

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden transiente fs-Absorptionsmessungen nach Photoanregung und einer Abfrage im UV-Vis- (350–720 nm) bis NIR-Bereich (900–1400 nm) durchgeführt. Die Anregungswellenlängen lagen im spektralen Bereich zwischen 258 und 625 nm. Von besonderem Interesse war hierbei die Identifikation konkurrierender Relaxationskanäle elektronisch angeregter Zustände. Durch Modifikation der intra- und intermolekularen Umgebung konnten deren Einflüsse analysiert werden. Direkte oder auch indirekte Referenzsysteme dienten dabei der Zuordnung.

Zur Detektion schwacher transienter Antworten <1 mOD musste das bereits bestehende transiente Breitbandabsorptionsspektrum mit einer Weißlichtkontinuum-Abfrage im UV-Vis-Bereich modifiziert werden. Dazu wurde eine zweite Detektionseinheit implementiert und das zugehörige Messprogramm angepasst. Mit Hilfe dieser zweiten Detektion konnte nun die Laserschwankungen Puls für Puls korreliert werden. Die Zeitauflösung des Experiments betrug <100 fs. Das zur Abfrage verwendete Weißlichtkontinuum konnte im Bereich von 350–720 nm einer spektralen Unsicherheit von 2–3 nm und einer minimalen Schwankung während des Messens auf $\Delta\lambda \geq \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$ charakterisiert werden.

Es konnte gezeigt werden, dass Ladungstransfers in verschiedenen Systemen eine Schlüsselrolle im angeregten Zustand und deren Relaxationswege nach Photoanregung spielt. Anhand von vier Molekülsystemen wurden verschiedene Ladungstransferprozesse vorgestellt, wodurch photophysikalische und -chemische Prozesse analysiert wurden. Dazu gehören der H^+ -Transfer als Deprotonierung, der Elektronentransfer zur Bildung von Intermediaten und der intramolekulare Ladungstransfer, welcher zu einer Veränderung der photophysikalischen Eigenschaften führt.

Femtosekunden-Absorptionsstudien zu *para*-Nitrophenolen in wässriger Lösung im pH-Bereich zwischen 1 und 10 lieferten neue Einblicke in die photoinduzierte Dynamik nach Anregung in den ersten hellen Zustand. In allen untersuchten Lösungsmitteln fand eine ultraschnelle und spektral breite stimulierte Emission innerhalb weniger hundert fs statt. Auf einer Zeitskala von hunderten ps war innerhalb der sauren Lösungen ($pH \leq 7$) die Entstehung einer neuen Bande beobachtbar. Diese kann der anionischen Form *para*-Nitrophenolat zugeordnet werden. Die Bildung dieser Form ist über einen weiteren Zustand, wie einem Triplett-, Ladungstransfer- oder einem lokal angeregten Zustand, möglich. Da *para*-Nitrophenol eine Superphotosäure ist, ist eine Deprotonierung auch in Alkoho-

len, jedoch nicht in aprotischen Lösungsmitteln, möglich – weitere Untersuchungen der photoinduzierten Dynamik bestätigten dies. In Alkoholen bildet sich ebenfalls die deprotonierte Form aus. In den aprotischen Lösungsmitteln hingegen findet keine Deprotonierung statt. Stattdessen können langlebige Absorptionsbanden ($\tau \gg 2 \text{ ns}$) des *para*-Nitrophenols beobachtet werden. Somit können Reaktionsmechanismen der photochemisch beteiligten Formen im Hinblick auf Umgebungsvariation aufgezeigt werden.

Weiterhin wurde die Relaxationsdynamik modifizierter Flavin-Derivate in Lösung untersucht, bei denen Flavin als Elektronenakzeptor und Tryptophan als –donor diente. Es konnten zwei konkurrierende Elektronentransfers gefunden werden. Der direkte Elektronentransfer, von Tryptophan zum photoangeregten Flavin wurde für Verbindungen mit geringem Abstand beider Komponenten favorisiert. Im Gegensatz dazu fand bei großem Abstand ein unspezifischer Elektronentransfer zur Hydrochinonform des Flavins statt. Dies zeigte sich durch den Abfall einer stimulierten Emissionsbande um 470 nm im TA-Spektrum nach wenigen ps. Durch die Variation der Anregungswellenlänge konnten die Energieniveaus der beteiligten Zustände qualitativ identifiziert werden. Hierbei verstärkte eine Anregung in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 den direkten Transfer, während die Anregung in höhere Singulettzustände den unspezifischen Elektronentransfer und somit die Bildung der Hydrochinonform via Triplettzustände favorisierte.

