Bändermodell des Festkörpers seine Gültigkeit verliert. Im Konzept einer „molekularen Elektronik“ [171, 172, 173] wurden deshalb als Informationsträger molekulare Einheiten vorgeschlagen, die die Möglichkeit des Schaltens als inhärente Eigenschaft besitzen. Eine Optimierung in der zeitlichen Dimension kann dadurch



**Abb. 7.1: Zeitliche Abfolge der Schreib/Lese/Lösch/Lese Operationen** Der zeitliche Abstand der Schreib-, Löschen- und Auslese-Operationen wird ausschließlich durch die photochemische Reaktionszeit des Schaltermoleküls bestimmt, da das optische Auslesen durch ultraschnelle Methoden auf der Femtosekundeskala möglich ist.



**Abb. 7.2: Grundlagen der Schreib/Lese/Lösch/Lese Operation.** Der Zyklus  $Z \rightarrow C \rightarrow Z$  startet mit dem offenen **Z** Isomer des Fulgids (*bit* Zustand „0“). Dieses kann photochemisch durch einen UV-Impuls („Schreib-Operation“) in das thermodynamisch stabile, geschlossene **C** Isomer (*bit* Zustand „1“) überführt werden. Eine optische Anregung dieses Isomers in seiner charakteristischen Absorptionsbande um  $560\text{ nm}$  durch einen VIS-Impuls („Lösch-Operation“) schaltet das Molekül zurück in seinen Ausgangszustand (*bit* Zustand „0“). Die ausgeprägte Photochromie ermöglicht durch optisches Abtasten („Lese-Operation“) einen direkten Zugang zum *bit* Zustand, der in der Isomerie der Fulgide codiert ist.

erreicht werden, dass die Elektronik durch Optik ersetzt wird, wobei Licht als Informationsträger dient [174, 175]. Für die Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse hat man mit der heutigen Technologie den Femtosekundenbereich gut erschlossen und ist im Begriff, in den Bereich der Attosekunden vorzustoßen [176]. In diesem Zusammenhang repräsentieren photoreaktive Moleküle als rein optische Schalter, die mit Femtosekunden-Lichtimpulsen adressiert werden, das Modell für räumliche und zeitliche Optimierung eines Operationszyklus.

**Das Prinzip** Das Prinzip eines solchen Zyklus sieht folgendermaßen aus: Ein physikalisches System, das zwischen zwei stabilen und unterscheidbaren Zuständen hin und her geschaltet werden kann, wird als binäre Einheit benutzt, das so genannte *bit* (vgl. Abb. 7.2). Startbedingung für den Operationszyklus ist der *bit*-Zustand „0“. Innerhalb einer bestimmten Zeit schaltet ein Schreib-Ereignis den *bit* Status auf „1“. Der resultierende Zustand wird verifiziert durch ein Lese-Ereignis, das den *bit*-Status nicht verändern darf. Anschließend kann der *bit*-Zustand durch ein Lösches-Ereignis zurück auf „0“ gesetzt werden. Das benötigt wie-



derum Zeit für die Konsolidierung und der erhaltene finale Zustand wird wieder durch einen zerstörungsfreien Lese-Vorgang nachgewiesen. Die Taktrate eines solchen Zyklus ist durch die kürzeste Zeit bestimmt, ab der nach dem Schalt-Ereignis der Zustand eindeutig identifizierbar ist.

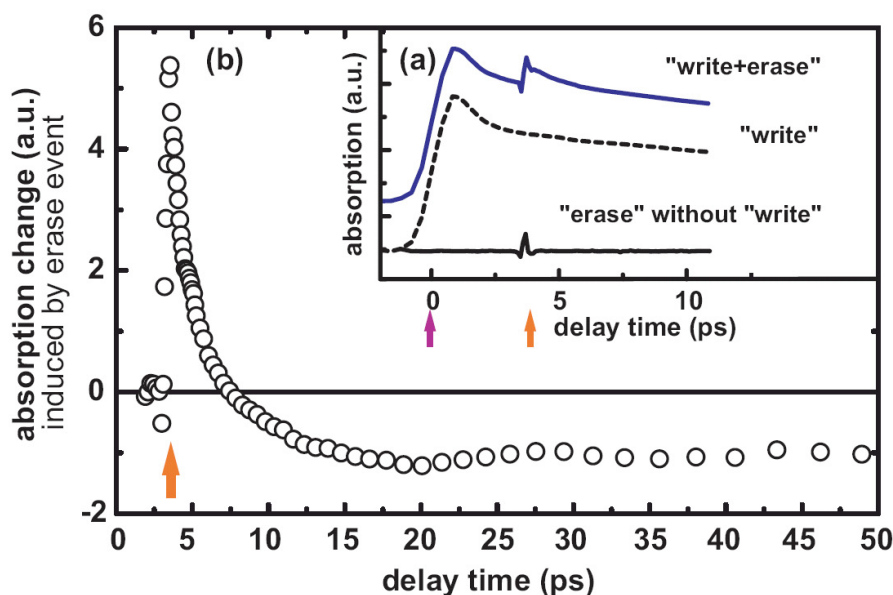
**Die Implementierung** Für die Implementierung des molekularen *bit* kommt hier ein Typ-P photochromer organischer Farbstoff [4] zur Anwendung. Da solche Farbstoffe thermisch stabile Grundzustandsisomere mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften besitzen (vgl. Kap. 3), können diese mit den geforderten *bit*-Zuständen „0“ und „1“ assoziiert werden [40]. Ihre Photochemie erlaubt Umwandlungen zwischen diesen Grundzuständen mittels optisch induzierter Übergänge, die die Schreib- und Lösch-Operationen repräsentieren [9]. Das zerstörungsfreie Auslesen wird mittels optischen Abtastens im mittleren IR realisiert, welches eindeutig zwischen den *bit* Zuständen unterscheiden kann, den entsprechenden Zustand aber unverändert lässt. Sind die optischen Impulse für die Schreib-, Lösch- und Auslese-Vorgänge hinreichend kurz, so sind die Antwortzeiten für das Hin- und Herschalten zwischen den Grundzustandsisomeren in molekularen Schaltern nur von der Geschwindigkeit der photochemischen Reaktionen begrenzt.

**Fulgide als Datenspeicher** Der hier demonstrierte Prototyp des optischen Schreib/Lese/Lösch/Lese Operationszyklus basiert auf dem photochromen trifluorierten N-Methylindolylfulgid als Informationsträger, in 1,4-Dioxan gelöst. Das Molekül in seiner offenen Form **Z** wird als *bit* Zustand „0“ und die geschlossene Form **C** als „1“ definiert. Beide Isomere weisen gut separierte optische Absorptionsbanden auf, welche für das **Z** Isomer im UV bei 410 nm und für das **C** Isomer im VIS bei 560 nm liegen (siehe Abb. 7.2). Der sehr geringe Überlapp der zwei Spektren erlaubt es, die *bit*-Zustände unabhängig voneinander zu adressieren. Die Schreib-Operation (0 → 1) wird durch Photoanregung des **Z** Isomers mit einem Femtosekunden UV-Impuls (400 nm) realisiert, der eine perizyklische Ringschlussreaktion zum **C** Isomer induziert ( $\eta_{Z \rightarrow C} \approx 20\%$ ). Die Lösch-Operation (1 → 0) produziert das offene **Z** Isomer ( $\eta_{C \rightarrow Z} \approx 5\%$ ) des „0“-Zustandes durch Belichtung mit einem Femtosekundenimpuls im sichtbaren Spektralbereich (> 500 nm). Zerstörungsfrei und ultraschnell wird der *bit*-Zustand durch eine Absorptionsmessung im mittleren IR um  $1770\text{ cm}^{-1}$  ausgelesen. In diesem Spektralbereich befinden sich die charakteristischen und eindeutig unterscheidbaren, symmetrischen C=O Streckschwingungen der beiden Isomere.

Das trifluorierte Indolylfulgid, das in diesem Demonstrationsexperiment benutzt wird, weist ultraschnelle Reaktionszeiten auf (300 fs für **Z** → **C** und 6 ps für **C** → **Z**), kombiniert mit Reaktionsausbeuten von deutlich unter 100% (vgl. oben). Die geringe Effizienz der Photoreaktion würde die Verwendung des benutzten Farbstoffs für praktische Anwendungen limitieren. Dennoch wird dadurch die Funktion eines Prototypen für die Implementierung eines ultraschnellen Schreib/Lese/Lösch/Lese Operationszyklus nicht beschränkt.

## 7.2 Dynamik des Schreib-Lösch-Zyklus

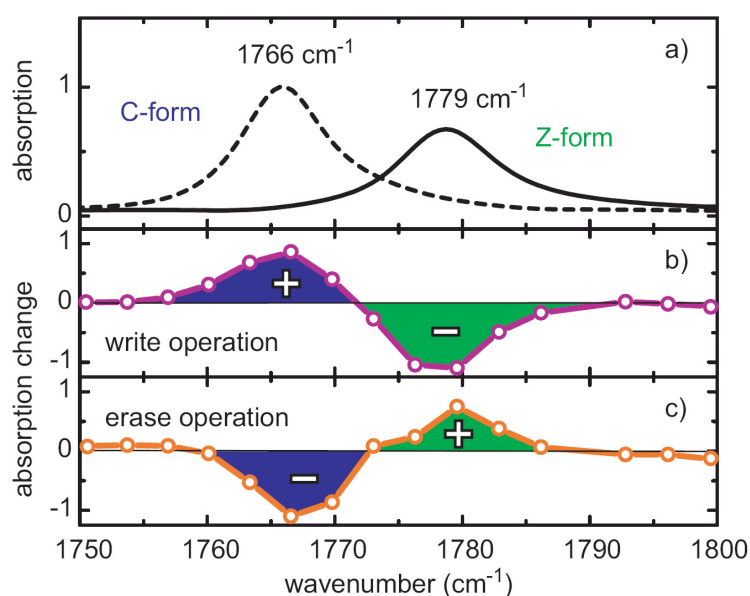
Zur Charakterisierung der molekularen Dynamik, die durch Schreib- und Lösch-Prozesse induziert wird, wird das photochrome Verhalten mit der Anrege-Abtast-Spektroskopie zunächst



