

**Stationäre und zeitaufgelöste
Photolumineszenz-Spektroskopie zur
Analyse ultraschneller Photoreaktionen
in MALDI- und Solarzellenproben**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des
Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene

Dissertation

von Herrn Dipl.-Phys. Theo Hoyer
geboren am 10. Oktober 1975
in Bloemfontein (Südafrika)

Gutachter: apl. Prof. Dr. Wilfried Tuszynski
Zweitgutachter: Prof. Dr. Christoph Lienau

Tag der Disputation: 12. Februar 2009

Zusammenfassung nach § 8 Abs. 2 der Promotionsordnung

Die Zielsetzung dieser Arbeit war, Methoden der stationären und zeitaufgelösten PL-Spektroskopie einzusetzen zur Analyse ultraschneller Photoreaktionen in MALDI- und Solarzellenproben. Diese Proben sind typischerweise Festkörperproben, die meist aus einer dünnen ($< 250 \mu\text{m}$), mit einem Sprüh- oder Drop-Cast-Verfahren hergestellten, mikrokristallinen oder amorphen Schicht bestehen. Für die Herstellung der MALDI-Proben wurden Zimtsäureverbindungen, die in massenspektrometrischen MALDI-Anwendungen häufig verwendet werden, sowie die dafür auch bekannten 2,5-DHB bzw. 3-HPA eingesetzt. Bei einigen Proben wurde das Peptid Angiotensin II als typischer massenspektrometrischer Analyt zugegeben. Für die Herstellung der Solarzellenproben wurde das konjugierte Polymer P3HT verwendet und als Akzeptor das Fulleren-Derivat PCBM. Die PL-Messungen wurden mit Laserpulsen verschiedener Systeme durchgeführt: Für die Erzeugung von ps-Pulsen stand ein Farbstofflasersystem mit Cavity-Dumper zur Verfügung und für die Erzeugung von fs-Pulsen ein Ti:Sa-Lasersystem. Zur Detektion bzw. für die Erzielung der Zeitauflösung wurden jeweils Anordnungen nach dem Prinzip des korrelierten Einzelphotonenzählens oder nach der Up-Conversion-Methode verwendet. Die maximale Zeitauflösung betrug mit diesen Anordnungen < 50 ps bzw. 150 fs. Stationäre PL-Messungen wurden mit dem ps-Lasersystem in Verbindung mit einer Stickstoff-gekühlten CCD-Kamera durchgeführt, so dass Aufnahmen von vollständigen PL-Spektren in Zeitschritten ab $200 \mu\text{s}$ möglich waren. Um die Degradation durch den Sauerstoff der Atmosphäre bei der Messung zu verhindern, befanden sich die Solarzellenproben in einer abgeschlossenen, mit Stickstoff gefüllten Küvette.

Die stationären PL-Untersuchungen der MALDI-Proben wurden in Abhängigkeit von der Zeit der Bestrahlung mit ps-Pulsen bei etwa $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$ durchgeführt. Dazu wurden in Anbetracht ihrer verschiedenen Eigenschaften vor allem α -CHC und SA ausgewählt, und zwar mit und ohne Zugabe des Angiotensin II. PL-Abklingkurven wurden mit dem ps-System von allen gewählten MALDI-Matrices (α -CHC, SA, CA, FA, 2,5-DHB und 3-HPA) ebenfalls bei $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$ aufgenommen. Die Detektion erfolgte in Abhängigkeit von der Wellenlänge im gesamten Spektralbereich der PL von $\lambda_d = 380 \text{ nm}$ bis $\lambda_d = 600 \text{ nm}$. Mit dem fs-System wurden die PL-Abklingkurven der Zimtsäure-Matrices α -CHC, SA und FA bei $\lambda_d = 430 \text{ nm}$ und $\lambda_d = 485 \text{ nm}$ gemessen. Die Anregung erfolgte in diesen Messungen über Zwei-Photonen-Absorption bei $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$. Die numerische Auswertung der Messergebnisse wurde auf der Basis phänomenologischer Modellvorstellungen unter Berücksichtigung typischer Exzitonprozesse wie Diffusion oder Annihilation entwickelt und ergab im wesentlichen:

- Ohne Peptidzugabe werden die Spektren und Abklingkurven der gemessenen Zimtsäureverbindungen vor allem von der durch die Bestrahlung induzierten Bildung von Dimeren dominiert. Diese Photoreaktion im kristallinen Zustand ist zwar für die CA seit langem bekannt, die ultraschnelle Bildungs-

rate k_{MD} und auch die Lebensdauer τ_D dieser Photodimere waren bisher jedoch unbekannt und variieren je nach Verbindung oder auch Präparation: z. B. ist $k_{MD} = 5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $\tau_D > 1 \text{ h}$ bei $\alpha\text{-CHC}$ im Vergleich zu $k_{MD} = 2,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und $\tau_D \approx 100 \mu\text{s}$ bei den größeren SA-Kristalliten.

- Auch bei den Matrices 2,5-DHB und 3-HPA findet offensichtlich eine ultraschnelle Photoreaktion statt. Das Produkt wurde nicht näher identifiziert und ist wahrscheinlich ebenfalls das Ergebnis einer morphologischen Änderung der kristallinen Struktur.
- In den Matrix-Peptid-Mischproben tritt ein effektiver, von der zugegebenen Peptidmenge abhängiger und in Konkurrenz zur Photodimerisierung stehender PL-Quenchprozess der Matrix-Monomere ($\alpha\text{-CHC}$ bzw. SA) auf. Er wird der photoinduzierten Bildung (oder dem Vorhandensein) einer isomeren Form der betreffenden Zimtsäureverbindung zugeordnet, wie sie bei gelösten Zimtsäuremolekülen oder auch beim Chromophor des Photorezeptorsproteins PYP stattfindet. Bei geringen und damit MALDI-typischen Peptidkonzentrationen wurde in $\alpha\text{-CHC}$ eine Bildungsrate $k_{MI} = 2,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ermittelt. Bei höheren Konzentrationen tritt eine Sättigung des PL-Quenchens auf.
- Die Messergebnisse und ihre Auswertung führten zur Beschreibung eines erweiterten Szenarios bezüglich der Energiespeicherung und Relaxationsdynamik unmittelbar nach Pulsanregung der MALDI-Matrices. Die Konzentration eines Teils der deponierten Energie in die unmittelbare Umgebung der Analyte und bisher nicht diskutierte Möglichkeiten der Ionenbildung sind nach diesem Szenario die wichtigsten Ansätze für weiterführende Arbeiten auf diesem Gebiet.

Die PL der Solarzellenproben wurde spektral mit Hilfe des ps-Systems und angesichts der bekannt ultraschnellen Elektron-Transferzeiten mit dem fs-Lasersystem und dem Up-Conversion-Aufbau bei möglichst hoher Zeitaufösung untersucht. Das besondere Ziel war, den Elektronentransfer vom P3HT zum PCBM durch das Quenchen der P3HT-PL und damit erstmalig die Anwendbarkeit dieser Methode bis in den Zeitbereich von wenigen 100 fs nachzuweisen. Die Anregung erfolgte über Zwei-Photonen-Absorption bei $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$, die Detektion bei $\lambda_d = 650 \text{ nm}$. Zur Auswertung des PL-Abklingens wurden wie bei den MALDI-Proben bekannte Modellvorstellungen zur Exzitonendynamik eingesetzt, die für diese Proben aber um den Prozess des Diffusions-kontrollierten Donor-Akzeptor-Übergangs zu erweitern waren. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

- Es ist möglich, den Elektronentransfer über das Quenchen der PL des Donors P3HT mit einer Transferzeit von 150 fs nachzuweisen.
- Durch Elektronentransfer relaxieren in der untersuchten 1:1-Mischung von P3HT und PCBM ungefähr 50% aller P3HT-Anregungen spontan, d. h. ohne Diffusionsschritte.

Abstract

The analysis of ultrafast photoreactions in MALDI and solar-cell samples by methods of steady-state and time-resolved PL spectroscopy was the objective of this work. Prepared by a spray or drop-cast method, these samples are typically solid samples consisting of a thin ($< 250 \mu\text{m}$), microcrystalline or amorphous layer. For the preparation of MALDI-samples, cinnamic acid derivatives which are frequently used in MALDI mass spectrometry applications as well as 2,5-DHB and 3-HPA were chosen. In some samples, the peptide Angiotensin II was added as a typical analyte material in mass spectrometry. The solar-cell samples consisted of the conjugated polymer P3HT and the fullerene derivative PCBM which was used as an acceptor. Laser pulses of different systems were applied for the PL measurements: For generating ps-pulses a dye laser system with a cavity-dumper and for the production of fs-pulses a Ti:Sapphire laser system was used. Time-resolved PL signals were obtained using either the technique of time-correlated single photon counting or the up-conversion method. The maximum time resolution of these setups was < 50 ps or 150 fs, respectively. For steady-state PL measurements the ps-laser system was applied together with a liquid nitrogen-cooled CCD camera which allows the collection of PL spectra in $200 \mu\text{s}$ time increments. To avoid degradation by atmospheric oxygen during the measurement, the solar-cell samples were mounted into a sealed cell with thin glass windows.