Des Weiteren wurden homo- und heteroleptische Zink-Dipyrrin-Komplexe sowie deren Liganden in verschiedenen Lösungsmitteln nach Photoanregung untersucht. Die TA-Spektren unterschieden sich in ihren spektralen Charakteristika nur geringfügig. Jedoch zeigten die Liganden kurze Lebensdauern im ps-Bereich, während die Dynamiken der eingebundenen Komplexe im ns-Bereich lag. In polaren Lösungsmitteln konnte ein Rückgang der Quantenausbeute von $\geq 50 \%$ (in CHX) auf 27 % für die heteroleptischen bzw. unter 1 % für die homoleptischen Komplexe beobachtet werden. Dieses Verhalten spricht für einen intramolekularen Ladungstransfer, welcher in polaren Lösungsmitteln favorisiert wird. Im Falle der homoleptischen Komplexe ist dies ein symmetriebrechender Ladungstransfer. Eine ultrakurze Dynamik ($\sim 100 \text{ fs}$) wurde für die homoleptischen Komplexe in CHX beobachtet und kann diesem zugesprochen werden. Dieser verstärkte sich im polaren EtOH, fand jedoch auf der gleichen Zeitskala statt. Durch die Überlagerung verschiedener Beiträge in den TA-Spektren werden relevanten Informationen überdeckt. Dadurch konnte die Signatur des konkurrierenden Kanals im angeregten Zustand im Abfragefenster zwischen 350–720 und 900–1400 nm nicht detektiert werden.

Schließlich konnte für vier redoxaktive Biquinoxen-Derivate durch Variation der Substitution mit schwefel- und sauerstoffhaltigen Resten eine Fluoreszenzquantenausbeute von bis zu 97 % und Lebensdauern von rund 7 ns bestimmt werden. Dabei handelt es sich um neuartige Verbindungen, welche bislang nicht gut charakterisiert waren. Je länger die Biquinoxen-Derivate in Lösung waren, desto stärker sank die Quantenausbeute auf ≤ 1 %. Grund dafür waren Gleichgewichtsreaktionen, die mit zunehmender Zeit auf Seiten der nicht fluoreszierenden Redoxformen lagen. Die Formen unterschieden sich hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften. Diese Unterschiede konnten ebenfalls in TCSPC- und transienten Absorptionsmessungen beobachtet werden, waren jedoch weniger stark ausgeprägt. Sowohl im UV-Vis-, als auch im NIR-Bereich dominierte eine Absorptionsbande, welche die weitere Dynamik überlagerte.

Es wurde zunehmend deutlich, dass die fs-Spektroskopie ein wichtiges Werkzeug zur Verfolgung intermediärer Spezies und Relaxationsprozesse ist. Die derzeitigen experimentellen Grenzen liegen in der Erweiterung des spektralen Bereichs sowie der Ausweitung der zeitlichen Abfrage (ns- μ s-Bereich). Mit dem experimentellen Aufbau eines ns-Absorptionsspektrometers wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit begonnen. Dabei ist ein Abfragefenster von 450 bis 800 nm bei einer zeitlichen Auflösung von rund 11 ns und Verzögerungszeiten bis zu 1 ms detektierbar. Erste Testmessungen des Farbstoffes $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ in H_2O zeigten eine gute spektrale und zeitliche Übereinstimmung der negativen SE-Bande mit literaturbekannten Ergebnissen.