**Abb. 7.3: Transientes Absorptionssignal des C Isomers bei  $\lambda_{probe} = 560 \text{ nm}$ .** (a) **Schreib-Operation.** Am Zeit-Nullpunkt (magenta Pfeil) regt ein UV-Impuls **Z** Isomere an, was zu einem instantanen Anstieg der Absorption führt. In der Folge wird das System durch eine ultraschnelle Relaxation ( $\approx 300 \text{ fs}$ ) in den Grundzustand und einer anschließenden Kühdynamik bestimmt. Eine stationäre Absorption weist auf die geschalteten Moleküle hin. **Lösch-Operation ohne vorherige Schreib-Operation.** Einstrahlen eines VIS-Impulses ohne vorherigen UV-Impuls hat – abgesehen vom kohärenten Artefakt – keinen Effekt auf die Probe. **Schreib- und Lösch-Operation (blau).** Ein UV-Impuls generiert eine Population des geschlossenen **C** Isomers durch eine ultraschnelle Zyklisierung (**Z**  $\rightarrow$  **C**). Nach einer Verzögerungszeit von etwa  $4 \text{ ps}$  (oranger Pfeil) induziert ein VIS-Impuls die Dezyklisierung. Das photoangeregte **C** Molekül durchläuft eine ultraschnelle Ringöffnungsreaktion, wobei es zu einer zusätzlichen Dynamik im transienten Absorptionssignal kommt. (b) **Differenz der beiden Transienten.** Der Beitrag der Schreib-Operation zum transienten Signal wird von der Schreib/Lösch-Operationssequenz (blau) abgezogen. Der VIS-Impuls (Lösch-Operation) induziert zunächst eine Population im angeregten Zustand des **C** Isomers. Ultraschnelle elektronische Relaxation und ein nachfolgendes Grundzustandskühlen führen schließlich zu einem stationären Ausbleichen der Absorption des **C** Isomers. Das weist auf die Repopulation des ursprünglichen **Z** Isomers hin.

im sichtbaren Spektralbereich aufgezeichnet. (Abb. 7.3,  $\lambda_{probe} = 560 \text{ nm}$ ). Die Startbedingung des Experiments (negative Verzögerungszeiten) ist eine reine Lösung aus **Z** Isomeren. Daher wird keine Absorption im VIS detektiert. (vgl. Abb. 7.3a). Der Schreib-Impuls (am Verzögerungszeitnullpunkt) regt die Probe optisch an und induziert die Ringschlussreaktion, die zum Grundzustandsisomer **C** führt. Die Reaktionsdynamik enthält eine schnelle Komponente mit einer Zeitkonstante von etwa  $300 \text{ fs}$  (Bildung des Produktes) und einen anschließenden  $\approx 10 \text{ ps}$  Prozess mit schwacher Amplitude, der die Dissipation der Überschussenergie reflektiert. Zu späten Verzögerungszeiten wird eine starke Absorption aufgrund der neu gebildeten **C** Isomere beobachtet (*bit* Zustand „1“). Zur Untersuchung der Dynamik, die mit dem Lösprozess verbunden ist, wird wieder mit der reinen Lösung der **Z** Isomere gestartet. Zunächst wird ein ultravioletter Schreib-Impuls und dann ein zweiter, sichtbarer Impuls nach einer Verzögerungszeit von  $4 \text{ ps}$  und bei einer Zentralwellenlänge von  $630 \text{ nm}$  eingestrahlt, um die Moleküle vom **C** Zustand wieder in das **Z** Isomer zurückzuführen (vgl. Abb. 7.3a,





**Abb. 7.4: Zerstörungsfreies Auslesen durch IR Absorption der symmetrischen C=O-Streckschwingung.** (a) Die Absorptionsbande des Z Isomers bei  $1779\text{ cm}^{-1}$  und des C Isomers bei  $1766\text{ cm}^{-1}$ . Eine spektral aufgelöste Detektion erlaubt ein eindeutiges Auslesen von C und Z, weil die Absorptionsbanden klar getrennt sind. (b) Änderungen im Absorptionsspektrum durch die Schreib-Operation induziert. Bei einer Verzögerungszeit von  $40\text{ ps}$  zeigt das Differenzspektrum einen Anstieg der C Absorption und eine entsprechende Abnahme der Z Absorption. Das entspricht in Amplitude und Form dem stationären Differenzspektrum der Zyklisierungsreaktion. (c) Änderungen im Absorptionsspektrum durch die Lösch-Operation in der Schreib/Lösch-Operationssequenz induziert. Das Doppel-Differenzspektrum der Absorption bei einer Verzögerungszeit von  $40\text{ ps}$  wird gezeigt. Es reproduziert das stationäre Differenzspektrum der Ringöffnung und ist spiegelsymmetrisch zu (b). Das illustriert den vollständigen Operationszyklus  $Z \rightarrow C \rightarrow Z$ .

blaue Kurve). Dieser Lösch-Impuls regt ausschließlich C Isomere an, die durch den ersten Schreib-Impuls bei der Verzögerungszeit  $\tau = 0\text{ ps}$  gebildet wurden, da vor dem Experiment die Konzentration der C Isomere identisch Null war. Er induziert eine ultraschnelle Dynamik im  $2\text{ ps}$  Bereich (vgl. Abb. 7.3b), welche zu späteren Verzögerungszeiten zu einer Reduktion der Absorption führt. Dies geschieht in Übereinstimmung mit der der Quantenausbeute von etwa 5%. Das Abtasten im Sichtbaren zeigt, dass der Lösch-Impuls effektiv schon vor dem Abschluss der Kühldynamik im Grundzustand operieren kann. Zusätzlich wird beobachtet, dass die Ringöffnungsreaktion  $C \rightarrow Z$  durch Verkleinern des zeitlichen Abstandes zwischen Schreib- und Lösch-Impuls beschleunigt wird. (Vgl. dazu [177]) Ein Abtasten des *bit* Zustandes im VIS stellt im Gegensatz zum IR aber kein zerstörungsfreies Auslesen dar. Dies wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

**Zerstörungsfreies Auslesen** Ein ultraschnelles, zerstörungsfreies (vgl. Kap. 3.2) Auslesen mittels infraroter Lichtimpulse komplettiert den oben dargelegten Schreib/Lese/Lösch/Lese Operationszyklus (Abb. 7.4 und 7.5). Dabei wird die Absorptionsänderung der charakteristischen C=O Streckschwingung um  $1770\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 7.4a) detektiert. Für diese Mode weisen die beiden Isomere spektral unterschiedliche Positionen auf (Z:  $1779\text{ cm}^{-1}$ , C:

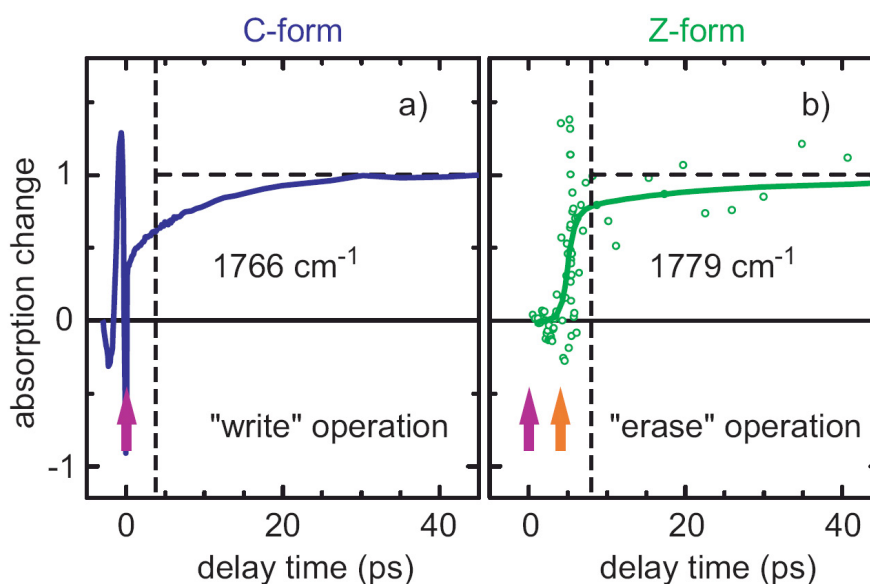
1766  $\text{cm}^{-1}$ ). Dadurch wird eine Unterscheidung der *bit* Zustände „0“ und „1“ ermöglicht. Die Absorptionsdifferenzspektren (Abb. 7.4b und c) der beiden Photoreaktionen  $\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{C}$  und  $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{Z}$  weisen die typische Signatur mit positiver und negativer Absorptionsänderung bei den entsprechenden Produkt- und Edukt-Wellenzahlen auf.

Die Auftragung der IR-Absorptionsunterschiede gegen die Verzögerungszeit (Abb. 7.5) erlaubt es festzustellen, ab wann die photochemische Reaktion abgeschlossen, das heißt, ab wann das *bit* gesetzt ist. Die Absorptionsdynamik, die mit der Bildung des *bit* Zustandes „1“ aufgrund einer Schreib-Operation assoziiert wird, wird bei 1766  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Mehr als 60% des finalen Signals (des *bit* Zustandes „1“) ist nach nur 4 ps erreicht (Abb. 7.5a).

Die Lösch-Operation auf den *bit* Zustand „1“ angewandt, führt relativ zur Schreib-Operation zu dem Differenzspektrum, das in Abbildung 7.4c gezeigt ist. Die zusätzliche Absorptionsdynamik, die durch den Lösch-Impuls 4 ps nach dem Schreib-Impuls ausgelöst wird, wird bei 1779  $\text{cm}^{-1}$  aufgezeichnet (Abb. 7.5b). Diese Transiente zeigt einen schnellen Anstieg der Absorption, die charakteristisch für den *bit* Zustand „0“ ist. Nur eine schwache Dynamik aufgrund von Kühlprozessen wird ab einer Verzögerungszeit von 8 ps gefunden.

Die Absorptionstransienten aus Abbildung 7.5 zeigen, dass der Nachweis der Bildung des Produktes des jeweiligen Schaltprozesses im IR schon ab 4 ps möglich ist. Das demonstriert, dass ein vollständiger Schreib/Lese/Lösch/Lese Operationszyklus mit einer ultrahohen Taktfrequenz von 250 GHz betrieben werden kann.

**Ausblick** Dieses „proof of principle“ Experiment demonstriert, dass die einzelnen Elemente des ultraschnellen Schreib/Lese/Lösch/Lese-Operationszyklus mit einer Taktrate von 250 GHz kombiniert werden können. Für zukünftige Anwendungskonzepte stellen molekulare *bits* auf der Basis von Fulgiden attraktive Bausteine dar, da sie über einen weiten Bereich in der zeitlichen und räumlichen Dimension skaliert werden können. Die Anwendung von Indolylfulgiden als optische Schalterbausteine bietet Antwortzeiten von wenigen Pikosekunden für supramolekulare Systeme [85], die im Konzept der molekularen Elektronik vorgeschlagen wurden. Die Schaltfunktionalität wird auf molekularer Ebene implementiert und daher ist die räumliche Dimension des Informationsspeichers im Prinzip skalierbar bis zum molekularen Limit. Die Antwortzeit ist bestimmt durch die Verfügbarkeit von geeigneten, gepulsten Lichtquellen und dem entsprechenden Hitzemanagement auf dem Chip. Die Anwendung als Hochgeschwindigkeits-Informationsträger ist vom Prinzip her aber nicht durch die Photochemie limitiert.