The steady-state PL measurements of MALDI samples were carried out as a function of irradiation time with ps-pulses at about $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm. Because of their different properties, α -CHC and SA were chosen as substances and investigated with and without the addition of Angiotensin II. Using the ps-system at about $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm, also the PL decay curves of typical MALDI matrices (α -CHC, SA, CA, FA, 2,5-DHB and 3-HPA) were obtained. The decay was recorded at different wavelengths within the entire PL spectrum from $\lambda_d = 380$ nm to $\lambda_d = 600$ nm. The PL decay of the cinnamic acid derivatives α -CHC, SA and FA were also measured with ultrahigh time resolution at $\lambda_d = 430$ nm and $\lambda_d = 485$ nm using the fs-system. In these measurements, the photoexcitation proceeded via two-photon absorption at $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm. The numerical analysis of the experimental data were carried out on the basis of phenomenological models considering typical excitation processes like diffusion or annihilation. The fundamental results are:

- Without peptide addition, the spectra and the decay curves of the measured cinnamic acid compounds are dominated by the photoinduced formation of dimers. This photoreaction has long been known for CA to occur in the crystalline state. But the ultrafast production rate k_{MD} and the lifetime τ_D of the photodimers are unknown so far and the results show that they vary depending on the compound or also preparation. The evaluation yielded, for example, a $k_{MD} = 5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ and $\tau_D > 1$ h for α -CHC compared to $k_{MD} = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ and $\tau_D \approx 100 \mu\text{s}$ for larger SA-microcrystals.
- Obviously, ultrafast photoreactions occur also in the matrices 2,5-DHB and

3-HPA. The product was not further identified and might be also the result of a morphological change in the crystalline structure.

- A very efficient PL quenching process of matrix monomers (α -CHC or SA) occurs in the peptide/matrix composites. This PL quenching competes with the PL quenching arising from photodimerization and depends significantly on the amount of added peptides. The photoinduced formation of an isomeric form of the cinnamic acid compounds is considered to cause the quenching, as it takes place in dissolved cinnamic acid molecules or in the chromophore of the photoreceptor protein PYP. At MALDI-typical low peptide concentrations a production rate $k_{MI} = 2.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ was evaluated for α -CHC. A saturation of the PL quenching was observed for higher concentrations.
- The measurement results and their analysis led to the development of an extended scenario regarding energy storage and relaxation dynamics immediately after the laser pulse excitation of the MALDI matrices. According to this scenario, the concentration of deposited energy into the immediate vicinity of the analytes and so far not considered ionization pathways are the most important approaches for further work in this area.

The PL of the solar-cell samples was investigated spectrally using the ps-system and—considering the known ultrafast electron transfer times—temporally with the fs-laser system and the up-conversion setup to achieve the highest possible time resolution. The specific aim was to probe the electron transfer from P3HT to PCBM by the quenching of the P3HT-PL and to demonstrate thus for the first time that this method can be applied down to time scales of a few 100 fs. The excitation occurred via two-photon absorption at $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$ and the emission was detected at $\lambda_d = 650 \text{ nm}$. In order to evaluate the decay data of these samples, known models for the exciton dynamics were used similar to the case of MALDI samples, but they had to be extended by the process of a diffusion-controlled donor-acceptor transfer. The main results are:

- It is possible to probe the electron transfer by the PL quenching of the donor. The transfer time is about 150 fs.
- In the 1:1 blend of P3HT and PCBM, approximately 50% of all P3HT excitations undergo a prompt electron transfer process, i. e. without any diffusion steps.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Vorstellung der Themen dieser Arbeit	5
2.1	Elektronische Anregungen in MALDI-Matrices	5
2.2	Photoreaktivität der Zimtsäureverbindungen in kondensierter Phase	13
2.3	Organische Solarzellen mit konjugierten Polymeren	16
3	Experimentelle und theoretische Methoden	21
3.1	TCSPC-Aufbau für transiente und stationäre PL-Messungen	22
3.2	Aufbau für Up-Conversion-Messungen	25
3.3	Nichtlineare Modellfunktionen der Relaxationsdynamik	35
3.4	Numerische Auswertung der zeitaufgelösten PL-Messungen	38
4	Die Proben	41
4.1	Probensubstanzen	41
4.2	Herstellung und Charakterisierung der Proben	44
5	PL-Signatur der Photodimerisierung in kristalliner Zimtsäure	49
5.1	Einleitung	49
5.2	Messungen und Ergebnisse	49
5.3	Diskussion	52
6	Ultraschnelle Photodimerisierung in α-Cyano-4-hydroxyzimtsäure- und in Sinapinsäure-Kristallen	55
6.1	Einleitung	55
6.2	Messungen und Ergebnisse	55
6.3	Diskussion	63
7	ps-Photolumineszenz anderer fester Matrixproben	71
7.1	Einleitung	71
7.2	Ferulasäure	71
7.3	2,5-Dihydroxybenzoesäure	75
7.4	3-Hydroxypicolinsäure	77

8	Ultraschnelle Photoreaktionen in Mischproben aus Zimtsäureverbindungen und Peptiden	81
8.1	Einleitung	81
8.2	Messungen und Ergebnisse	82
8.3	Diskussion	88
9	Diskussion eines erweiterten MALDI-Szenarios	99
10	Anwendung des UPC-Verfahrens zum Ladungstransfernachweis in Polymer:Fulleren-Kompositen	105
10.1	Einleitung	105
10.2	Messungen und Ergebnisse	105
10.3	Diskussion	109
11	Zusammenfassung und Ausblick	113
11.1	Zusammenfassung	113
11.2	Ausblick	116
	Literaturverzeichnis	119
	Abkürzungen	127
	Erklärung	129
	Danksagung	130
	Lebenslauf	131

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einbettung der Analytmoleküle in den Matrixkristall	6
2.2	Photodimerisierung der kristallinen Zimtsäure	14
3.1	Schematische Darstellung des ps-Lasersystems	22
3.2	Schematische Darstellung der TCSPC-Messanordnung	23
3.3	Apparatefunktion der TCSPC-Messanordnung	25
3.4	Schematische Darstellung des fs-Lasersystems	26
3.5	Schematische Darstellung der Up-Conversion-Messanordnung	28
3.6	Ausbleichtest bei Polymerproben in rotierender Stickstoffküvette	29
3.7	Intensitätsverteilung im Fokus eines Laserstrahls mit Gaußprofil	31
3.8	Apparatefunktion beim UPC-Messanordnung	34
4.1	Strukturformeln der Zimtsäurederivate	41
4.2	Strukturformeln von 2,5-DHB und 3-HPA	43
4.3	Strukturformel von Angiotensin II	43
4.4	Strukturformeln von P3HT und PCBM	44
4.5	Schematische Darstellung des Sprühverfahrens	46
4.6	Probenanregung in der Stickstoff-gefüllten Probenkammer	47
5.1	Lichtmikroskopaufnahme von (bestrahlten) Zimtsäurekristallen	50
5.2	Zeitabhängiges Emissionsspektrum der kristallinen Zimtsäure	51
5.3	ps-Fluoreszenzabklingkurven kristalliner Zimtsäure	51
6.1	PL von α -CHC in Abhängigkeit von Zeit und Wellenlänge	56
6.2	Fluoreszenzspektren von α -CHC- und SA-Kristallen	57
6.3	Kristallfotos und PL-Spektren von Sinapinsäure	59
6.4	Oberflächenplot aus PL-Abklingen von α -CHC bei verschiedenen λ_d	60
6.5	ps-Fluoreszenzabklingkurven von α -CHC- und SA-Kristallen	61
6.6	fs-Fluoreszenzabklingkurven von α -CHC-Kristallen	62
6.7	Termschema der Photodimerisierung	64
7.1	ps-Fluoreszenzabklingkurven kristalliner Ferulasäure	72
7.2	fs-Fluoreszenzabklingkurve von FA, im Vergleich mit α -CHC u. SA	73
7.3	ps-Fluoreszenzabklingkurven kristalliner 2,5-Dihydroxybenzoesäure	76

7.4	ps-Fluoreszenzabklingkurven kristalliner 3-Hydroxypicolinsäure . . .	78
8.1	Licht-/Elektronenmikroskopaufnahmen von SA mit/ohne Peptid . . .	83
8.2	PL-Spektren von α -CHC-Kristallen mit/ohne Peptid	84
8.3	PL-Spektren von SA-Kristallen mit/ohne Peptid	85
8.4	Zeitlicher Verlauf der PL bei 490 nm von SA mit Peptid	87
8.5	PL-Abklingen von α -CHC- und SA-Kristallen mit/ohne Peptid . . .	88
8.6	PL-Abklingen von α -CHC bei verschiedenen Peptid-Anteilen	89
8.7	Termschema der Photodimerisierung und Isomerbildung	90
8.8	Oberflächenplot zur Isolierung des 490-nm-Signals	91
8.9	τ_0/τ über der Peptidkonzentration	95
10.1	Absorptionsspektren von P3HT, PCBM und P3HT:PCBM; PL-Spektrum von P3HT.	106
10.2	PL-Abklingkurve von reinem P3HT	107
10.3	PL-Abklingkurve einer P3HT:PCBM-Mischprobe	108