1 Einleitung

Seit mehr als einem halben Jahrhundert werden Laser als vielseitiges Werkzeug sowohl für die Wissenschaft als auch für die Industrie eingesetzt. Das Fundament für viele Anwendungsmöglichkeiten wurde von T. Maiman gelegt, der 1960 den ersten Laser entwickelte.^[1] Dabei handelte es sich um einen Rubinlaser, bei dem ein Rubin-Kristall an zwei parallelen Seiten mit Silber beschichtet war und durch eine Blitzlampe bestrahlt wurde.^[1] Bis zur Entwicklung von Lasern mit ultrakurzen Pulsdauern $\leq 10^{-9}$ s von Femto- (10^{-15} s) bis Pikosekunden (10^{-12} s) dauerte es jedoch noch einige Jahre. Erst mithilfe durchstimmbarer Laser konnten neue Wellenlängen erzeugt werden, welche die Einsatzgebiete von Lasern drastisch vervielfachten. Sie zeigten eine Pulsdauer im Femtosekundenbereich, die durch passives Selbstmodenkoppeln mit anschließender Pulskompression erzeugt wurden.^[2-5] Die Pulse wiesen jedoch relativ geringe Intensitäten auf. 1985 gelang es D. Strickland und G. Mourou mittels *chirped pulse amplification* (CPA)^[6], die Spitzenintensitäten dieser ultrakurzen Pulse zu verstärken, wofür sie 2018 den Nobelpreis erhielten. Ahmed H. Zewail führte in den 1980ern zeitaufgelöste Spektroskopie mit Femtosekundenzeitauflösung zur Beobachtung ultraschneller Dynamiken in Echtzeit ein und erhielt dafür 1999 den Nobelpreis.^[7-8] Dies ermöglichte die Verwendung von gepulsten Lasern in Experimenten zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten sehr schneller chemischer Prozesse, Zerfallszeiten von Molekülen sowie Relaxationsprozessen photoangeregter Verbindungen.

Chemische Reaktionen können im Allgemeinen in Lösung stattfinden. Oftmals ist jedoch der Lösungsmiteleinfluss nur wenig verstanden. Ein Grund dafür liegt in der Zeitskala der stattfindenden intra- und intermolekularen Wechselwirkungen. Diese finden nach Photoanregung auf der ultrakurzen Zeitskala statt. Sie können sowohl strahlender als auch nichtstrahlender Natur sein. Letztere finden meist auf einer schnelleren Zeitskala statt, weshalb sie die angeregte Zustandsdynamik maßgeblich beeinflussen. Zusätzlich spielen intra- und intermolekulare Eigenschaften eine entscheidende Rolle für die Dynamik.^[9-11]

Der einfachste Fall zur Aufklärung der Relaxationskanäle sind Moleküle, die nach Photoanregung ausschließlich über den strahlenden Prozess der Fluoreszenz relaxieren. Der Anteil dieses Prozesses lässt sich durch die Quantenausbeute charakterisieren. Sobald jedoch weitere konkurrierende Relaxationskanäle zur Verfügung stehen, wird die Analyse erschwert.

Zur Verfolgung der angeregten Zustandspopulation haben sich in der Chemie Anregungs-Abfrage-Experimente etabliert.^[11-16] Dabei regt ein Anregungspuls kohä-

rent die Probe an und führt zu einer Bevölkerung elektronisch angeregter Zustände. Die Relaxation der Population wird anschließend durch den Abfragepuls verfolgt. Dieser Puls kann entweder spektral sehr schmal sein, um nur gewisse Wellenlängen abzufragen oder aber spektral breit, um einen ganzen Spektralbereich verfolgen zu können. Elektronische Übergänge finden in den meisten Molekülen im UV-Vis-Bereich statt, weshalb sich eine Breitbandabfrage zwischen 350 und 700 nm bewährte.^[12-20] Eine Abfrage im NIR-Bereich kann zusätzliche photoinduzierte Dynamiken niederenergetisch absorbierender Spezies oder Zustände aufdecken.^[21] Darunter fallen unter anderem Triplettzustände^[22] oder Ladungstransferzustände^[23-25].

Die jeweilige Dynamik ist oft überlagert und deshalb schwierig zuzuordnen. Aufgrund dessen ist die Kombination mehrerer Messmethoden ratsam. Alternativ können molekulspezifische Referenzsysteme einen Einblick in die spektrale Signatur des gewünschten Prozesses bieten oder mittels indirekter Nachweismethoden Konkurrenzprozesse analysiert werden.