**Abb. 7.5: Zeitliche Entwicklung des zerstörungsfreien Auslesesignals bei  $1766\text{ cm}^{-1}$  und  $1779\text{ cm}^{-1}$ .** (a) **Schreib-Operation:** Die Bildung des Photoproduktes geschieht mit einer Anstiegszeit von etwa  $300\text{ fs}$  (vgl. Abb. 7.3) und das nachfolgende Kühlverhalten der Moleküle zeigt sich als zusätzliche Pikosekunden-Dynamik ohne Veränderung der Population. Nach einer Verzögerungszeit von  $4\text{ ps}$  erreicht die IR Absorption des Photoproduktisomers **C** schon mehr als 60% des stationären Wertes. Sie wird daher als Auslese-Operation benutzt. (b) **Lösch-Operation:** Die Repopulation des **Z** Isomers wird bei einer Verzögerungszeit von  $4\text{ ps}$  durch die Löschoption initialisiert. Bei einer Verzögerungszeit von  $8\text{ ps}$  ist die Populationsdynamik dieser Photoreaktion beendet und kann durch die **Z** Isomer Absorption mit einer Amplitude von zumindest 60% des stationären Wertes ausgelesen werden.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Doktorarbeit konnten mithilfe der transienten Absorptionsspektroskopie wichtige Fortschritte im Verständnis der Photochemie der Fulgide/Fulgimide, insbesondere der photochromen Ringöffnungsreaktion, erreicht werden.

Erstmals konnte die Dynamik der Ringöffnungsreaktion der Indolylfulgide/fulgimide mit hinreichender Genauigkeit vermessen und der Reaktionspfad aufgeklärt werden. Die Ergebnisse können in einem Modell einer direkten photochemischen Umwandlung interpretiert werden (vgl. [9]). Dabei kamen die komplementären Methoden der transienten Absorption im UV/VIS und im mittleren IR zum Einsatz, die zum einen über elektronische und zum anderen über vibronische Eigenschaften des Moleküls Aufschluss geben. Beide Methoden ergeben übereinstimmend folgendes Bild:

Bei der photoinduzierten Ringöffnung der Indolylfulgide/-fulgimide handelt es sich um eine ultraschnelle, direkte Reaktion aus dem angeregten Zustand auf der Zeitskala von wenigen Pikosekunden ohne langlebige Intermediate. Das fügt sich wohl in die Systematik der  $6\pi$ -Elektronen-Systeme ein, deren Vertreter neben den Fulgiden auch die Diarylethene und Spiropyrane sind.

Ferner konnte in dieser Arbeit nachgewiesen werden, dass die Ringöffnung der Fulgide bei  $S_2$ -Anregung einen weiteren, alternativen Reaktionspfad im Vergleich zur  $S_1$ -Anregung durchläuft (vgl. [10]). Dieser Reaktionspfad wird von etwa 60% der  $S_2$ -angeregten Moleküle beschritten. Die Reaktionsquantenausbeute für diesen Kanal beträgt 42%. Nur 40% durchlaufen die gewöhnliche Abfolge der molekularen Prozesse für Photoreaktionen aus höheren elektronischen Zuständen: Dabei relaxiert ein Molekül zuerst in den niedrigsten angeregten Zustand und erst anschließend durchläuft es die photochemische Reaktion. Damit stellen die Fulgide eine Ausnahme der Kasha-Regel dar. Folgende Fragestellung drängt sich dadurch auf: Welcher unterschiedlichen Natur sind die Anregungen in die beiden Absorptionsbanden  $S_1$  und  $S_2$ ? Dies könnte durch computergestützte Rechnungen der beiden angeregten Zustände beantwortet werden.

Ein wichtiger Aspekt der modernen Photochemie konnte mit der Diskussion der Überschussenergie in photochemischen Reaktionen (vgl. [11]) beleuchtet werden. Es wurden die Auswirkungen optischer und thermischer Überschussenergie auf die Quantenausbeuten der thermisch aktivierbaren Ringöffnungsreaktion der Fulgide, einer Ausnahme der Kasha-Regel auch im Bezug auf ein und dieselbe Absorptionsbande, verglichen. Um dies zu beschreiben, wurde ein einfaches Modell auf der Basis der Arrheniusgleichung entwickelt, das von einer prinzipiellen Äquivalenz dieser beiden Arten von Energie ausgeht. Dieses enthält einen Konversionskoeffizienten  $D$ , der es in einer linearen Näherung erlaubt, optische Überschussenergie in zusätzliche thermische Energie umzurechnen. Die experimentell gefundenen Werte

$D_{exp}$  liegen in dem Bereich, den man mithilfe einer Normalmodenanalyse in Verbindung mit DFT-Rechnungen abschätzen kann.

Im Zusammenhang mit potentiellen Anwendungen ist es gelungen, den Prototyp eines rein optischen Schreib/Lese/Lösch/Lese Operationszyklus basierend auf photochromen Fulgiden zu realisieren. Dieses „proof of principle“ Experiment demonstriert, dass die einzelnen Elemente des Zyklus mit einer Taktrate von 250 GHz kombiniert werden können. Für zukünftige Anwendungskonzepte etwa als optisches Datenspeichermedium stellen molekulare *bits* auf der Basis von Fulgiden somit attraktive Bausteine dar.

# A Publikationslisten

**Publikationen, die Grundlage dieser Dissertation sind** Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde auf folgende Publikationen und Manuskripte des Autors Bezug genommen:

1. S. Malkmus, F. O. Koller, B. Heinz, W. J. Schreier, T. E. Schrader, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun:  
*Ultrafast ring opening reaction of a photochromic indolyl-fulgimide*,  
Chemical Physics Letter **417**, 266-271 (2006)
2. S. Malkmus, T. Brust, S. Draxler, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, and M. Braun:  
*Thermal versus optical excess energy in photochemistry: Ultrafast cycloreversion of indolylfulgides and indolylfulgimides*  
Journal Physical Chemistry in Vorbereitung
3. S. Malkmus, T. Cordes, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, W. Zinth, M. Braun:  
*Fulgide Cyclo-reversion: Different Photochemical Pathways for  $S_1$  and  $S_2$  Excitation*  
ChemPhysChem in Vorbereitung
4. S. Malkmus, F. O. Koller, S. Draxler, T. E. Schrader, W. J. Schreier, T. Brust, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, W. Zinth, M. Braun:  
*All-Optical Operation Cycle on Molecular Bits with 250-GHz Clock-Rate Based on Photochromic Fulgides*  
Advanced Funktional Materials **17** 3657-3662 (2007)

**Publikationen, die nicht Grundlage dieser Dissertation sind** Darüber hinaus entstanden noch weitere Arbeiten mit Beteiligung des Autors. Sie sind im folgenden aufgeführt, wurden aber nicht als Grundlage für die vorliegende Dissertation verwendet.

1. S. Draxler, T. Brust, S. Malkmus, F. O. Koller, B. Heinz, S. Laimgruber, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun:  
*Ultrafast Reaction Dynamics of the Complete Photo Cycle of an Indolylfulgimide Studied by Absorption, Fluorescence and Vibrational Spectroscopy*  
accepted for publication in Journal of Molecular Liquids (2008)
2. T. Brust, S. Draxler, S. Malkmus, C. Schulz, M. Zastrow, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun:  
*Ultrafast Dynamics and Temperature Effects on the Quantum Efficiency of the Ring-Opening Reaction of Photochromic Indolylfulgide*  
accepted for publication in Journal of Molecular Liquids (2008)

3. F. O. Koller, W. J. Schreier, T. E. Schrader, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun:  
*Ultrafast Ring-Closure Reaction of Photochromic Indolylfulgimides Studied with UV-Pump-IR-Probe Spectroscopy*  
Journal of Physical Chemistry A **112** 210-214 (2008)
4. B. Heinz, S. Malkmus, S. Laimgruber, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, W. Zinth, P. Gilch:  
*Comparing a Photo-induced Pericyclic Ring Opening and Closure: Differences in the Excited State Pathways*  
Journal of the American Chemical Society **129** 8577-8584 (2007)
5. M. Braun, C. Sobotta, R. Dürr, H. Pulvermacher, S. Malkmus:  
*Analysis of Wave Packet Motion in Frequency and Time Domain: Oxazine 1*,  
Journal of Physical Chemistry A **110** 9793-9800 (2006)
6. S. Malkmus, S. Kudera, L. Manna, W. J. Parak, M. Braun:  
*Electron - Hole Dynamics in CdTe Tetrapods*  
Journal of Physical Chemistry B **110** 17334-17338 (2006)
7. F. O. Koller, W. J. Schreier, T. E. Schrader, A. Sieg, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun:  
*Ultrafast Structural Dynamics of Photochromic Indolylfulgimides Studied by Vibrational Spectroscopy and DFT Calculations*  
Journal of Physical Chemistry A **110** 12769-12776 (2006)
8. M. Braun, S. Malkmus, F. O. Koller, B. Heinz, W. Zinth, C. Schultz, S. Dietrich, K. Rück-Braun:  
*Ultrafast Photochromism: Structural and Electronic Dynamics of Indolyl Fulgimides*  
Ultrafast Phenomena XV, Springer Series in Chem. Physics, Eds. A. M. Weiner, R. J. D. Miller, Springer-Verlag, Berlin (2006)
9. S. Malkmus, R. Dürr, C. Sobotta, H. Pulvermacher, W. Zinth, M. Braun:  
*Chirp Dependence of Wave Packet Motions in Oxazine 1*  
Journal of Physical Chemistry A **109** 10488-10492 (2005)
10. B. Schmidt, C. Sobotta, S. Malkmus, S. Laimgruber, M. Braun, W. Zinth, P. Gilch:  
*Femtosecond Fluorescence and Absorption Dynamics of an Azobenzene with a strong Push-Pull Substitution*  
Journal of Physical Chemistry A **108** 4399-4404 (2004)