Kapitel 1

Einleitung

Die in dieser Arbeit vorgestellten physikalischen Experimente und Modellvorstellungen stehen wegen der Probenauswahl einerseits mit der MALDI (Matrix-unterstützte Laserdesorption/-ionisation¹) und andererseits mit der organischen Photovoltaik im direkten Zusammenhang. Das MALDI-Verfahren nutzt sogenannte Matrixsubstanzen und dient der Erzeugung freier Molekülionen. Es hat sich bei der massenspektrometrischen Analyse großer Moleküle z. B. in den Lebenswissenschaften oder auch in der Medizin als außerordentlich wertvoll erwiesen [1, 2]. Die organische Photovoltaik beschäftigt sich mit konjugierten Polymeren, die in Solarzellen mit z. B. Fullerenen vermischt als Elektronen-Donor dazu eingesetzt werden können, aus Licht elektrischen Strom zu erzeugen [3, 4]. Diese Anwendungsgebiete sind auf den ersten Blick sehr unterschiedlich, die Abfolge photoinduzierter Prozesse setzt jedoch bei beiden Anwendungen mit der Anregung von geeigneten Molekülen im Festkörper ein.

Die Eigenschaften dieser Moleküle im maximal nur wenige Nanosekunden existierenden angeregten elektronischen Zustand und dessen Relaxation im Festkörper sind Gegenstand aktueller Forschung und nach wie vor nicht vollständig aufgeklärt. Die Vorgänge unmittelbar nach der Photoanregung haben aber einen entscheidenden Einfluss auf die Effektivität sowohl bei der Photovoltaik als auch bei der MALDI. So haben die photoinduzierten Exzitonen als Anregungen in organischen Solarzellen eine Lebensdauer von nur wenigen 100 ps und relaxieren ohne die gewünschte Ladungstrennung, wenn sich keine Akzeptormoleküle in der Reichweite der mobilen Exzitonen befinden. Im MALDI-Prozess werden durch kurze Laserpulse angeregte Matrixmoleküle erzeugt, die spätestens nach wenigen Nanosekunden in den Grundzustand zurückkehren. In dieser Zeit stattfindende Reaktions- oder Transferschritte können dazu beitragen, dass an manchen Probenorten ausreichend Energie zur Ionisierung oder Dissoziation von Molekülen vorhanden ist. Untersuchungen der frühesten Reaktionsabläufe können daher zu einem besseren Verständnis und zu einer Optimierung der jeweiligen Anwendun-

¹Es wird je nach Wellenlänge der eingesetzten Laserpulse zwischen der UV- und IR-MALDI unterschieden. Diese Arbeit befasst sich nur mit der gängigeren UV-MALDI.

gen beitragen und sind deshalb von weitreichender Bedeutung. Insbesondere bei der Erforschung der MALDI existieren hierzu bislang nur wenige veröffentlichte Studien.

Eine der Herausforderungen bei entsprechenden experimentellen Untersuchungen ist die Schnelligkeit, mit der die Photoreaktionen ablaufen. Deshalb wurden in dieser Arbeit Methoden der Photolumineszenz-Spektroskopie eingesetzt, mit denen dann eine Zeitauflösung bis in den Bereich von 100 Femtosekunden erreicht werden konnte. Gemessen wurden mikrokristalline Proben aus Verbindungen der Zimt- bzw. Salicylsäure, die in den MALDI-Anwendungen als sogenannte Matrices zum Einsatz kommen. Als ein für die organische Photovoltaik interessantes Polymermaterial wurde P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) für die Messungen ausgewählt. Sowohl bei den Zimtsäureverbindungen als auch bei dem Polymer wurde außerdem die Photolumineszenz geeigneter Mischproben studiert, die durch Zugabe einer weiteren Verbindung bei der Präparation der Proben hergestellt wurden. Im Fall der MALDI-Matrices war dabei das Ziel, den Einfluss eingebetteter Biomoleküle auf die Reaktionsdynamik zu untersuchen, und es wurde dafür das Peptid Angiotensin II verwendet. Bei dem Polymer sollte in einer Mischung mit Fullerenen der Ladungstransfer zu diesen Akzeptormolekülen über das Quenchen der Photolumineszenz studiert werden. Allen Substanzen ist gemeinsam, dass sie als organische Materialien nur begrenzt photostabil sind, so dass Messbedingungen zu schaffen waren, die ein ausreichendes Maß sowohl an Photostabilität als auch an Lumineszenz-Intensität gewährleisten.

Die Dynamik der Photoreaktionen in den untersuchten Proben ist wegen der im festen Zustand existierenden Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen weitgehend beeinflusst von der Mobilität, Diffusion oder gegenseitigen Anihilation der Anregungen bzw. Exzitonen. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte deshalb bei allen Proben auf der Basis von Modellvorstellungen, die diese typischen Exzitonprozesse berücksichtigen. Bei den Proben der Zimtsäureverbindungen war außerdem als wichtiger und ultraschneller Relaxationsprozess eine über den angeregten Zustand verlaufende Dimerisierung in die Modellvorstellungen mit aufzunehmen. Diese Verbindungen gelten schon lange als Modellsubstanzen zur Erforschung photochemischer Reaktionen in kristallinen Festkörpern [5].

Inhaltsübersicht

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

- In **Kapitel 2** werden die Themen „elektronische Anregungen in MALDI-Matrices“, „photoreaktive Zimtsäureverbindungen“ und „organische Solarzellen“ vorgestellt, und es wird beschrieben, wie diese mit den in dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen im Zusammenhang stehen.
- In **Kapitel 3** werden die Funktionen und Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Anordnungen erklärt, und es werden die

numerische Auswertungsmethode der transienten PL-Messungen bzw. die theoretischen Modelle zu nicht-monoexponentiellen PL-Relaxationsverläufen erläutert.

- In **Kapitel 4** werden die verwendeten Probensubstanzen aufgezählt, einige ihrer Eigenschaften genannt und deren Präparation für die Messungen beschrieben.
- In **Kapitel 5** werden PL-Untersuchungen an Zimtsäurekristallen vorgestellt, die dafür bekannt sind, dass sie Photodimerisierungen ausführen. Die Ergebnisse liefern eine PL-Signatur der Photodimerisierung in Zimtsäurekristallen.
- In **Kapitel 6** wird von spektral und zeitaufgelösten PL-Messungen an Kristallen der Zimtsäureverbindungen α -CHC und SA berichtet. In der Diskussion wird erläutert, wie die Ergebnisse anhand eines Photodimerisierungsszenarios plausibel werden.
- In **Kapitel 7** werden die Ergebnisse von transienten PL-Experimenten an den etablierten Matrix-Substanzen FA, 2,5-DHB und 3-HPA präsentiert. In den Diskussionen werden zu den jeweiligen Substanzen mögliche Molekülreaktionen vorgeschlagen, die die Beobachtungen erklären können.
- In **Kapitel 8** wird anhand von PL-Messungen vorgestellt, wie durch die Zugabe des Peptids Angiotensin II zu den α -CHC und SA-Substanzen, deren Relaxationsdynamik nach Photoanregung verändert wird. Durch Variation der Peptidkonzentration wird die Relaxationsrate zu einer wahrscheinlich isomeren Form von α -CHC bestimmt.
- In **Kapitel 9** wird ein erweitertes Szenario des MALDI-Prozess diskutiert.
- In **Kapitel 10** wird demonstriert, dass anhand transienter PL-Messungen mit Hilfe der Up-Conversion-Methode Diffusions- und Ladungstransferprozesse in festen Polymer:Fulleren-Gemischen nachgewiesen werden können.
- In **Kapitel 11** werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst, und in einem Ausblick werden Ansätze für weiterführende Arbeiten genannt.

Kapitel 2

Vorstellung der Themen dieser Arbeit

2.1 Elektronische Anregungen in MALDI-Matrices

MALDI-Massenspektrometrie

Die Matrix-unterstützte Laserdesorption/-ionisation (MALDI) ist eine sehr erfolgreiche und inzwischen weitverbreitete Methode, große Moleküle in die Gasphase zu überführen und zu ionisieren [1, 2, 6]. Hierzu werden die zu untersuchenden Moleküle in Kristalle aus geeigneten Matrixmolekülen eingebettet, so dass die MALDI im Allgemeinen von einer festen Probe aus erfolgt (siehe Abbildung 2.1). Bei Fokussierung eines Laserpulses auf diese Probe wird das Licht von der Matrix absorbiert, und es startet der MALDI-Prozess, aus dem am Ende die freigesetzten und ionisierten großen Moleküle hervorgehen. Die genauen Abläufe während des MALDI-Prozesses sind noch nicht vollständig verstanden und deshalb nach wie vor Gegenstand der Forschung.