Trotz der Vielzahl an experimentellen Möglichkeiten zur Untersuchung von Molekülen in Lösung können im Allgemeinen keine Vorhersagen über deren photophysikalische Eigenschaften oder gar deren angeregte Zustandsdynamik getroffen werden. Aufgrund dessen muss jedes Molekülsystem mit mehreren experimentellen Methoden untersucht werden.

Von besonders bedeutender Rolle für die Biologie und die Materialwissenschaften sind Moleküle mit hohen Quantenausbeuten. Um eine spezifische Anwendung zu ermöglichen, müssen die photophysikalischen und -chemischen Eigenschaften eines Molekülsystems verstanden sein. Deren Aufklärung kann zudem die Synthese von Molekülen mit maßgeschneiderten Charakteristika unterstützen sowie deren Umgebung, wie das Lösungsmittel, definieren. Mit dieser Problematik beschäftigt sich unter anderem das GRK 2039 des KIT. Die zentrale Fragestellung ist die Veränderung der intra- bzw. intermolekularen Umgebungseinflüsse (Substitution bzw. Lösungsmittel oder pH-Wert) beim Einbau von Fluoreszenzsonden in biologisch relevanten Systemen zur Bildgebung. Aufgrund dessen ist es wichtig, die zugrunde liegenden Prozesse zu charakterisieren und die Abhängigkeit der photophysikalischen und -chemischen Eigenschaften von der Umgebung zu verstehen.

Im Fokus der vorliegenden Arbeit steht der photoinduzierte Ladungstransfer in Form von Protonen, wie in Nitrophenolen,^[26] oder Elektronen, wie in Flavin-modifizierten Peptiden^[16]. In beiden Systemen wurde ein Referenzsystem zum indirekten Nachweis der jeweiligen Kanäle verwendet. Des Weiteren wurde das

bereits bestehende transiente Breitbandabsorptionsspektrometer mit einer Abfrage im UV-Vis-Bereich modifiziert, wodurch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert werden konnte und somit auch eine kleine transiente Antwort, wie im Falle der Nitrophenole, detektierbar wurden. Für die Systeme der Zink-Dipyrrin-Komplexe war diese Anpassung nicht nötig, da deren Antwort nach Photoanregung ausreichend hoch war. Jedoch können durch Überlagerung verschiedener Beiträge die relevanten Informationen überdeckt werden. Um alternative Relaxationskanäle zu identifizieren, wurden mehrere experimentelle Methoden, wie die transiente fs-Breitbandabsorptionsspektroskopie mit Abfrage im UV-Vis- bis NIR-Bereich, verwendet. Zusätzlich wurden erste transiente Untersuchungen im Molekülsystem der Biquinoxene zu deren ultrakurzer Relaxationsdynamik vorgenommen. Diese durchlaufen ebenfalls Elektronentransferprozesse und können in diversen Redoxformen vorliegen, weshalb eine genaue Analyse herausfordernd ist. Eine Zuordnung und Aufklärung der beteiligten Redoxformen ist bislang nicht eindeutig möglich. In der vorliegenden Arbeit wurde die Reihenfolge der Molekülsysteme nach zunehmender Komplexität ihrer angeregten Zustandsdynamik und somit ihrer Relaxationsdynamik gewählt.