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Prinzip der Anrege-Abfrage-Spektroskopie	8
2.2	Übersicht Impulsparameter	9
2.3	Vergleich verschiedener Weißlichtspektren	10
2.4	Prinzip des Anrege-Anrege-Abtast-Experiments	13
3.1	Strukturformeln und Nomenklatur	16
3.2	Strukturformeln Indolylfulgide/-imide	18
3.3	Photochromie und Nomenklatur der Indolylfulgide	19
3.4	Spektren der Isomere	20
3.5	Photoinduzierte Ringöffnungsreaktionen im Vergleich	21
3.6	Solvatochromie des Absorptionsspektrums	22
3.7	FTIR-Spektren	23
4.1	Ringöffnungsreaktion in Strukturformeln	29
4.2	Transiente Spektren VIS	30
4.3	UV/VIS Transienten	32
4.4	IR Transienten	32
4.5	Transiente IR-Absorptionsdynamik	33
4.6	Modell der Dezyklisierung des Fulgimids	34
5.1	Photoreaktion mit $S_1$ - und $S_2$ -Anregung	38
5.2	Transiente Spektren	39
5.3	Zerfallsassoziierte Spektren	40
5.4	Amplitudenspektren der ESA des $S_1$	42
5.5	Übersicht der Raten	43
5.6	Kasha konformes und Nicht-Kasha konformes Modell	44
6.1	Vergleich der Absorptionsspektren	45
6.2	Quantenausbeuten und Überschussenergie	46
6.3	Transienten der Ringöffnungsreaktionen	49
6.4	Übersicht der Ergebnisse	52
7.1	Zeitliche Abfolge des Operationszyklus	53
7.2	Prinzip des Operationszyklus	54
7.3	VIS Transienten des Operationszyklus	56
7.4	Zerstörungsfreies Auslesen	57
7.5	IR Transienten des Operationszyklus	59



# Literaturverzeichnis

- [1] W. Schmidt: *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland (2000) [1](#), [5](#)
- [2] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer: *Photochemie – Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland (1998) [1](#), [27](#)
- [3] N. J. Turro: *Organic Photochemistry*, University Science Books, Sausalitos, USA (1991) [1](#), [15](#), [21](#), [29](#), [37](#), [45](#), [52](#)
- [4] H. Bouas-Laurent, H. Dürr: *Organic Photochromism (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem. **73** (2001) p. 639 [1](#), [15](#), [16](#), [55](#)
- [5] B. L. Feringa (Hrsg.): *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland (2001) [1](#), [15](#), [16](#), [26](#)
- [6] H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Hrsg.): *Photochromism – Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande (1990) [2](#), [15](#), [21](#)
- [7] N. Tamai, H. Miyasaka: *Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems*, Chem. Rev. **100** (2000) p. 1875 [2](#), [18](#), [35](#)
- [8] J. Manz, L. Wöste (Hrsg.): *Femtosecond Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland (1995) [2](#)
- [9] S. Malkmus, F. O. Koller, B. Heinz, W. J. Schreier, T. E. Schrader, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun: *Ultrafast ring opening reaction of a photochromic indolyl-fulgimide*, Chem. Phys. Lett. **417** (2006) p. 266 [3](#), [20](#), [29](#), [40](#), [55](#), [61](#)
- [10] S. Malkmus, T. Cordes, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, W. Zinth, M. Braun: *Fulgide Photochemistry: Different Pathways for  $S_1$  and  $S_2$  excitations*, to be submitted to CHEMPHYSICHEM [3](#), [61](#)
- [11] S. Malkmus, T. Brust, S. Draxler, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun: *Thermal vs. Optical Excess Energy in Photochemistry: Ultrafast Coycloreversion of Indolylfulgides and Indolylfulgimides*, to be submitted to J. Phys. Chem. [3](#), [41](#), [61](#)
- [12] S. Malkmus, F. O. Koller, S. Draxler, T. E. Schrader, W. J. Schreier, T. Brust, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, W. Zinth, M. Braun: *All-Optical Operation Cycle on Molecular Bits with 250-GHz Clock-Rate Based on Photochromic Fulgides*, Adv. Funct. Mater. **17** (2007) p. 3657 [3](#)
- [13] F. Lederer: *Untersuchung der Ringöffnung eines fluorierten Indolylfulgids*, Diplomarbeit an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007 [6](#), [24](#)

- [14] J. Büttner: *Quantenausbeuten von Fulgiden*, F2-Praktikum im Rahmen des Physik-Diplomstudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006 [6](#)
- [15] T. Brust: *Ultraschnelle Dynamik molekularer Schalter: Indolyfulgid und Indolyfulgimid*, Diplomarbeit an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006 [6](#)
- [16] M. Lipp: *Anleitung zur Bestimmung von Reaktionsquantenausbeuten photochromer Moleküle* Kurzbericht, angefertigt am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007 [6](#)
- [17] K. Ulrich, H. Port, P. Bäuerle: *Photochromic Thiophenefulgide Absorption Spectra and Kinetics of Photochemical Isomerizations*, Chem. Phys. Lett. **155** (1989) p. 437 [6](#), [24](#), [25](#), [46](#)
- [18] M. Rappon, K. M. Ghazalli: *Photo-induced reaction of dye in Polymer media - III. Kinetics of Photocolouration of Aberchrome 540 in Polymer Matrices*, Eur. Polym. J. **31** (1995) p. 233 [6](#), [25](#)
- [19] M. Rappon, R. Syvitski: *Kinetics of Photobleaching of Aberchrome 540 in various solvents: solvent effects*, J. Photochem. Photobiol. A **94** (1996) p. 243 [6](#), [18](#), [24](#), [25](#), [27](#), [46](#)
- [20] M. Rappon, K. M. Ghazalli, S. Rochanakij: *Photo-induced reaction of dye in Polymer media - V. Low Temperature Photobleaching of Aberchrome 540 in Polymer Matrices*, Eur. Polym. J. **33** (1997) p. 1689 [6](#)
- [21] B. Heinz: *tba*, Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität München, vrs. 2008, in Vorbereitung [7](#), [31](#), [34](#), [35](#)
- [22] H. Günzler, H. M. Heise: *Infrarot-Spektroskopie – Eine Einführung* Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland (1996) [7](#), [24](#)
- [23] E. Baigar: *Femtosekundenspektroskopie an Farbstofflösungen: Dynamischer Stokes-shift, Elektrontransfer und Wellenpaketsbewegungen*, Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2003 [9](#), [30](#)
- [24] A. Peine: *Schwingungswellenpakete und Elektronentransfer an Oxazin 1 – Lösungsmiteleinflüsse*, Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004 [9](#), [11](#), [30](#)
- [25] J. Metzger: *Regenerative Verstärkung von ultrakurzen Lichtimpulsen*, Diplomarbeit an der Fachhochschule München, durchgeführt an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 1998 [9](#)
- [26] E. Hecht: *Optik*, Oldenburg Verlag, München, Deutschland (2001) [10](#)
- [27] C. Elsner, U. Schmidhammer, C. Schriever, S. Lochbrunner, E. Riedle: *Optimization of spectral coverage and resolution in femtosecond pump probe spectroscopy*, DPG Verhandlungen, Poster Session **K 11.2** (2006) [10](#)

- [28] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth: *Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR*, Appl. Phys. B **71** (2000) p. 457 [11](#)
- [29] T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle: *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter*, Opt. Lett. **22** (1997) p. 1494 [11](#)
- [30] M. Breuer: *NOPAs bei variabler Pumpwellenlänge und -dauer: Innovative Quellen für die Untersuchung der chemischen Primärreaktionen*, Diplomarbeit an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006 [11](#)
- [31] R. Dürr: *Kontrolle vibronischer Wellenpakete in Oxazin 1*, Diplomarbeit an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004 [11](#)
- [32] S. Malkmus, R. Dürr, C. Sobotta, H. Pulvermacher, W. Zinth, M. Braun: *Chirp Dependence of Wave Packet Motions in Oxazine 1*, J. Phys. Chem. A **109** (2005) p. 10488 [11](#)
- [33] F. Koller: *Femtosekunden-Infrarot-Spektroskopie an Propionsäure-Dimeren und an photochromen Fulgiden und Fulgimiden*, Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007 [12](#), [24](#), [31](#), [34](#)
- [34] T. Schrader, A. Sieg, F. Koller, W. Schreier, Q. An, W. Zinth, P. Gilch: *Vibrational relaxation following ultrafast internal conversion: comparing IR and Raman probing*, Chem. Phys. Lett. **392** (2004) p. 358 [12](#)
- [35] M. Seel, E. Wildermuth, W. Zinth: *A multichannel detection system for application in ultra-fast spectroscopy*, Measurement Science and Technology **8** (1997) p. 449 [13](#)
- [36] M. Huber: *Femtosekundenimpulse im Infraroten: Aufbau einer Lichtquelle für 2-Dimensionale Infrarotspektroskopie*, Diplomarbeit an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006 [13](#)
- [37] S. Dietrich: *Synthese und photochrome Eigenschaften funktionalisierter Indolylfulgimide*, Dissertation an der Technischen Universität Berlin, 2006 [14](#)
- [38] M. A. Wolak, C. J. Thomas, N. B. Gillespie, R. R. Brige, W. J. Lees: *Tuning the Optical Properties of Fluorinated Indolylfulgimides*, J. Org. Chem. **68** (2003) p. 319 [14](#), [18](#), [19](#), [20](#), [24](#), [38](#), [49](#)
- [39] H. Stobbe: *Die Farbe der Fulgensäuren und der Fulgide*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38** (1905) p. 3673 [15](#), [17](#)
- [40] Y. Yokoyama: *Fulgides for Memories and Switches*, Chem. Rev. **100** (2000) p. 1717 [15](#), [18](#), [23](#), [24](#), [26](#), [41](#), [53](#), [55](#)
- [41] H. Dürr: *IUPAC-Empfehlungen: Organische Photochromie*, Angew. Chem. **116** (2004) p. 3404 [15](#), [16](#)