Die MALDI findet ihre Anwendung hauptsächlich in der Massenspektrometrie, die zur Massenseparation der abgelösten molekularen Spezies durch elektromagnetische Felder intakte und ionisierte Analytteilchen benötigt. Obwohl in der Vergangenheit verschiedene Methoden zur Erzeugung vereinzelter Molekülionen entwickelt wurden, existierte bis zum Ende der Achtziger Jahre kein Verfahren, Molekülionen mit Massen deutlich über 10 000 u intakt zu produzieren, da diese bei der Ionisierung durch Fragmentierung zerstört wurden, was insbesondere die massenspektrometrische Untersuchung der großen Zahl an biologischen Makromolekülen sehr stark einschränkte. Mit der Entwicklung der MALDI und der sogenannten Elektrospray-Ionisation (ESI, [7]) wurde vor zwanzig Jahren ein Durchbruch erzielt, der ein Überschreiten dieser bisherigen Massen-Obergrenze

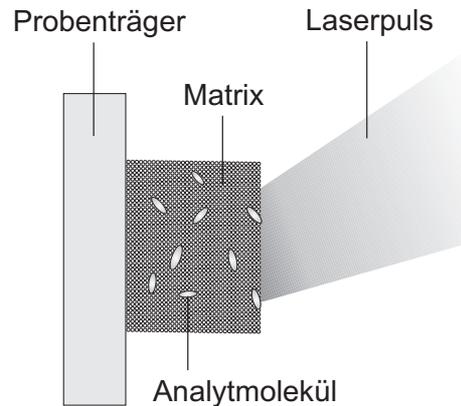


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der MALDI-Proben mit Einbettung von Analytmolekülen in den Matrixkristall. Bei Fokussierung eines Laserpulses auf die Probe wird das Licht von der Matrix absorbiert, und es startet der MALDI-Prozess, aus dem am Ende die freigesetzten und ionisierten Analytmoleküle hervorgehen.

ermöglichte und diese auf die Größenordnung von 10^6 u erhöhte.¹

Die MALDI-Massenspektrometrie (MALDI-MS) fand nach ihrer Entdeckung 1988 sehr schnell eine Vielzahl an Anwendungen, insbesondere in der Medizin, Polymerforschung und Bioanalytik. In den *Life Sciences* zählt zur Zeit die Entschlüsselung des Aufbaus und der Funktionen von Proteinen und Proteinkomplexen zu den wichtigsten Forschungsfeldern, die oft unter dem Begriff *Proteomics* zusammengefasst wird. Es werden viele und wichtige Erkenntnisse über Körperfunktionen sowie zur Entstehung und Bekämpfung von Krankheiten erwartet. Die MALDI-MS bietet die Möglichkeit, mit einer hohen Probendurchsatzrate Aminosäuresequenzen zu entschlüsseln, und spielt deshalb bei der Charakterisierung von Proteinen eine zentrale Rolle.

Für eine MALDI-MS-Analyse wird die zu untersuchende Probe auf einen Metallträger aufgebracht, der in der Regel in eine Hochvakuumkammer eingeschleust wird. Das Licht eines Puls lasers wird auf die Probe fokussiert. In der IR-MALDI liegt die Wellenlänge des Lichtes bei etwa $3\ \mu\text{m}$. Verbreiteter ist jedoch die UV-MALDI, bei der oft ein Stickstofflaser eingesetzt wird, der Pulse mit einer Wellenlänge von $337\ \text{nm}$ ($3,7\ \text{eV}$) und einer Breite von etwa $5\ \text{ns}$ emittiert. Die Matrix absorbiert das Laserlicht, woraufhin der MALDI-Prozess startet. Die obersten Schichten der Probe lösen sich in einer Art Explosion ab, und es entsteht eine Wolke (*plume*), die aus den Matrix- und den mitgerissenen Analytmolekülen bzw. -ionen besteht und sich mit mehreren $100\ \text{m/s}$ ausbreitet. Hierdurch werden die Analyt-Moleküle praktisch zur gleichen Zeit und am gleichen Ort in die Gasphase überführt und ionisiert.

¹Etwa zu dieser Zeit konnten auch mit der Plasma-Desorptions-Massenspektrometrie (PDMS, [8]) Molekülonen mit Massen bis zu $35\ \text{kDa}$ erzeugt und nachgewiesen werden, jedoch mit im Vergleich zu MALDI und ESI geringerer Signalqualität in den Massenspektren.

Zur Massenseparation wird in der MALDI-Massenspektrometrie meist die Flugzeit-Methode (*time-of-flight*, TOF) eingesetzt, die die Eigenschaft nutzt, dass sich Teilchen mit gleicher kinetischer Energie aber unterschiedlichen Massen verschieden schnell fortbewegen. An den Probenträger wird dazu eine Hochspannung in der Größenordnung von 10^4 V angelegt, so dass sich ein starkes elektrisches Feld zwischen der Probe und einer wenige Millimeter entfernten Elektrode aufbaut. Im Feld der Beschleunigungsstrecke erhalten alle Ionen mit der gleichen Ladung die gleiche kinetische Energie bei unterschiedlichen Endgeschwindigkeiten. Nach der im Vergleich kurzen Beschleunigung (innerhalb weniger μs) passieren die geladenen Teilchen die Elektrode und erreichen so eine feldfreie Driftstrecke, in der sich die Driftteilchen weiter nach ihrer Masse räumlich voneinander separieren. Am Ende der Driftstrecke befindet sich ein Detektor zum Beispiel aus Multichannelplates, der die Rate der eintreffenden Teilchen registriert.

Präparation und Eigenschaften der MALDI-Matrixproben

Zur Probenpräparation werden die Matrix- und Analytmoleküle gemeinsam in eine Lösung gebracht. Typische Matrix-zu-Analyt-Moleküلزahlverhältnisse in den Lösungen reichen von 10^2 bei kleinen Analyten bis zu 10^5 bei großen. Bei der einfachsten und häufig angewandten Dried-Droplet-Methode wird dann ein kleiner Tropfen der Lösung auf einen Träger gegeben. Wenn nach kurzer Zeit das Lösungsmittel verdunstet ist, können die gebildeten Kristalle vermessen werden. Hierbei zeigt sich, dass die Dried-Droplet-Proben an verschiedenen Stellen sehr unterschiedliche Ionenausbeuten zeigen können. Oft werden sogenannte *sweet spots* beobachtet, an denen deutlich bessere Spektren aufgenommen werden als in der Umgebung.

Der entscheidende Unterschied der MALDI zu bereits vorher eingesetzten Laserverfahren ist, dass die Lichtenergie nicht direkt in die zu untersuchenden Moleküle eingebracht wird, was bei größeren Molekülen meistens zur Fragmentierung führt. Stattdessen wird das Laserlicht hauptsächlich von den Matrixmolekülen absorbiert, in dem kristallinen Gefüge der Probe die Analytmoleküle umgeben. Dies führt zu einer „schonenden“ Desorption (*soft desorption*), bei der auch große Moleküle nicht zerstört werden. K. Tanakas Gruppe verwendete zur ersten Erprobung dieser „sanften“ Methode ein Metallpulver-Glycerin-Gemisch als Matrix [9]. M. Karas und F. Hillenkamp setzten dagegen fast zeitgleich mit Nicotinsäure eine aromatische Kohlenwasserstoff-Verbindung als Matrix ein [6] und gelten deswegen bei vielen als die Begründer der heute etablierten MALDI. Im Kapitel 4 werden in der UV-MALDI gängige Matrixsubstanzen vorgestellt. Sie bestehen im Wesentlichen aus einem Benzolring, an dem einige funktionelle Gruppen wie Carboxyl- und Methoxygruppen angelagert sind und zeigen Absorptionsmaxima im Nahen-UV-Bereich.

Neben der Lichtabsorption hat an eine MALDI-Matrix noch weitere Funktionen zu erfüllen. Sie muss ein der zu analysierenden Probe ähnliches Lösungs-

verhalten besitzen, damit es bei der Kristallisation nicht zu einer Entmischung kommt. Sie sollte möglichst keine chemischen Reaktionen auslösen, die die Analytmoleküle verändern. Sie muss außerdem ihren Beitrag dazu leisten, dass der Analyt zunächst im Kristall möglichst vereinzelt vorliegt und im MALDI-Prozess in eine ionisierte Form überführt wird. Häufig handelt es sich bei den detektierten Ionen um solche, bei denen ein Elektron abgezogen wurde (Radikalion), oder um protonierte Analytmoleküle. Anstelle eines Protons lagern sich bei Zuckerverbindungen aber auch bei weniger reinen Proben Alkalimetalle (Na^+ , K^+) an.