Nitrophenole gehören zu einfachen Molekülen, welche durch ihre beiden funktionellen Gruppen Push-Pull-Systeme ausbilden.^[27-28] Durch den kombinierenden Effekt elektronenziehender und -schiebender Substituenten können intramolekulare Ladungstransfers an einem relativ kleinen System untersucht werden.^[11, 27-28] Ein spezieller Ladungstransfer ist der Protonentransfer, welcher in diesen Systemen auftreten kann und oftmals mit einem Elektronentransfer gekoppelt ist.^[29-30] Aufgrund dessen sind Nitrophenol, insbesondere *ortho*-Nitrophenol wissenschaftlich relevant.^[11, 19, 31-33] Nicht weniger interessant ist dessen Isomer *para*-Nitrophenol. Durch die größere Entfernung der beiden funktionellen Gruppen finden unterschiedliche Arten des Protonentransfers statt.^[19, 26, 32] In Lösung liegt ein Gleichgewicht des korrespondierenden Säure-Base-Paars vor. Je nach Umgebungseinfluss, verschiebt sich das Gleichgewicht, wodurch sich das Verhältnis beider Spezies verlagert. Diese Wechselwirkung der intermolekularen Umgebungsvariation mit den vorliegenden Spezies ist demnach unabdingbar und wird diskutiert. Dabei wird insbesondere der pH-Wert der wässrigen Lösung verändert sowie die Relaxationsdynamik in protischen und aprotischen Lösungsmitteln untersucht.

Organische Moleküle mit einer Vielzahl an Oxidationsstufen, sind für viele biologische, chemische und physikalische Prozesse von großer Wichtigkeit.^[34-35] Dazu gehören ebenfalls funktionelle Peptide, die an biologischen Funktionen beteiligt sind.^[36] Ein stetiger Austausch zwischen extra- und intrazellulärer Seite ist in le-

benden Organismen essentiell.^[35] Diese Barriere kann von funktionellen Membranproteinen durchbrochen werden. Die Aufklärung dieser Transportprozesse, wie sie in der Atmungskette und Photosynthese zu finden sind, ist demnach wesentlich. Zur vereinfachten Untersuchung können Proteine als Modellsysteme, welche einen solchen Ladungsaustausch nachahmen, verwendet werden. Flavine spielen als redoxaktive Kofaktoren wichtige Schlüsselrollen in funktionellen Proteinen. Dabei dienen die photoinduzierbaren Flavin-Derivate als Elektronenakzeptoren.^[37-41] Diese können in verschiedenen Redoxformen vorliegen und einem Elektronentransfer unterliegen.^[37, 41] Zu dessen Untersuchung dient die Aminosäure Tryptophan als Elektronendonator, dessen unterschiedliche Lokalisierung und Anzahl im Peptidgerüst eine intramolekulare Umgebungsvariation darstellt.

Die Nutzung von Sonnenenergie in Form von Licht bildet für die Pflanzenwelt eine Lebensgrundlage. Die Eigenschaft bestimmter Moleküle, Licht einzufangen und diese Energie weiterzuleiten, wird sich auch in der Wissenschaft zunutze gemacht.^[42] Ziel ist es, eine möglichst effiziente Lichtabsorption mit minimalem nichtstrahlenden Energieverlust zu erhalten. Ihr Anwendungsgebiet reicht dabei von organischen LEDs bis zu organischen Photovoltaik-Zellen als System zum Sammeln der Solarenergie.^[43-45] Dabei sind Dipyrrromethan-Derivate aufgrund ihrer starken Absorptionsfähigkeit und starker lumineszierender Eigenschaften von besonderem Interesse. Die bekanntesten Vertreter sind BODIPYs.^[46-49] Jedoch rücken vermehrt Bor-freie Derivate, wie Bis(dipyrrinato) Zink(II)-Komplexe in den Fokus der Wissenschaft.^[10, 14, 50-52] Sie zeigen ebenfalls starke Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich sowie vergleichbare Quantenausbeuten. Durch ihre Substitution kann die Fluoreszenz feinoptimiert werden.^[50, 53] Deren angeregte Zustandsdynamik ist stark von intermolekularen Einflüssen, insbesondere der Lösungsmittelpolarität, beeinflussbar. Diese soll mittels fs-Breitbandabsorptionsspektroskopie näher beleuchtet werden. Zusätzliche Auswirkungen des Substitutionseinflusses homo- und heteroleptischer Komplexe sollen ein aufschlussreiches Bild der beteiligten Relaxationskanäle liefern. Ihre Relaxationsdynamik nach Photoanregung ist jedoch noch nicht ausreichend verstanden.