- [42] M. Fritzsche: *Sur les carbures d'hydrogène solides tirés du gourdon de houille*, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **64** (1867) p. 1035 [15](#)
- [43] E. ter Meer: *Über Dinitroverbindungen der Fettreihe*, Annalen d. Chemie **181** (1876) p. 1 [15](#)
- [44] Y. Hirshberg: *Photochromie dans la serie de la bianthrone*, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, **231** (1950) p. 903 [15](#)
- [45] G. H. Brown (Hrsg.): *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York, USA (1971) [15](#)
- [46] C. McArdle (Hrsg.): *Applied Photochromic Polymer Systems*, Blackie, Glasgow, Großbritannien (1992) [15](#)
- [47] G. H. Dorion, A. F. Wiebe: *Photochromism. Optical and Photographic Applications*, Focal Press Ltd., London, Großbritannien (1970) [15](#)
- [48] H. Dürr: *Perspektiven auf dem Gebiet der Photochromie: 1,5-Elektrozyklisierung von Heteroanologen Pentadienyl-Anionen als Basis eines neuartigen Systems*, Angew. Chem. **101** (1989) p. 427 [15](#), [27](#)
- [49] G. J. Ashwell: *Photochromic memory devices*, Nature **347** (1990) p. 617 [15](#), [26](#), [27](#), [53](#)
- [50] J. Saltiel, J. D'Agostino, E. D. Megarity, J. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton, O. C. Zafiriou: *The cis-trans-Photoisomerization of olefins*, Org. Photochem. **3** (1973) p. 1 [16](#)
- [51] D. L. Ross: *Photochromic indigoids III: a photochromic element based on the cis-trans photoisomerization of a thioindigo dye*, Appl. Opt. **10** (1973) p. 571 [16](#)
- [52] H. Rau: *Azo compounds*, in H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Hrsg.) *Photochromism - Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande (1990) p. 165 [16](#)
- [53] Z. F. Liu, K. Hashimoto, A. Fujishima: *Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative*, Nature **347** (1990) p. 658 [16](#), [26](#)
- [54] H. Satzger, C. Root, M. Braun: *Excited-State Dynamics of trans-cis-Azobenzene after UV Excitation in the  $\pi\pi^*$  Band*, J. Phys. Chem. A **108** (2004) p. 6265 [16](#)
- [55] R. R. Brige: *Photophysics and molecular electronic applications of the rhodopsins*, Annu. Rev. Phys. Chem. **41** (1990) p. 683 [16](#)
- [56] N. Hampp, R. Thoma, D. Oesterheld, C. Bräuchle: *Biological photochrome bacteriorhodopsin and its genetic variant Asp96  $\rightarrow$  Asn as media for optical pattern recognition*, Appl. Opt. **31** (1992) p. 1834 [16](#)
- [57] J. Dobler, W. Zinth, W. Kaiser, D. Oesterheld: *Excited State reaction dynamics of Bacteriorhodopsin studied by femtosecond spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **144** (1988) p. 215 [16](#)

- [58] J. Whittal: *4n+2 Systems: Fulgides*, in H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Hrsg.): *Photochromism - Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande (1990) p. 467 [16](#), [21](#)
- [59] H. G. Heller: *Organic fatigue-resistant photochromic imaging materials*, IEEE Proc. I **130** (1983) p. 209 [16](#)
- [60] H. G. Heller: *Photochromics for the Future*, in L. S. Miller and J. B. Mullin (Hrsg.) *Electronic Materials. From Silicon to Organics*, p. 467 Elsevier, Amsterdam, Niederlande (1990) [16](#)
- [61] M. Irie, M. Mohri: *Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclisation of diarylethene derivatives*, J. Org. Chem. **53** (1988) p. 803 [16](#)
- [62] M. Irie: *Photochromic diarylethenes for optical data storage media*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **227** (1993) p. 263 [16](#)
- [63] Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie: *Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclisation of non-symmetric diarylethene derivatives*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **64** (1991) p. 789 [16](#)
- [64] M. Irie: *Photochromic polymers for optical datastorage media*, Spec. Publ. - R. Soc. Chem. **125** (1993) p. 169 [16](#)
- [65] N. P. Ernsting, B. Dick, T. Arthen-Engeland: *The primary photochemical reaction step of unsubstituted indolino-spiropyran*s, Pure Appl. Chem. **62** (1990) p. 1483 [16](#)
- [66] R. Guglielmetti: *4n+2 Systems: Spiropyran*s in H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Hrsg.) *Photochromism – Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande (1990) p. 314 [16](#)
- [67] Y. Atassi, J. A. Delaire, K. Nakatani: *Coupling between Photochromism and Second-Harmonic Generation in spiropyran- and spirooxazin doped polymer films*, J. Org. Chem. **68** (2003) p. 319 [16](#)
- [68] D. Higelin, H. Sixl: *Spectroscopic studies of the photochromism of N-salicylideneaniline mixed crystals and glasses*, Chem. Phys. **77** (1983) p. 391 [16](#)
- [69] K. Stock, T. Bizjak, S. Lochbrunner: *Proton transfer and internal conversion of o-hydroxybenzaldehyde: coherent vs. statistical excited state dynamics*, Chem. Phys. Lett. **354** (2002) p. 409 [16](#)
- [70] H.-J. Müschenborn, U. P. Wild: *Holographic image storage and molecular computing using spectral hole-burning*, Optoelectronics **10** (1995) p. 311 [16](#)
- [71] M. Scherl, D. Haarer, J. Fischer, A. DeCian, J.-M. Lehn, Y. Eichen: *Proton-transfer processes in well-defined media: experimental investigation of photoinduced and thermal proton-transfer processes in single crystals of 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridine derivatives*, J. Phys. Chem. **100** (1996) p. 16175 [16](#)



- [72] A. Santiago, R. S. Becker: *Photochromic Fulgides. Spectroscopy and Mechanism of Photoreactions*, J. Am. Chem. Soc. **90** (1968) p. 3654 [17](#), [18](#), [25](#)
- [73] Y. Yokoyama, T. Inoue, M. Yokoyama, T. Goto, T. Iwai, N. Kera, I. Hitomi, Y. Kurita: *Effects of Steric Bulkiness of Substituents on Quantum Yields of Photochromic Reactions of Furylfulgides*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **67** (1994) p. 3297 [18](#)
- [74] Y. Yokoyama, T. Sagisaka, Y. Mizuno, Y. Yokoyama: *Role of the Methoxy Substituents on the Photochromic Indolylfulgides. Absorption Maximum vs. Molar Absorption Coefficient of the Colored Form*, Chem. Lett. (1996) p. 587 [18](#)
- [75] Y. Yokoyama, K. Takahashi: *Trifluoromethyl-substituierted Photochromic Indolylfulgide. A Remarkably Durable Fulgide towards Photochemical and Thermal Treatments*, Chem. Lett. (1996) p. 1037 [18](#)
- [76] S. Uchida, S. Yamada, Y. Yokoyama, Y. Kurita: *Steric Effects of Substituents on the Photochromism of Indolylfulgides*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **68** (1995) p. 1677 [18](#)
- [77] H.-D. Ilge, Ch. Drawert, J. Sühnel, R. Paetzold: *Elektronische und sterische Substituenteneinflüsse auf die UV/VIS-Spektren der Phenylfulgidisomeren*, J. prakt. Chem. **326** (1984) p. 233 [18](#)
- [78] H.-D. Ilge, R. Colditz: *Electronic and steric substituent effects on the deactivation behaviour of fulgides*, J. Molec. Struc. **218** (1990) p. 39 [18](#)
- [79] S. Kurita, A. Kashiwagi, Y. Kurita, H. Miyasaka, N. Mataga: *Picosecond laser photolysis studies on the photochromism of a furylfulgide*, Chem. Phys. Lett. **171** (1990) p. 553 [18](#), [19](#)
- [80] J. Kiji, T. Okano, H. Kitamura, Y. Yokoyama, S. Kubota, Y. Kurita: *Synthesis and Photochromic Properties of Fulgides with a T-Butyl Substituent on the Furylmethylidene or Thienylmethylidene Moiety* Bull. Chem. Soc. Jpn. **68** (1995) p. 616 [18](#)
- [81] F. Matsui, H. Taniguchi, Y. Yokoyama, K. Sugiyama, Y. Kurita: *Application of Photochromic 5-Dimethylaminoindolylfulgide to Photonmode Erasable Optical Memory Media with Non-Destructive Readout Ability Based on Wavelength Dependence of Bleaching Quantum Yield*, Chem. Lett. (1994) p. 1869 [18](#), [24](#), [25](#), [41](#), [46](#), [53](#)
- [82] R. J. Hart, H. G. Heller: *Overcrowded molecules. Part VII. Thermal and Photochemical Reactions of Photochromic (E)- and (Z)-benzylidene(diphenylmethylene)-succinic Anhydrides and Imides* J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1972) p. 1321 [18](#), [21](#)
- [83] H. G. Heller, S. Oliver: *Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part I. Rearrangement Reactions of (E)- $\alpha$ -3-Furylethylidene(isopropylidene)succinic Anhydride*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1981) p. 197 [18](#), [21](#)
- [84] M. A. Wolak, N. B. Gillespie, C. J. Thomas, R. R. Brige, W. J. Lees: *Optical properties of photochromic fluorinated indolylfulgides*, J. Photochem. Photobiol. A **144** (2001) p. 83 [18](#), [20](#)



- [85] I. B. Ramsteiner, A. Hartschuh, H. Port: *Relaxation pathways and fs dynamics in a photoswitchable intramolecular  $D \rightarrow A$  energy transfer system*, Chem. Phys. Lett. **343** (2001) p. 83 [18](#), [58](#)
- [86] S. D. Straight, P. A. Liddell, Y. Terazono, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust: *All-Photonic Molecular XOR and NOR Logic Gates Based on Photochemical Control of Fluorescence in a Fulgimide-Porphyrin-Dithienylethene Triad*, Adv. Funct. Mater. **17** (2007) p. 777 [18](#), [26](#)
- [87] D. Kuciauskas, P. A. Liddell, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust: *Magnetic Switching of Charge Separation Lifetimes in Artificial Photosynthetic Reaction Centers*, J. Am. Chem. Soc. **120** (1998) p. 10880 [18](#), [26](#)
- [88] S. D. Straight, J. Andréasson, G. Kodis, S. Bandyopadhyay, R. H. Mitchell, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust: *Molecular AND and INHIBIT Gates Based on Control of Porphyrin Fluorescence by Photochromes*, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) p. 9403 [18](#), [26](#)
- [89] T. Inada, S. Uchida, Y. Yokoyama: *Perfect On/Off Switching of Emission of Fluorescence by Photochromic Reaction of a Binaphthol-Condensed Fulgide Derivate*, Chem. Lett. (1997) p. 321 [18](#), [26](#)
- [90] J. Andréasson, Y. Terazono, B. Albinsson, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust: *Molecular AND Gate Based on Electric Dichroism of a Photochromic Dihydrindolizine*, Angew. Chem. **44** (2005) p. 7591 [18](#), [26](#)
- [91] M. Handschuh, M. Seibold, H. Port, H. C. Wolf: *Dynamics of the Cyclization Reaction in Photochromic Furyl Fulgides*, J. Phys. Chem. A **101** (1997) p. 502 [18](#), [20](#)
- [92] B. Otto, K. Rück-Braun: *Synthesis and UV/Vis Properties of Amino-Functionalized Fulgimides*, Eur. J. Org. Chem. (2003) p. 2409 [18](#), [20](#)
- [93] C. Lenoble, R. S. Becker: *Photophysics, Photochemistry, and Kinetics of Photochromic Fulgides*, J. Phys. Chem. **90** (1986) p. 2651 [19](#)
- [94] H.-D. Ilge, M. Kaschke, D. Khechinashvili: *Photochemistry of phenylfulgides XXI: ultrafast photoisomerization and radiationless deactivation processes in  $\alpha, \delta$ -di-(4-alkoxyphenyl)-fulgides and  $\alpha, \delta$ -bifluorenylfulgides*, J. Photochem **33** (1986) p. 349 [19](#)
- [95] H.-D. Ilge, J. Sühnel, D. Khechinashvili, M. Kaschke: *Photochemistry of Phenylfulgides XXII: Competing Ultrafast Radiationless Deactivation, E-Z Isomerization and Electrocyclic Ring-Closure Reactions*, J. Photochem. **38** (1987) p. 189 [19](#)
- [96] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis: *Transient Spectroscopy of a Photochromic Fulgide*, J. Mol. Struct. **224** (1990) p. 297 [19](#)
- [97] L. H. Yu, Y. F. Ming, X. Y. Zhan, N. G. Fan, N. Y. Lin, S. D. Yao: *Nanosecond laser photolysis studies of photochromic processes in pyrrolyl fulgides*, J. Photochem. Photobiol. A **74** (1993) p. 37 [19](#)