Beim Vergleich von Massenspektren, die mit unterschiedlichen Einstrahlungsbedingungen der Laserpulse erzeugt wurden, zeigte sich, dass nicht ähnliche Laserintensitäten sondern ähnlich hohe Fluenz-Werte (Energie pro Puls und Fläche) zu ähnlichen Spektren führen. Die Fluenz liegt bei MALDI-Anwendungen typischerweise im Bereich von 30 bis 600 J/m^2 [2]. Die Detektion von Ionen setzt bei allmählicher Erhöhung der Fluenz ab einem gewissen Wert nahezu schlagartig ein, der als Schwellfluenz (*threshold fluence*) bezeichnet wird. Über der Schwellfluenz wächst die Ionenausbeute deutlich überproportional. Das abgelöste Material breitet sich als Wolke (*plume*) aus. Parallel zur Flächennormalen des Substrats liegt die Geschwindigkeit der Teilchen bei 500–1 000 m/s (0,5–1 $\mu\text{m}/\text{ns}$). Messungen zeigen, dass sich die Matrixmoleküle auch als Cluster vom Kristall lösen. Das Verhältnis von Matrixionen zu neutralen Matrixmolekülen, die durch ein Laserpuls von den Probenkristallen abgelöst werden, liegt bei 10^{-4} – 10^{-3} [1].

Modelle zur Beschreibung der MALDI

Trotz zunehmender Anwendung des MALDI-Effekts und wachsender Fülle an empirischem Wissen ist das Verständnis des MALDI-Prozesses nach wie vor unvollständig, so dass es keine umfassende Beschreibung gibt. Zahlreiche Modelle wurden diskutiert, insbesondere die Erzeugung der Molekülionen betreffend. Die diskutierten Beschreibungen beziehen sich oft entweder nur auf den Desorptions- oder den Ionisationsmechanismus. Die Komplexität und Vielzahl an Reaktionen – teilweise weit entfernt vom Gleichgewichtszustand – bieten nur wenig Möglichkeiten für analytische Ansätze. Numerische Modellierungsrechnungen sind daher ein wichtiges Werkzeug zur Überprüfung der Gültigkeit von Theorien. Die möglichen Reaktionsabläufe in der UV-MALDI gehen von elektronisch angeregten Matrixmolekülen aus. Bei den aromatischen Matrixsubstanzen handelt es sich um Anregungen des π -Elektronensystems. Die in dieser Arbeit im Zentrum stehenden Relaxationsmechanismen nach Photoanregung der Matrix werden in den Modellierungsrechnungen aber nicht berücksichtigt. Die Prozesse setzen in den Simulationen meist mit einer Änderung der „Teilchenabmessungen“ ein.

Desorptionsmodelle Die Energie der Matrixanregung wird beim Ablösen von Oberflächenmaterial in Dissoziations- und Bewegungsenergie umgewandelt. Ein gutes Desorptionsmodell sollte daher möglichst die Menge des abgelösten Mate-

rials, die Ausbreitungsrichtung und -geschwindigkeit der Desorptionswolke sowie die Größenverteilung der Molekülcluster vorhersagen können. Diese Eigenschaften sollten von der Probenbeschaffenheit und den Einstrahlungsbedingungen, etwa von der Fluenz, abhängen. Grob lassen sich die Vorstellungen zur Desorption in Phasenübergangs-Modelle und „mechanische“ Modelle einteilen.

Die Phasenübergangs-Modelle versuchen, die Materialablösung vom Matrixkristall mit einer gleichmäßigen Temperaturverteilung in der bestrahlten Region zu beschreiben, die zu Sublimations- oder Schmelzreaktionen führt. Diese Betrachtungsweise erlaubt Berechnungen mit „hydrodynamischen“ Gleichungen, bei denen dem angeregten Material Drücke und Temperaturen zugeschrieben werden wie beispielsweise in [2]. Es muss hierbei jedoch von vergleichsweise hohen Temperaturen ausgegangen werden, und es stellt sich die Frage, warum die Anregungsenergie überwiegend translatorisch bleibt und nicht die inneren Freiheitsgrade des Analyten (und der Matrix) erreicht, was unter anderem zu der Entwicklung des *homogeneous bottleneck*-Modells führte, wonach unter bestimmten Bedingungen die Anregungsrate der inneren Freiheitsgrade klein bleibt [10]. Oberflächentemperaturen an MALDI-Proben von bis zu ≈ 1000 K bei Laserpulsbestrahlung konnten experimentell nachgewiesen werden [11]. Auf mögliche Schmelzprozesse weisen zum Beispiel Mikroskopaufnahmen von bestrahlten Kristallen hin [12].

„Mechanische“ Desorptionsmodelle sind nicht auf hohe Temperaturen angewiesen. Der Ablösungsprozess erfolgt mit Druckwellenimpulsen, die fern des thermischen Gleichgewichts entstehen, wenn wie beim *breathing sphere*-Modell durch die Photoanregung der Matrix die mittlere Größe der Moleküle schlagartig zunimmt. In molekulardynamischen Simulationsrechnungen kann die Entstehung dieser Druckwelle, die in den Festkörper hineinläuft, verfolgt werden [13]. An der Oberfläche wird Matrixsubstanz vom Festkörper fortbeschleunigt. Diese Modellierungsrechnungen können einige typische MALDI-Phänomene beschreiben, wie etwa das Auftreten einer Schwellfluenz für die Bildung von Clustern, welches wiederum die Ursache für die Beobachtung einer Schwellfluenz bei der Ionendetektion sein könnte [14].

Bei der Diskussion der Laserpulsdauer t_P und des Vergleichs mit dem Übergang der Anregungs- in Spannungs- und Bewegungsenergie können grob zwei Zeitregime betrachtet werden [15]. Die Dauer der ersten Phase wird durch die Zeit τ_s bestimmt, die eine Druckwelle benötigt, um durch das bestrahlte Probenvolumen durchzulaufen. Ein Richtwert für diese Zeit kann mit $\tau_s \sim L_P/C_S$ abgeschätzt werden, wobei L_P die Eindringtiefe und C_S die Schallgeschwindigkeit ist. So ergibt sich mit $L_P = 40$ nm und $C_S = 2000$ m/s = $2 \mu\text{m}/\text{ns}$ der Wert $\tau_s = 20$ ps. Gilt für die Laserpulsdauer $t_P \leq \tau_s$ liegt die Bedingung des sogenannten Stress-Confinements vor. Dies ist jedoch nicht in der üblichen MALDI-Anwendung mit $t_P \approx 4$ ns der Fall. Das zweite Zeitregime ist durch die Dauer τ_{th} bis zum Erreichen eines thermischen Gleichgewichts im bestrahlten Kristallvolumen bestimmt. Eine zeitliche Abschätzung kann mit der Gleichung $\tau_{th} \sim L_P^2/D_T$ erfolgen, wobei D_T die Diffusionskonstante ist. Bei $t_P < \tau_{th}$ liegt die Situation des

Thermal-Confinements vor. Diese Bedingung ist in der Standard-MALDI erfüllt. In [16] wird τ_{th} auf 10 ns abgeschätzt. Der Ablöseprozess der Teilchen vom Kristall beginnt also, bevor das thermische Gleichgewicht im bestrahlten Probenbereich erreicht wird, also spätestens nach etwa 10 ns.

Elektronische Anregungs- und Ionisationsmodelle Eine wichtiges Resultat des MALDI-Effektes ist die Ionisation von Analytmolekülen (A). Nach gängigen Vorstellungen ist sie das Ergebnis von Reaktionen mit Ionen der Matrix (M), z. B. über einen Elektronen- ($M^+ + A \rightarrow M + A^+$) oder einen Protonentransfer ($[M+H]^+ + A \rightarrow M + [A+H]^+$). Von Erwägungen abgesehen, dass Analytione schon vor der Laserbestrahlung im Festkörper als *preformed ions* vorliegen können (siehe [1, 17]), wird die Bildung der Analytionen als ein Ablauf angesehen, der in dem schon abgelösten Matrixmaterial stattfindet.

Es hat sich die Vorstellung von einem zweistufigen Ablauf (*two-step model*) in der Ionenbildung durchgesetzt [1]. Der erste Schritt deckt die Ionenerzeugung oder -separation im Matrixkristall ab. Im zweiten Schritt finden sekundäre Reaktionen in der Desorptionwolke statt, die schließlich die Molekülionen hervorbringen, die später detektiert werden. Die Prozesse zur Analytionenbildung werden in einem unter anderem von R. Knochenmuss verbreiteten Bild den *secondary reactions* zugeordnet [1]. Voraussetzung für die Analytionen-Erzeugung während der *secondary ion formation* ist die *primary ion formation*, womit insbesondere die Bildung der Matrixionen gemeint ist, deren Beschreibung möglicherweise die größere Herausforderung ist. Der erste MALDI-Schritt deckt mit wenigen ns einen wesentlich kürzeren Zeitbereich ab als der zweite Schritt, der innerhalb von μs stattfindet. Der letztere setzt vereinfacht gesehen etwas verzögert ein, wenn sich eine nennenswerte Anzahl an primären Ionen gebildet hat. Es wird vermutet, dass der zweite Schritt in der IR- und UV-MALDI analog ablaufen könnte, denn bei der Verwendung gleicher Matrices zeigen die Spektren der beiden Methoden auffällige Ähnlichkeiten. Die Reaktionen im ersten Schritt gelten als nicht vollständig verstanden und sind umstritten. Dies liegt unter anderem an den bislang nur wenigen Daten, die für diesen Zeitbereich vorliegen, in dem sich die Matrixmoleküle im photoangeregten Zustand befinden bzw. relaxieren.