Ebenfalls von großer Bedeutung sind Viologen-Derivate, welche unter anderem als Herbizide und zur Konversion von Sonnenenergie Anwendung finden.^[54-55] Als organisches Dikation adsorbiert es besonders stark an negativ geladene Reste, wie den Phosphatresten der DNA. Ihre Fähigkeit zur potentiellen photoinduzierten Spaltung wurde bereits untersucht. Studien zur Photoschädigung der DNA durch daran gebundene Viologene wurden mittels photoinduziertem Elektronentransfer durchgeführt.^[54, 56-57] Diese vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten werden insbesondere durch deren Charakter als starke Elektronenakzeptoren er-

möglichst. Dabei können durch Eielektronenreduktionen Radikale – z. B. das Radikalkation – und Intermediate entstehen, die eine hohe Stabilität aufweisen.^[54] Diese Eigenschaften sind ebenfalls in Struktur-ähnlichen Verwandten, den Biquinoxenen, auffindbar. Diese wurden erstmals von Leblanc^[34, 58] synthetisiert. Dabei handelte es sich um sauerstoffhaltige Substitutionen, welche, wie Viologene, in unterschiedlichen Redoxzuständen vorliegen können. Ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen Formen kann durch den pH-Wert des Lösungsmittels verändert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der intermolekulare Umgebungseinfluss mittels Variation der Funktionalisierung untersucht. Zusätzlich werden erste zeitaufgelöste Absorptionsmessungen im ultrakurzen Bereich mit einer Abfrage im spektralen UV-Vis- bis NIR-Bereich gezeigt.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit zugrunde liegenden theoretischen Grundlagen vorgestellt. Zunächst werden in Abschnitt 2.1 photophysikalische und -chemische Prozesse in Molekülen nach Photoanregung erläutert. Abschnitt 2.2 beschäftigt sich im Anschluss mit den experimentellen Grundlagen der zeitaufgelösten Spektroskopie, die zur Untersuchung dieser Prozesse notwendig ist.

2.1 Photophysikalische und -chemische Prozesse in Molekülen

2.1.1 Physikalischer Hintergrund

Die Untersuchung optischer Eigenschaften von Molekülen, wie Absorption und Emission von Photonen, wird in der Spektroskopie behandelt. Dabei kann das elektromagnetische Feld des Lichts mit den Elektronen des Moleküls wechselwirken. Es können Photonen absorbiert und Elektronen in angeregte Zustände des Moleküls gebracht werden. Dabei wird die Elektronenverteilung in diesen Zuständen quantenmechanisch durch Molekülorbitale, die auf den Wellenfunktionen ψ beruhen, beschrieben. Diese unterscheiden sich für alle Moleküle und deren Zustände.^[59-60]

Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen können quantenmechanisch auf Basis der Störungstheorie berechnet werden (Fermis Goldene Regel).^[60] Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen (i und f) eines Moleküls mit zugehörigen elektronischen Wellenfunktionen des Anfangszustands ψ_i und des Endzustands ψ_f ist mathematisch durch das Übergangsdipolmoment μ_{fi} laut Gleichung (2.1) gegeben, wobei der Dipolmomentoperator $\hat{\mu}$ auf den Anfangs- bzw. Endzustand (i bzw. f) wirkt.^[59] Ein Übergang ist nur dann erlaubt, wenn das Übergangsdipolmoment vom Grundzustand zum angeregten Zustand von null verschieden ist, demzufolge $\mu_{fi} \neq 0$ gilt.^[61]

$$\mu_{fi} = \langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle. \quad (2.1)$$

Der Betrag des Übergangsdipolmoments ist dabei ein Maß für die Fähigkeit eines Moleküls Photonen zu absorbieren. Die Übergangswahrscheinlichkeit und folglich auch die Intensität des Übergangs ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments $|\mu_{fi}|^2$. Die Berechnung dieser Wahrscheinlichkeit erfolgt durch die Näherung der Zustandswellenfunktion als Produkt der elektronischen Wellenfunktion ψ_e und der Wellenfunktion des Kerns ψ_N , dem sogenannten Separationsansatz. Zusätzlich erlaubt die Born-Oppenheimer-Näherung eine Näherung der Schrödinger-Gleichung von Systemen, welche aus mehreren Teilchen