- [98] S. C. Marin, N. Singh, S. C. Wallace: *Picosecond Dynamics of Bragg Grating Formation in the Fulgide E- $\alpha$ -(2,5-Dimethyl-3-furyl)ethylidene(dicyclopropylmethylene)-2,5-furandione*, J. Phys. Chem. **100** (1996) p. 8066 [19](#)
- [99] M. Foca: *Investigations of Ultrafast Photoisomerization of Photochromic Molecular Switches by fs-Time-Resolved Transient Absorption Spectroscopy*, Dissertation, Christian Albrechts-Universität zu Kiel (2005) [20](#)
- [100] F. Renth, M. Foca, A. Petter, F. Temps: *Ultrafast transient absorption spectroscopy of the photo-induced Z-E isomerization of a photochromic furylfulgide*, Chem. Phys. Lett. **428** (2006) p. 62 [20](#)
- [101] H. Port, P. Gärtner, M. Hennrich, I. Ramsteiner, T. Schöck: *Ultrafast Photochromic Reactions of Fulgide Photoswitches*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **430** (2005) p. 15 [20](#)
- [102] A. M. Asiri: *Synthesis and Photochromism of E,E-3,4-(3,5-dimethoxybenzylidene)-succinic anhydride and its infra red 2-dicyanomethylene derivate*, J. Photochem. Photobiol. A **159** (2003) p. 1 [20](#)
- [103] S. A.-M. Ahmed: *Photochromism of dihydroindolizines. Part II - Synthesis and photophysical properties of new photochromic IR-sensitive photoswitchable substituted fluorene-9-styrylquinolinedihydroindolizines*, J. Phys. Org. Chem. **15** (2002) p. 392 [20](#)
- [104] Z. Sun, R. S. Hosmane, M. Tadros, S. Guha, W. Chen, J.-M. Chen: *Photochromism of fulgide and stereoelectronic factors*, J. Heterocycl. Chem. **32** (1995) p. 1819 [20](#)
- [105] M. A. Wolak, N. B. Gillespie, R. R. Brige, W. J. Lees: *Thermolysis of fluorinated cycloalkylidene fulgide yields a new class of photochromic compounds*, Chem. Comm. (2003) p. 992 [20](#)
- [106] M. A. Wolak, N. B. Gillespie, C. J. Thomas, R. R. Brige, W. J. Lees: *Optical and thermal properties of photochromic fluorinated adamantylidene indolylfulgides*, J. Photochem. Photobiol. A **147** (2002) p. 39 [20](#)
- [107] M. A. Wolak, R. C. Finn, R. S. Rarig Jr., C. J. Thomas, R. P. Hammond, R. R. Brige, J. Zubieta, W. J. Lees: *Structural properties of a series of photochromic fluorinated indolylfulgides*, Acta Cryst. C **58** (2002) p. 389 [20](#)
- [108] Y. Chen, T. Li, M. Fan, X. Mai, H. Zhao, D. Xu: *Photochromic fulgide for multilevel recording*, Mat. Sci. Engin. B **123** (2005) p. 53 [20](#)
- [109] Y. Chen, J. P. Xiao, B. Yao, M. Fan: *Dual-wavelength photochromic fulgides for parallel recording memory*, Opt. Mater. **28** (2006) p. 1068 [20](#)
- [110] M. Seibold, M. Handschuh, H. Port, H. C. Wolf: *Photochromic fulgides: towards their application in molecular electronics*, J. Lumin. **72-74** (1997) p. 454 [20](#)
- [111] M. V. Alfimov, O. A. Fedorova, S. P. Gromov: *Photoswitchable molecular receptors*, J. Photochem. Photobiol A **158** (2003) p. 183 [20](#)

- [112] S. Lochbrunner, W. Fuß, K.-L. Kompa, W. E. Schmid: *The sub-ps lifetime of the 2A state of Z-hexatriene as deduced from its transient absorption spectrum*, Chem. Phys. Lett. **274** (1997) p. 491 [21](#)
- [113] P. Celani, S. Ottani, M. Olivucci, F. Bernardi, M. A. Robb: *What happens during the Picosecond Lifetime of 2A<sub>1</sub> Cyclohexa-1,3-diene? A CAS-SCF Study of the Cyclohexadiene hexatriene Photochemical Interconversion.*, J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) p. 10141 [21](#)
- [114] Y. Yokoyama, Y. Kurita: *Photochromic Fulgides Applicable to Optical Information Storage – Discovery of a New Nondestructive Readout Method*, Nippon Kagaku Kaishi **10** (1992) p. 998 [21](#), [24](#), [25](#)
- [115] B. Heinz, S. Malkmus, S. Laimgruber, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, W. Zinth, P. Gilch: *Comparing a Photo-induced Pericyclic Ring Opening and Closure: Differences in the Excited State Pathways*, J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) p. 8577 [21](#), [23](#)
- [116] W. Fuß, T. Höfer, P. Hering, K. L. Kompa, S. Lochbrunner, T. Schikarski, W. E. Schmid: *Ring Opening in the Dehydrocholesterol-Previtamin D System Studied by Ultrafast Spectroscopy*, J. Phys. Chem. **100** (1996) p. 921 [21](#)
- [117] S. Lochbrunner, W. Fuß, W. E. Schmid, K.-L. Kompa: *Electronic Relaxation and Ground-State Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene and cis-Hexatriene in Ethanol*, J. Phys. Chem. A **102** (1998) p. 9334 [21](#)
- [118] A. M. Müller, S. Lochbrunner, W. E. Schmid, W. Fuß: *Tiefemperaturphotochemie von Prävitamin D: Hula-Twist-Isomerisierung eines Triens*, Angew. Chem. **110** (1998) p. 520 [21](#)
- [119] D. Geppert, L. Seyfarth, R. de Vivie-Riedle: *Laser control schemes for molecular switches*, Appl. Phys. B **79** (2004) p. 987 [21](#)
- [120] D. Geppert: *Molekulare Schalter mit Cyclohexadien als photoaktivem Zentrum: Struktur, Dynamik, Kontrolle*, Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007 [21](#)
- [121] R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Stereochemistry of Electrocyclic Reactions*, J. Am. Chem. Soc. **87** (1965) p. 395 [21](#)
- [122] H. Haken, H. C. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie – Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer-Verlag, Berlin (1992) [24](#)
- [123] F. O. Koller, W. J. Schreier, T. E. Schrader, A. Sieg, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun: *Ultrafast Structural Dynamics of Photochromic Indolylfulgimides Studied by Vibrational Spectroscopy and DFT Calculations*, J. Phys. Chem. A **110** (2006) p. 12769 [24](#), [34](#), [40](#), [51](#)

- [124] M. Seibold, H. Port: *Mid-infrared recognition of the reversible photoswitching of fulgides*, Chem. Phys. Lett. **252** (1996) p.135 [24](#)
- [125] S. Uchida, Y. Yokoyama, J. Kiji, T. Okano, H. Kitamura: *Electronic Effects of Substituents on Indole Nitrogen on the Photochromic Properties of Indolylfulgides*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **68** (1995) p. 2961 [24](#)
- [126] Y. Yokoyama, T. Goto, T. Inoue, M. Yokoyama, Y. Kurita: *Fulgides as efficient photochromic compound. Role of the substituent on the furylalkylidene moiety of furylfulgides in the photoreaction*, Chem. Lett. **17** (1988) p. 1049 [24](#)
- [127] M. Seibold: *Spektroskopische Untersuchungen zu Anwendung photochromer Fulgide als optische Schalter und Speicher*, Dissertation an der Universität Stuttgart, 1997 [24](#), [26](#)
- [128] K. Ulrich, H. Port: *Optical Investigation of the Valence Isomerizations of Fulgide*, J. Mol. Struct. **218** (1990) p. 45 [24](#)
- [129] N. J. Turro, V. Ramamurthy, W. Cherry, W. Farneth: *The Effect of Wavelength on Organic Photoreactions in Solution. Reactions from Upper Excited States*, Chem. Rev. **78** (1978) p. 125 [25](#), [37](#)
- [130] L. Khedhiri, A. Corval, R. Casalegno, M. Rzaigui: *Molecular Conformation and Structural Changes in Crystalline Photochromism of 3-Furylfulgide*, J. Phys. Chem. A **108** (2004) p. 7473 [25](#)
- [131] M. Rappon, A. Chuenarm, A. J. Duggal, H. Gill, O. Bhaovibul, R. T. Syvitski: *Photo-induced reaction of dye in polymer media – I. Unannealed polymer matrices*, Eur. Polym. J. **27** (1991) p. 365 [25](#)
- [132] M. Rappon, R. T. Syvitski, A. Chuenarm: *Photo-induced reaction of dye in Polymer Media – II. Annealed polymer matrices*, Eur. Polym. J. **28** (1992) p. 399 [25](#)
- [133] J. S. Lin, H.-T. Chiu: *Photochromic Behavior of Spiropyran and Fulgide in thin Films of Blends of PMMA and SBS*, J. Polym. Res. **10** (2003) p. 105 [25](#)
- [134] A. V. Metelitsa, M. I. Knyazhansky, E. A. Medyantseva, O. T. Liashik, S. M. Adolshin, V. I. Minkin: *The Structure and Photochemical Properties of Novel Fulgides of Indoline Series with Adamantylidene Fragment*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **297** (1997) p. 93 [25](#)
- [135] I. Willner, S. Rubin: *Steuerung der Struktur und Funktion von Biomakromolekülen durch Licht*, Angew. Chem. **108** (1996) p. 419 [26](#), [27](#)
- [136] G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn: *Optisch molekulare Funktionseinheiten: reversibel photoschaltbare Fluorophore zum zerstörungsfreien Lesen optischer Speichermedien*, Angew. Chem. **107** (1995) p. 1188 [26](#)
- [137] J. Daub, J. Salbeck: *Lichtsensitive und elektronentransferaktive molekulare Bausteine: Synthese und Eigenschaften eines photochemisch schaltbaren dicyanvinylsubstituierten Furans*, Angew. Chem. **101** (1989) p. 1541 [26](#)