In den letzten Jahren konzentrierte sich die Diskussion zur Erzeugung der primären Ionen in der UV-MALDI auf zwei Ansätze: das *photoexcitation/pooling*-Modell und das Cluster-Modell.² Im Folgenden werden zunächst theoretische Vorstellungen beschrieben, die zu dem *photoexcitation/pooling*-Modell führen, das insbesondere von R. Knochenmuss vertreten wird.

²Als weniger aussichtsreich für eine Beschreibung der wesentlichen Schritte der Primärionenbildung gelten bisher Modelle wie der *excited state proton transfer*, bei dem die Abgabe eines Protons ohne Bildung eines Matrixradikals als Zwischenschritt angenommen wird, oder das *polar fluid*-Modell, das von einer flüssigen Phase während der Desorption ausgeht, deren polare Eigenschaften die Dissoziation von Ionen unterstützen.

Die Energie eines Laserphotons reicht nicht für eine direkte Ionisation eines Matrixmoleküls aus. Die Ionisierungsenergie von Matrixmolekülen in der Gasphase liegt bei mehr als dem Doppelten der Energie der Stickstofflaser-Photonen von etwa 3,7 eV [1]. Die Ionisierungsenergien von α -CHC und SA betragen beispielsweise 8,5 und 8,7 eV [1]. Über eine Reduzierung der Ionisierungsenergien in kondensierter Phase, die zum Beispiel die zur Ionisierung notwendige Energie unter den Betrag von zwei Anregungsphotonen senken könnte, ist bislang nur wenig bekannt. Untersuchungen an Clustern der Matrix 2,5-DHB ergaben nur unwesentliche Absenkungen der Ionisierungsenergie um einige 0,1 eV [18]. Wechselwirkungen zwischen Analyt- und Matrixmolekülen könnten im Prinzip die Ionisierungsenergie deutlich senken. Dieser Effekt kann jedoch nicht das Auftreten der großen Zahl von Matrixionen bei geringen Analytkonzentrationen erklären.

Es werden daher Modelle erwogen, in denen die Energie mehrerer Photonen zu Ionisation beitragen wie zum Beispiel Anregungen, bei denen ein bereits elektronisch angeregtes Molekül ein weiteres Photon absorbiert. In diesem Fall der resonanten Zwei-Photonen-Absorption wird deutlich, dass die Lebensdauer der Photoanregungen eine entscheidende Rolle in der MALDI spielen könnte, wobei hier eine langsame Relaxation einen begünstigenden Effekt hätte. Eine direkte Absorption über Zwei- und gar Drei-Photonen-Anregungen ist dagegen unwahrscheinlich, da sie erst bei extrem hohen Lichtintensitäten, die bei üblichen MALDI-Anwendungen nicht auftreten, in nennenswerter Häufigkeit stattfinden.

Ein weiterer Prozess, der vorgeschlagen wird, ist das sogenannte *energy pooling* bei Matrixanregungen durch Singulett-Singulett-Annihilationen. In diesem Modell kann ein elektronisch angeregtes Molekül auf Kosten eines benachbarten und ebenfalls angeregten Moleküls in einen höheren angeregten Zustand S_n wechseln. Das zweite relaxiert in den Grundzustand S_0 . Ergebnisse von H.-C. Lüdemann *et al.* fügen sich in dieses Bild. Deren Untersuchungen zur 2,5-DHB-Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Laserfluenz lassen sich mit dem Singulett-Singulett-Annihilations-Modell besser beschreiben, als mit resonanter Zwei-Photonen-Absorption [19]. In einer Erweiterung des Pooling-Modells wird angenommen, dass mit der Anregung in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 mobile Exzitonen gebildet werden, die sich im Kristall von einem Matrixmolekül zum nächsten bewegen können [20]. Verringert sich die Distanz zweier Exzitonen unter einen kritischen Wert, wird der Annihilationsprozess ausgelöst. Für 2,5-DHB wurde eine mittlere Aufenthaltszeit eines Exzitons an einem Molekül von 50 ps ermittelt [20]. Dieser diffusionsbestimmte Annihilations-Prozess kann durch Analyse des Verlaufs der PL-Abklingkurven erkannt werden (siehe Abschnitt 3.3). Mit einem einzelnen Singulett-Singulett-Annihilationschritt kann die Ionisierungsenergie von Matrixionen in Gasphase jedoch nicht aufgebracht werden. Dies wäre erst über einen weiteren Pooling-Schritt unter Beteiligung eines S_1 - und eines S_n -Zustandes möglich: $S_1 + S_n \rightarrow S_0 + \text{Ion}$. Die Mobilität von Anregungen kann durch spektroskopische Untersuchungen der Matrices nachgewiesen werden, in denen sogenannte „Energiefallen“ (*traps*) eingeschlos-

sen sind [20]. Diese entstehen durch Beigabe von geeigneten Molekülen mit im Vergleich zu der Matrix niedrigerer Anregungsenergie, die nach dem Einfang eines Exzitons dieses nicht wieder an ihre Umgebung abgeben können. Auch im Pooling-Modell spielt die Lebensdauer der elektronischen Matrixanregung eine entscheidende Rolle für die Reichweite und damit Effizienz des Prozesses.

Ein von den oben dargestellten Ideen deutlich abweichender Ansatz ist der des Cluster-Modells, das insbesondere von M. Karas und seinen Mitarbeitern vertreten wird und auch schon zur Beschreibung der Plasmadesorption diskutiert wurde [17, 21]. Die Bildung der primären Ionen geschieht in diesem Bild durch Freisetzung vorgeformter Ionen (*preformed ions*) aus dem desorbierten Probenmaterial, die als Ladungsverlagerungen schon bei der Kristallisation des Festkörpers entstehen können, so dass Matrix- und Analytmoleküle zum Beispiel (mehrfach) protoniert im Festkörper vorliegen. Diese Ionen haben sich bereits in der Lösung gebildet und bleiben bei der Kristallisation erhalten. Die später registrierten Ionen stammen in dieser Beschreibung überwiegend aus Clustern, also Molekülen, die als Aggregate vom Festkörper abgelöst werden. Innerhalb der Cluster geschehen Ladungstransfer-Reaktionen an den vorgeformten Ionen, bei denen es dann zu einer großen Zahl an Ladungs-Neutralisationen kommt, insbesondere bei mehrfach geladenen Ionen. Schließlich werden durch Verdampfen der neutralen Moleküle die verbleibenden Ionen aus dem Cluster freigesetzt. Die Erzeugung von primären Ionen durch Photoanregung gilt bei Vertretern des Cluster-Modells als zu unwahrscheinlich, um nennenswert zur resultierenden Ionenausbeute beitragen zu können.

Untersuchung der Matrixanregungen mit hoher Zeitauflösung

Die oben vorgestellten MALDI-Modelle zeigen, dass insbesondere die Beschreibung der frühesten Abläufe im MALDI-Prozess umstritten ist. Es liegt daher nahe, über diesen Zeitbereich durch Experimente mit möglichst hoher Zeitauflösung mehr Information zu gewinnen. Bislang wurden nur wenige Untersuchungen mit einer Auflösung bis in den Subnanosekunden-Bereich durchgeführt bzw. veröffentlicht.

In einem dieser Experimente wurden zwei zeitlich verzögerte 30-ps-Doppelpulse zur MALDI eingesetzt [22]. Beide Pulse allein hatten jeweils eine Fluenz, die unter der Matrixionen-Nachweisschwelle lag. Zusammen erzielten sie Matrixionen-Ausbeuten, die vom zeitlichen Pulsabstand abhingen und nicht nur ein Maximum bei gleichzeitigem Auftreffen auf die Probe hatten, sondern auch ein Nebenmaximum bei einer Verzögerung des zweiten Pulses von etwa 2 ns. Hieraus wurde geschlossen, dass für die Ionisation eines Matrixmoleküls offenbar mindestens zwei Photonen benötigt werden und ein vergleichsweise langer Zwischenschritt im Prozess existieren muss. Das zweite Maximum konnte später in Modellrechnungen verifiziert werden, die unter anderem auch auf Pooling-Reaktionen basierten [23]. In einem ähnlichen Doppelpuls-Versuch konnte gezeigt

werden, dass für bestimmte Matrices das Nebenmaximum bei Verzögerungszeiten von wenigen ns auch in der Analytionen-Ausbeute erkennbar ist [24].

Als direkte zeitaufgelöste Messungen der Photolumineszenz von Matrixsubstanzen sind die Arbeiten von H. Ehring und B. U. R. Sundqvist bzw. H.-C. Lüdemann *et al.* anzuführen [19, 25].³ Das PL-Abklingen wurde jedoch nur als monoexponentieller Zerfall ohne spektrale Auflösung angegeben. Eine Untersuchung der möglichen Auswirkungen eingebetteter Analytmoleküle auf das Relaxationsverhalten angeregter Matrices durch direkte Messung des PL-Abklingens ist nicht bekannt.