- [138] Y. Hirshberg: *Reversible formation and eradication of colors by irradiation at low temperatures. A photochemical memory model*, J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) p. 2304 [26](#), [53](#)
- [139] Plessey Co. PLC, H. G. Heller, S. N. Oliver, S. A. Harris: *Photochromic 3-pyrryl fulgides & fulgimides*, Eur. Pat. Appl. 86300473.5 (1990) [26](#), [27](#)
- [140] A. Tomoda, A. Kaneko, H. Tsuboi, R. Matsushima: *Photochromism of heterocyclic fulgides*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **65** (1992) p. 1262 [26](#)
- [141] Y. Yokoyama, H. Hayata, H. Ito, Y. Kurita: *Photochromism of a furylfulgide, 2-[1-(2,5-dimethyl-3-furyl) ethylidene]-3-isopropylidenesuccinic anhydride in solvents and polymerfilms*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **63** (1990) p. 1607 [26](#)
- [142] T. Tsujioka, F. Tatzono, T. Harada, K. Kuroki, M. Irie: *Recording sensitivity and super-low power readout of photon-mode photochromic memory*, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1995) p. 6439 [26](#)
- [143] T. Tsujioka, M. Kume, M. Irie: *Optical density dependence of write/read characteristics in photo-mode photochromic memory*, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) p. 4353 [26](#), [53](#)
- [144] T. Tsujioka, M. Kume, Y. Horikawa, A. Ishikawa, M. Irie: *Super-resolution disk with a photochromic mask layer*, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) p. 526 [26](#)
- [145] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis: *Three-dimensional optical storage memory*, Science **245** (1989) p. 843 [26](#)
- [146] S. Jutamulia, G. M. Storti: *Three-dimensional optical digital memory*, Optoelectronics **10** (1995) p. 343 [26](#)
- [147] A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis: *Photochromism: non-linear picosecond kinetics and 3D computer memory*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **246** (1994) p. 379 [26](#)
- [148] D. A. Akimov, A. B. Fedotov, N. I. Koroteev, S. A. Magnitskii, N. A. Naumov, D. A. Sidorov-Biryukov, A. M. Zheltikov: *Optimizing two-photon threedimensional data storage in photochromic materials using the principles of nonlinear optics*, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) p. 426 [26](#)
- [149] P. J. van Heerden: *A new optical method of storing and retrieving information*, Appl. Opt. **2** (1963) p. 387 [26](#)
- [150] W. J. Tomlinson: *Phase holograms in photochromic materials*, Appl. Opt. **11** (1972) p. 823 [26](#)
- [151] K. D. Belfield, Y. Liu, R. A. Negres, M. Fan, G. Pan, D. J. Hagan, F. E. Hernandez: *Two-Photon Photochromism of an Organic Material for Holographic Recording*, Chem. Mater. (2002) p. 3663 [26](#)



- [152] U. P. Wild, A. Rebane, A. Renn: *Dye-doped polymer films: from supramolecular photochemistry to the molecular computer*, Adv. Mater. **3** (1991) p. 453 [27](#)
- [153] E. Uhlmann, G. Gaulitz: *New aspects in the photokinetics of Abercrome 540*, J. Photochem. Photobiol. A **98** (1996) p. 45 [27](#)
- [154] V. A. Kumar, K. Venkatesan: *Studies on Photochromism of a thermally stable fulgide in the crystalline state: X-ray crystallographic investigation of (E)-2-Isopropylidene-3-(1-naphthylmethylene)succinic anhydride*, Acta Cryst. **B49** (1993) p. 896 [27](#)
- [155] Z. Sun, R. S. Hosmane, M. Tadros, S. Guha, W. Chen, J.-M. Chen: *Photochromism of fulgides and stereoelectric factors*, J. Heterocycl. Chem. **32** (1995) p. 1819 [27](#)
- [156] M. Klessinger, J. Michl: *Excited states and photochemistry of organic molecules*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland (1995) [21](#), [29](#), [45](#)
- [157] M. Miyasaka, S. Araki, A. Tabata, T. Nobuto, N. Mataga, M. Irie: *Picosecond laser photolysis studies on photochromic reactions of 1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)maleic anhydride in solutions*, Chem. Phys. Lett. **230** (1994) p. 249 [35](#)
- [158] M. Kasha: *Characterization of electronic transitions in complex molecules*, Dis. Farad. Soc. **9** (1950) p. 14 [37](#), [44](#)
- [159] M. Beer, H. C. Longuet-Higgins: *Anomalous Light Emission of Azulene*, J. Chem. Phys. **23** (1955) p. 1390 [37](#)
- [160] J. B. Birks: *The Photophysics of Azulene*, Chem. Phys. Lett. **17** (1972) p. 370 [37](#)
- [161] H. Satzger: *Untersuchung initialer Schritte der Peptidfaltung mit Ultrakurzzeitspektroskopie* Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004 [42](#)
- [162] B. Bagchi, G. Fleming, D. W. Oxtoby: *Theory of electronic relaxation in solution in the absence of an activation barrier*, J. Chem. Phys. **78** (1983) p. 7375 [45](#)
- [163] T. Elsaesser, W. Kaiser: *Vibrational and vibronic relaxation of large polyatomic molecules in liquids*, Annu. Rev. Phys. Chem. **42** (1991) p. 83 [47](#)
- [164] E. T. J. Nibbering, H. Fidder, E. Pines: *Ultrafast Chemistry: Using Time-Resolved Vibrational Spectroscopy for Interrogation of Structural Dynamics*, Annu. Rev. Phys. Chem. **56** (2005) p. 337 [47](#)
- [165] A. L. Malinovsky, Y. S. Doljnikov, A. A. Makarov, N. D. D. Ogurok, E. A. Ryabov: *Dynamics of intramolecular vibrational redistribution in propargylchloride molecule studied by time-resolved Raman-spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **419** (2006) p. 511 [47](#)
- [166] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli: *Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited*, J. Phys. Chem. **99** (1995) p. 17311 [48](#)

- [167] L. Reynolds, J. A. Gardecki, S. J. V. Frankland, M. L. Horng, M. Maroncelli: *Dipole Solvation in Nondipolar Solvents: Experimental Studies of Reorganization Energies and Solvation Dynamics*, J. Phys. Chem. **100** (1996) p. 10337 [48](#)
- [168] P. W. Atkins: *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland (1996) [49](#)
- [169] G. Adam, O. Hittmair: *Wärmethorie*, Vieweg-Verlag, Braunschweig, Deutschland (1992) [51](#)
- [170] Y. Luo, C. P. Collier, J. O. Jeppesen, K. A. Nielson, E. Delonno, G. Ho, J. Perkin, H.-R. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, J. R. Heath: *Two-dimensional molecular electronics circuits*, Chem. Phys. Chem. **3** (2002) p. 519 [53](#)
- [171] A. Aviram, M. A. Ratner: *Molecular Rectifiers*, Chem. Phys. Lett. **29** (1974) p. 277 [53](#)
- [172] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen: *Driving current through single organic molecules*, Phys. Rev. Lett. **88** 176804 (2002). [53](#)
- [173] J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. Delonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H.-R. Tseng, F. Stoddart, J. R. Heath: *A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 10(11) bits per square centimetre*, Nature **445** (2007) p. 414 [53](#)
- [174] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. Delange: *Organic Materials for Reversible Optical-Data Storage*, Tetrahedron **49** (1993) p. 8267 [54](#)
- [175] A. M. C. Dawes, L. Illing, S. M. Clark, D. J. Gauthier: *All-optical switching in rubidium vapor*, Science **308** (2005) p. 672 [54](#)
- [176] I. P. Christov, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn: *High-Harmonic Generation of Attosecond Pulses in the „Single-Cycle“ Regime* Phys. Rev. Lett. **78** (1997) p. 1251 [54](#)
- [177] S. Draxler, S. Malkmus, T. Brust, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, W. Zinth, M. Braun: *second delay time dependent reaction dynamics*, Manuscript in preperation [57](#)





# Danksagung

Wichtiger als Infrarotspektren, bedeutsamer als Quantenausbeuten, wertvoller als Kinetiken sind mir die Begegnungen mit den Menschen, die mir auf vielfältige Weise Hilfe und Halt zu Teil werden ließen. Dafür möchte ich „DANKE“ sagen. Von Euch habe ich mehr bekommen, als ich je zurückgeben kann. Auch nicht in dieser inoffiziellen Danksagung...

**Prof. Dr. Wolfgang Zinth**, Ihnen gebührt der erste Platz, denn Sie haben alles ermöglicht, was da kam.

**Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle** für die Übernahme der Zweitkorrektorschaft.

**Dr. Markus Braun**, bei Dir ist Hopfen und Malz gut aufgehoben. Wenn man so sehr an einem Strang zieht, dass es einer Schicksalsgemeinschaft gleichkommt, sollte man immer in die gleiche Richtung ziehen. Danke für das viele, das ich von Dir lernen durfte, und das viele, dass ich durch Dich gelernt habe.

Vielen Dank auch an die Kooperationspartner an der TU-Berlin: **Prof. Dr. Karola Rück-Braun, Steffen Dietrich, Christine Schultz**. Ihr habt mit den paar Molekülen die Synthese Eures Lebens gemacht: Ich glaube nicht, dass man sonst so leicht an so viele paper kommt, oder?

**Prof. Dr. Watson J. Lees, Jessica DiGirolami**, thanks a lot for the molecules and your trust in me and our work. It took a long time, but finally it payed out. Thank you for revising several manuscripts and fruitful discussions.

Danke **Stefan Kudera** für die Zubereitung solch wunderbarer Probenmischungen, wie sie nur manche zu machen vermögen. Auch an seinen Chef, **Wolfgang Parak**, und unsere *Simulantin Milena De Giorgi*.

In der Werkstatt stehen die zuverlässigsten Pfeiler des Lehrstuhls: **Rudi Schwarz, Alfons Stork** und **Christian Hausmann**, sowie als Optik-Spezialist **Harald Hoppe**. Euch danke zu sagen für die vielen gelungenen Dinge ist mir ein tiefes Bedürfnis. Und oben drauf kommt noch ein dickes Danke für die vielen Festivitäten (Betriebsausflüge, Weihnachtsfeiern, Wiesnesuche), die durch Euch ihren BiMO-Charakter erhalten haben und werden.

**Erik Baigar** und **André Peine**, Eure Handschriften sind deutlich in euren Versuchs-Aufbauten zu lesen, und offenbaren eure genialoiden wie unterschiedlichen Charaktere. „*Standing on Giants*“ gilt nicht nur für Newton, sondern auch für mich. Mögen auch meine Nachfolger ein mildes Urteil über mein Erbe fällen.

Den Stab übergebe/übergab ich in froher Hoffnung und gespannter Erwartung an **Simone Draxler**, Leidensgenossin aus dem Odenwald. Ich wünsche Dir besseren Besuch als den des „*Chicken of depression*“, aber ich weiß auch, Du wirst ihn bekommen. Du wirst zusammen mit **Thomas Brust**, Schriftführer des Mittwochs-Schafkopfs, die Geschicke des Z18 weiterführen, und hoffentlich werdet Ihr die ein oder andere Klippe im flachen Fahrwasser der Femtochemie umschiffen können. Thomas, du warst auch ein Diplomandchen in einer Reihe von hoffnungsvollen Hoffnungsträgern, die sich in den Reigen der Z18 DiplomstudentInnen einreihen, und die meiner Betreuung nicht fliehen konnten: **Jörg Neuhaus**, unangefochtener König an Tastatur und Maus, Meister des Hüftschwungs auf Bierbänken und beim Capoeira, lieber in der Vertikalen als anderswo. When shall we two meet again? **Regina Dürr**, Blätter vor Deinem Mund haben nichts zu suchen. Shaping war Dein Metier, und Struktur Deine Sehnsucht. Du bist und bleibst a „Schwoabesäckle“ und trotzdem war es schade, dass Du gingst. Danke für Dein ehrliches Feedback und diverse Treffen nach Deiner aktiven Zeit. Ich wünsche Dir soviel Glück und Erfolg, soviel wie der VfB in der Saison 06/07 hatte. **Florian Lederer**, du bewegst Dich zwar im Spannungsfeld zwischen dummen Sprüchen und schlechten Wortwitzen so geschickt wie ein Schingsching Dan im Box-Ring, doch Du bist Gründungsmitglied und Limmerickbeauftragter der Poetenrunde, registrierter YouTube Nutzer und Hochlader, sowie Erst-Fragen-dann-Denken-Fetischist. Danke, Deine Anwesenheit war ein Gewinn. Und schließlich Du, **Andrea „DEA“ Rauh!** „Halt Dich nicht an mich, ich bin nur noch bis November da!“ stellte sich als nicht wirklich ernst gemeint heraus... Desto mehr freut mich Dein Entschluss. Was für eine i-Tüpfelchen einer Reihe von Glücksfällen! Was für ein Sahnehäubchen auf meinem Stück vom Kuchen! Was für eine Schaumkrone auf der Woge der Begeisterung!

Als Fremdarbeiter im Z18 hast Du Dich bewährt, **Markus Huber**, im Kampf mit Chopper, Fastbus und LabView-Schnittstellen hattest Du immer ein absurdes Wort zur Stelle, mit dem Du die Nervenzusammenbrüche verhindert hast. **Johannes Büttner**, oh Du F2-Praktikant aus dem Buche, danke für die Lehrwochen und auch für die Messungen der Quantenausbeute. Du hast Dich von dejustierten Lasern, beschlagenen Filtern und umfallenden Küvetten nicht irritieren lassen! Weiter so! **Florian Huth**, LabView-Schüler und kurzer Gast in unserem Kreis, danke für Deinen Blick von draußen. **Markus Lipp**, alter Fragensteller. Was ist wichtiger: die Frage, oder die Antwort? Selten hat sich jemand so sehr gesträubt, eine andere Meinung hinzunehmen, wie Du. Danke für diese Erfahrung.

Besten Dank auch an die Diplkäs Klaus und Klaus und Klaus. Klaus **Björn Heinz**, Großmeister des Fußballs, Vater aller Genießer, Zeremonienmeister des Charms, Erster Lebenskünstler auf Lebenszeit, Großer Wiesnluderbändiger, Immerwährender Zuproster, Höchster und begnadetster Klopfer gelungener Sprüche, Träger des Gilch-Knilch-Ordens am güldenen Bande, JACS-Ass und gemoschtes Dippel Fan! Be cool, bheinz! Klaus **Thorben Cordes**, danke für die Chinchin-Dönerding-Messungen zum alternativen Reaktionsweg, die Geduld und Ausdauer beim Erinnern, und den Biss am Schluss. Ohne Dich wäre das ganze sicher nirgends gelandet und sicher nicht vor 2009. Klaus **Cord Elsner**, später und doch nicht minder willkommener Grenzgänger bzw. Überläufer. Entschlossener Nein- und Ja-Sager. Fischmaler und überhaupt *Nicht lustig*. Viel Erfolg Euch Kläusen, von Euch will ich noch einiges hören und (lesen).

Dir, **Wolfgang Schreier**, sage ich danke für die vielen Tipps, die es von dir zu allen möglichen Fragen größerer und kleinerer Art gab. Vielen Dank für das gute Klima, um das Du Dich professionell gekümmert hast. Danke für den Weitblick bei vielen Diskussionen, und vielleicht geht doch nochmal ein Abend beim *Vogler* zamm? Die zweite große Größe aus dem unsichtbaren Lager, **Tobias E. Schrader**, geprüft in allen Lebenslagen und Doktorand mit größtem Biss! Wohin soll das noch führen? Seit Jahren hast Du Dein Promotionsgewicht erreicht, seit Jahren sind Deine Sprüche oft nur mit dem Stress des Zusammenschreibens zu entschuldigen und seit Jahren gib'ts keine Deadline von Dir zu hören. Meine Achtung gilt deiner Demut, deinem Literaturwissen, deiner Herangehensweise an die Physik. Der dritte im IR-Bunde bist Du, **Florian Koller**, Mitstreiter an der Fulgidfront, Tabellen-Fetischist und Schalträger. Es war mir eine Ehre für Dich rechnen zu dürfen. Hochachtung vor Deiner Arbeitsmoral, Deiner Konsequenz und Deinem Durchhaltevermögen.

Du, **Nadja Regner**, Neuaufsteigerin in den IR-Himmel, und Altdoktorandin, Du bist 'ne coole Wurscht, eine dankbare Max-und-Moritz-Adressatin, eine eiskalte Weihnachts-Eisbachschwimmerin, und eine Garantin für Gute Laune! Genauso wie die anderen Einsteiger in die IR(R)-Wege des Z20: **Markus Huber**, **Michael Brandl**, **Karin Haiser**. À propos:

Tausend Dank an Euch, **Karin Haiser**, **Patrizia Krok**, **Florian Lederer**, **Thomas Brust**, und **Andrea „DEA“ Rauh**, Ihr Poeten! Tausend Dank für Eure Gedichte, Eure stets wohlüberlegte Auswahl, Euren Fleiß und Euer Durchhaltevermögen, Eure Vortragsweisen, Euren Witz und Eure tiefe Kenntnis der Dinge. Euch werde ich nicht vergessen!

Zu vergessen sind auch nicht die altvorderen Herren vom alten VIS Schlag, **Signal and Noise**, denen vieles zu danken ist. Danke an **Helmut Satzger**, fruchtbarer Wolf-Haas-Boden, für ungezählte gemeinsame Laufminuten und Danke an **Christopher Root** für unvergessene Grillfestivitäten und Wiesn-Besuche über deine aktive BiMO-Zeit hinaus.

Auch den anderen, die hier nicht explizit vorkommen, möchte ich ein *Generaldanke* aussprechen, allen **Riedles**, **Zinthis** und **Tavanesen**, die die Atmosphäre am Lehrstuhl so kommod gestalteten.

Doch nicht hoch genug zu preisen seid Ihr, Freunde der Blasmusik: Mitstudenten, Übungsblattkollegen, Praktikumpartner, Mitbewohner, Vormieter, Nachbarn, TU-Kino Abonnetten, Feuerzangenbowlentrinker, Dauerschafkopfer, Isargriller: **Dr. Wolfgang Stremme**, zuverlässiger Stützpunkt in GAP, **Nikolai Kiesel**, der Edelstein unter den Kieseln, **Heinz O. Felber**, Prachtstück von einem Lehramtler, **Tobias Lindenberg**, der mit den kleinsten Würfeln, kriegt die dicksten Kartoffeln, **Tatjana Wilk**, *Scienc*-ologin der Quantenoptik, **Dr. Felizitas Mokler**, Fahnenträgerin der Staubentstehung, **Dr. Alexander Gepperth**, Ritter der Wortspielnuss, **Thomas Franzl**, Partymaus der Seelenstadt.

Moja mala **Tanja Bizjak**, puno hvala za lijepo urijeme sa tobom!

Meinem Freundeskreis danke ich für die beständige Ablenkung und Zerstreuung in Spanien, in den Alpen und im Kopf, die ich bei Euch erfahren durfte.

## *Danksagung*

---

Schließlich möchte ich auch meiner Familie danken für die vielfältige Unterstützung und Liebe, die ich von Euch erfahren durfte: Meinen Eltern **Priska** und **Bernhard Malkmus**, meinen Geschwistern **Michael** und **Christina**, sowie **Alexander**, **Tobi** und **Hannah** und meinen Onkeln **Zio** und **Al** und all den anderen sage ich danke für alles!

Vielen Dank, **Dea**, für deine Liebe und deine Geduld. Tausend Dank für unser Glück!

# LEBENS LAUF

Name: **Stephan Rudolf Bernhard Malkmus**

Adresse: Birkenau 23  
81543 München

E-mail: stephan.malkmus@web.de

Geburtsdatum: 04.11.1975  
Geburtsort: Fürstenfeldbruck  
Familienstand: ledig



## **Ausbildung:**

---

- 09/86 – 07/95    Gymnasium Puchheim; Allgemeine Hochschulreife
- 08/95 – 08/96    **Zivildienst** bei der Caritas Fürstenfeldbruck  
in der kath. Pfarrgemeinde St. Josef
- 11/96 – 06/02    **Ludwig-Maximilians-Universität München;**  
Studium der Physik (Diplom)
- 09/00 – 02/01    ERASMUS-Student an der **University of Nottingham,**  
England; Projekt-Mitarbeit im Forschungslabor  
Semiconductor Physics
- 06/01 – 06/02    **Diplomarbeit in Physik:** „Ortsaufgelöste Erzeugung der  
zweiten Harmonischen auf der Nanometerskala“ am  
Lehrstuhl Feldmann für Photonik und Optoelektronik der  
LMU, München
- 01/03 – 10/07    **Doktorarbeit in Physik:** „Die photochrome  
Ringöffnungsreaktion der Indolyfulgide“ am Lehrstuhl  
Zinth für BioMolekulare Optik der LMU, München

## **Ausgewählte berufliche Stationen:**

---

- 08/01 – 01/02    **studentische Hilfskraft,** Lehrstuhl Feldmann, LMU  
München
- 01/03 – 10/07    **wissenschaftlicher Mitarbeiter,** Lehrstuhl Zinth, LMU  
München
- seit 11/07        **Optik-Designer** bei der OEC AG, München