Zielsetzung der eigenen Untersuchungen

In dieser Arbeit soll das Relaxationsverhalten von Matrixsubstanzen nach Photoanregung mit spektraler und möglichst hoher zeitlicher Auflösung durch Messung der Photolumineszenz untersucht werden. Auf diese Weise soll versucht werden, die an der Photoanregung beteiligten Modifikationen und Zustände der Moleküle zu unterscheiden bzw. zu identifizieren und deren Relaxationsmechanismen genauer zu bestimmen. Dabei soll nicht nur an reinen Matrixproben, sondern auch an solchen mit eingebetteten Analytmolekülen gemessen werden, um auf diese Weise den Einfluss des Analyten auf das Relaxationsverhalten der Matrix und so frühe photoinduzierte Matrix-Analyt-Interaktionen identifizieren zu können.

2.2 Photoreaktivität der Zimtsäureverbindungen in kondensierter Phase

Bereits in den sechziger Jahren, als G. M. J. Schmidt und seine Mitarbeiter die Photodimerisierung in Kristallen der Zimtsäure (CA) und einer Reihe ihrer Derivate untersuchten und die sogenannten topochemischen Postulate⁴ aufstellten, galt das Vermögen der Zimtsäure, im Festkörper Dimere zu bilden, als schon lange bekannt [5]. Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht vollziehen viele dieser Zimtsäureverbindungen eine konfigurale Transformation im Kristallgitter, entweder infolge einer Photodimerisierung oder einer Photopolymerisation [28, 29, 27]. Diese photoinduzierten Phasenumwandlungen im Festkörper werden durch die lineare, parallel gestapelte Anordnung der Moleküle im Kristallgitter ermöglicht.

³H.-C. Lüdemann *et al.* gelang es, mit der an der Matrix 2,5-DHB gemessenen PL-Lebensdauer ein PL-Zerfallsmodell aufzustellen, das bei Berücksichtigung von Singulett-Singulett-Anihilationen im photoangeregten Matrixmaterial den Verlauf der PL-Intensität von 2,5-DHB in Abhängigkeit von der Laserfluenz erklären kann [19].

⁴Nach den topochemischen Postulaten von G. M. J. Schmidt kann eine Photodimerisierung im Kristall durch Cycloaddition zweier Kohlenstoff-Doppelbindungen nur dann stattfinden, wenn i) die Doppelbindungen parallel ausgerichtet sind und ii) für ihren Abstand $< 4,2 \text{ \AA}$ gilt [26, 27].

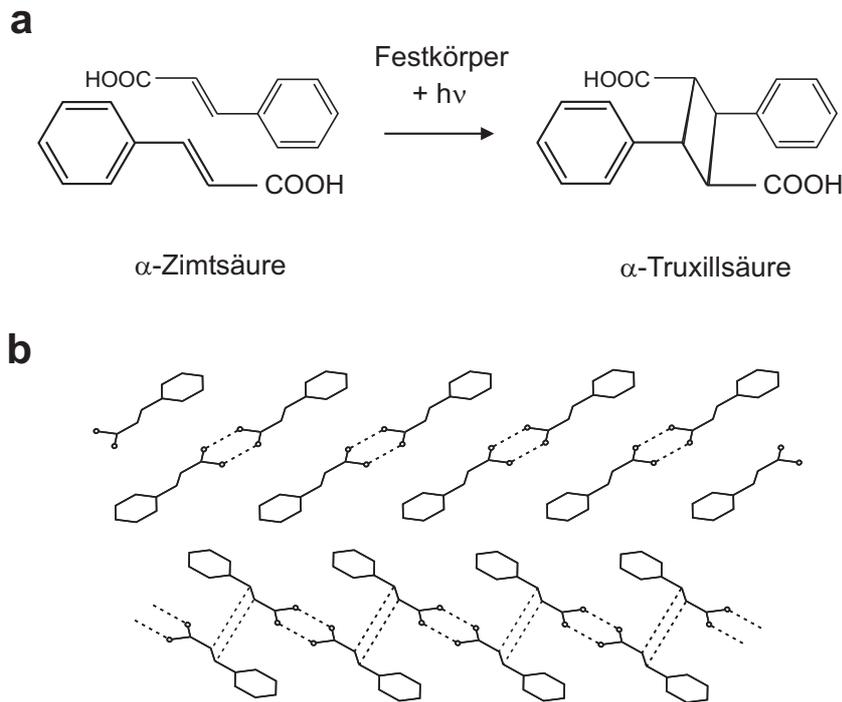


Abbildung 2.2: (a) Schematische Darstellung der Photodimerisierung in Kristallen von Zimtsäuremolekülen durch eine photoinduzierte Cycloaddition benachbarter Kohlenstoff-Doppelbindungen. (b) Schematische Darstellung der stapelartigen Molekülanordnung im Zimtsäurekristall.

Unter üblichen Bedingungen kristallisiert Zimtsäure in der α -Form (siehe Abbildung 2.2(a), links) [5]. Die photoinduzierte Dimerisierung findet über eine Cycloaddition zweier im Kristall benachbarter Kohlenstoff-Doppelbindungen zwischen dem Phenylring und der Carboxylgruppe statt und erzeugt so eine α -Truxillsäure (Abbildung 2.2(a), rechts). Experimente beispielsweise von V. Enkelmann [30] oder von T. Frišćić und L. R. MacGillivray [27] demonstrierten durch eine begleitende Untersuchung der Kristallstruktur, dass CA-Einkristalle durch Bestrahlung bruchlos zu solchen umgewandelt werden konnten, die vollständig aus Photodimeren bestehen.

Die Zimtsäure und ihre Derivate wurden zu wichtigen Modellsystemen für photochemische Reaktionen im Festkörper, und der photoinduzierte Transformationsprozess im Kristall wurde in der Zeit nach Schmidts Studien mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht. Hierzu gehören beispielsweise die UV-Absorptions- [31], Infrarot- [32, 33] und Ramanspektroskopie [34]. V. Enkelmann *et al.* gewannen durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Technik kristallographische Daten von zu verschiedenen Anteilen dimerisierten CA-Kristallen, so dass sie die Verlagerung einzelner beteiligter Atome im stapelartigen Kristallgefüge (siehe Abbildung 2.2(b)) nachvollziehen konnten [35]. G. Kaupp konnte

mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie photoinduzierte Verlagerungen an der Oberfläche von CA-Kristallen feststellen und machte allerdings Beobachtungen, die mit den topochemischen Prinzipien nicht erklärbar waren [36]. Eine Analyse der Festkörper-Photodimerisierungsdynamik von Zimtsäurederivaten wurde mit einer ps-zeitaufgelösten Röntgenbeugungs-Studie angestrebt [37]. Bislang konnten diese Experimente jedoch keine eindeutige Signatur der Photodimerisierungsdynamik aufdecken.

Zimtsäurederivate in Lösung wurden mit Hilfe der Breitband-Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie von J. L. P. Lustres *et al.* untersucht [38]. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Anregung mit UV-Licht eine ultraschnelle Photoisomerisation auslöst, die auf der Zeitskala von wenigen Pikosekunden auftritt, worauf sich nachfolgend eine Schwingungsrelaxation in den Grundzustand anschließt. Da bei diesen Proben kein kristallines Gefüge vorliegt, stand der Photodimerisierungskanal in diesen Experimenten nicht zur Verfügung. Auch in kondensierter Umgebung kann in Zimtsäureverbindungen eine Photoisomerisierung auftreten (siehe beispielsweise [29, 39]). Eine besondere Bedeutung hat dies in Photorezeptor-Proteinen wie dem PYP (*photoactive yellow protein*), in dessen Struktur die 4-Hydroxymimtsäure (*p-coumaric acid*) über eine Isomerisierungsreaktion nach Lichtabsorption den Photozyklus auslöst [40, 41, 42].

Zielsetzung der eigenen Untersuchungen

Über die Dynamik der Photodimerisierung in Zimtsäureverbindungen ist zur Zeit wenig bekannt. Insbesondere existieren bislang offenbar keine Veröffentlichungen über zeitaufgelöste Untersuchungen der Photolumineszenz im Verlauf der Photodimerisierung in Kristallen dieser Substanzen. Diese Arbeit soll dazu beitragen, die mikroskopische Dynamik der Photodimerisierung in festen Zimtsäureverbindungen aufzuklären, indem mit Hilfe spektraler und zeitlich hoher Auflösung die Photolumineszenz kristalliner Zimtsäureverbindungen im Verlauf der Dimerisierung studiert wird. Anhand der PL-Signale sollen die beteiligten molekularen Modifikationen identifiziert und eine Signatur der Photodimerisierungsdynamik aufgezeichnet werden. Nicht nur aus der Perspektive der Grundlagenwissenschaft sind Zimtsäurederivate und ihre Photoreaktionen interessant. Sie finden vielfältige Anwendung als UV-Absorber in Sonnencremes [43] oder Flüssigkristalldisplays [44]. Darüberhinaus erfüllen diese Verbindungen wichtige Aufgaben in Pflanzen wegen ihrer antioxidanten [45] oder antibakteriellen Wirkung [46]. Derivate wie α -CHC, die Ferula- oder Sinapinsäure stellen darüberhinaus wichtige und gut etablierte Matrixsubstanzen für MALDI-Anwendungen in der Massenspektrometrie großer Moleküle dar (siehe Abschnitte 2.1 und 4).

2.3 Organische Solarzellen mit konjugierten Polymeren

Organische Solarzellen gelten als potentielle Alternative zu den heute kommerziell erhältlichen Photovoltaiksystemen, die meist auf dem anorganischen Halbleitermaterial Silizium beruhen. Solarzellen auf Silizium-Basis besitzen bei der Strahlungsumwandlung einen vergleichsweise hohen Wirkungsgrad von bis zu über 20 Prozent und eine gute Haltbarkeit. Deren Produktion erfordert jedoch einen hohen Fertigungs- und Materialaufwand, verursacht hohe Kosten und benötigt relativ viel Energie. Für die Herstellung organischer Halbleiter, die beispielsweise aus Polymer-Materialien bestehen, werden dagegen ein niedrigerer Energieaufwand, ein geringerer Materialverbrauch und geringere Kosten erwartet. Organische Halbleiter bieten außerdem die Aussicht auf neue Einsatzmöglichkeiten von Solarzellen, da sie so gefertigt werden können, dass sie eine hohe mechanische Flexibilität und optische Transparenz aufweisen.

Auf dem Weg zur industriellen Fertigung und kommerziellen Anwendung organischer Solarzellen gelten jedoch der bislang vergleichsweise niedrige Wirkungsgrad von < 5 Prozent und die relativ niedrige Haltbarkeit als große Hemmnisse. Die rasche Degradation der organischen Halbleitermodule wird vor allem durch atmosphärischen Sauerstoff und Wasserdampf verursacht, so dass zur Erzielung einer hohen Lebensdauer von organischen Solarzellen eine Umhüllung erforderlich ist, die das Eindringen von Sauerstoff und Feuchtigkeit möglichst gut verhindert. Zur Steigerung der Effizienz von organischen Halbleitern wird intensiv nach Materialien mit möglichst günstigen Eigenschaften für die Strahlungsumwandlung gesucht.

Als vielversprechende Substanzen in der organischen Photovoltaik gelten zu sogenannten konjugierten Polymeren verbundene Kohlenwasserstoffmoleküle, deren molekulare Struktur aus einer Kette alternierender Einfach- und Doppelbindungen besteht. Diese Polymere enthalten ein über die Länge der Kette vorliegendes π -System überlappender p-Orbitale, in dem sich die Elektronen befinden, die nicht an der kovalenten Kettenbindung beteiligt sind. Die Elektronen sind praktisch über die gesamte Kette delokalisiert, woraus eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit resultiert. Über die Peierls-Instabilität bildet sich ähnlich wie bei anorganischen Halbleitern eine Bandlücke, die durch das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) gekennzeichnet ist.

Seit der Entdeckung dieser Halbleitereigenschaft [47] beschäftigt sich eine große Zahl experimenteller und theoretischer Studien mit den photophysikalischen Eigenschaften dieser polymeren Substanzen und deren Einsatz bei der Entwicklung neuer optoelektronischer Elemente (aktuelle Review-Artikel hierzu sind [3, 4]). Viele Anwendungsmöglichkeiten basieren auf dem Effekt der Elektrolumineszenz, etwa bei Licht-emittierenden Dioden bzw. Displays. In der Photovoltaik

ist der auslösende elementare Prozess die elektronische Anregung des Polymers über die Absorption eines Photons, wobei ein π -Elektron aus dem HOMO- in das LUMO-Niveau, d. h. in einen antibindenden π^* -Zustand, übergeht.

Photoangeregte Polymer:Fulleren-Gemische

In Polymermolekülen bilden sich als Anregungszustände nach der Lichtabsorption überwiegend Exzitonen, d. h. Elektron-Loch-Paare. Da die Lebensdauer der Exzitonen im Bereich von 100 ps–1 ns liegt, beträgt die Diffusionslänge der Exzitonen nur etwa 10 nm.

In Polymer-Festkörpern kann der Abbau der Exziton-Population u. a. durch Exziton-Exziton-Auslöschung stattfinden, wenn durch Verkürzung des Abstandes benachbarter Exzitonen die Wahrscheinlichkeit für einen Energietransfer stark ansteigt. Analog zu der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Singulett-Singulett-Annihilation in Matrix-Proben wird dabei ein Molekül im S_1 -Zustand in einen höheren Anregungszustand überführt, während gleichzeitig bei dem zweiten Exziton eine Relaxation in den elektronischen Grundzustand stattfindet. Die resultierenden PL-Abklingkurven sind dann nicht mit einer monoexponentiellen Funktion beschreibbar, da bei diesem bimolekularen Prozess die Zerfallsrate der S_1 -Zustände quadratisch von der Anregungsdichte N abhängt.

Aufgrund der kurzen Diffusionslänge der Exzitonen wird versucht, beispielsweise durch direkte Vermischung der Polymere mit einem zweiten Material die Lebensdauer der Anregungszustände zu erhöhen (Bulk-Heterojunction-Konzept [48]). Als vielversprechend gilt hier die Beimischung von Fullerenen (beispielsweise C_{60}) oder ihrer Derivate. Sie fungieren als Akzeptoren, die angeregte, diffundierende Elektronen aus den Polymerketten aufnehmen können. Diese Ladungstrennung erfolgt schnell und effizient, denn die Fullerene besitzen Anregungszustände mit niedrigeren Energien als die Polymere und wirken daher wie Fallen, aus denen die Elektronen nicht ohne weiteres in das Donormaterial zurück können. Die Polymerketten werden dadurch positiv geladen. Durch die Behinderung der Rekombination erhöht sich die Lebensdauer der Anregungszustände bis in den ms-Bereich, womit eine Diffusion von Ladungen zu Elektroden sehr viel wahrscheinlicher wird. Die Beimischung von Fullerenen kann außerdem die Photodegradation der Polymere verlangsamen [49].

Polymer:Fulleren-Mischproben können so präpariert werden, dass ein Akzeptormolekül praktisch immer in der Reichweite der diffundierenden Exzitonen liegt. Bei einer ausreichend hohen Akzeptordichte findet die Entleerung der S_1 -Zustände überwiegend über Ladungstransferprozesse zu den Akzeptoren statt [50]. Wegen eines deutlich besseren Lösungsverhaltens wird anstelle einfacher C_{60} -Moleküle häufig das Derivat PCBM ([6,6]-phenyl C_{61} -butyric acid methylester) als Akzeptorspezies verwendet. Unter vielen möglichen Polymer:Fulleren-Gemischen gilt die Kombination des Polymers P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) mit PCBM als eine gut herstellbare mit vielversprechenden Eigenschaften für die

Strahlungsumwandlung.⁵ Schon bald nach dem Nachweis des Ladungstransfers in Mischungen von P3HT und PCBM [51] wurden an P3HT:PCBM-Kompositen mit einem Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 Leistungskonversionen mit einer Effizienz von bis zu 5,1 Prozent erreicht [52, 53].

Bei der Aufklärung des Anregungsverhaltens in Polymer:Fulleren-Mischproben wurde mit verschiedenen experimentellen Methoden versucht, die Ladungstransferzeiten zu bestimmen. Durch eine zeitaufgelöste Messung der photoinduzierten Infrarotabsorption (PIA) wurde für den Ladungstransfer von P3HT- zu PCBM-Molekülen eine Dauer von < 200 ps ermittelt. Diese Obergrenze ergab sich aus der Zeitauflösung der verwendeten Apparatur [54]. In ähnlichen Experimenten konnte an MEH-PPV:C₆₀-Gemischen eine nochmal deutlich kleinere Obergrenze der Elektrontransferzeit von etwa 100 fs festgestellt werden [55]. An MDMO-PPV:PCBM-Gemischen wurde mit Pump-Probe-Raman-Experimenten ein recht genauer Wert von 45 fs für die Ladungstransferzeit ermittelt [56]. Es gilt deshalb als gesichert, dass in konjugierten Polymer:Fulleren-Kompositen der photoinduzierte Ladungstransfer im Zeitbereich von 100 fs oder schneller stattfindet.

Bislang existieren jedoch zu Polymer:Fulleren-Kompositen keine Veröffentlichungen über Experimente, welche anhand von Messungen der Photolumineszenz der Polymere die Anregungslöschung durch den Ladungstransfer zu Akzeptoren mit Auflösungen unter einer Pikosekunde direkt nachwiesen. Ein Feld-induziertes PL-Quenchen wurde allerdings bereits erfolgreich an dünnen PPPV-Filmen gemessen, denen Polycarbonat beigelegt worden war [57]. Diese Studie unter Einsatz der Up-Conversion-Methode (UPC) unterstützte die Vorstellung, dass die primären Anregungen in konjugierten Polymeren neutrale Singulett-Exzitonen sind, die in einem zweiten Schritt dann dissoziieren [58, 59, 60]. Die Mechanismen dieser Singulett-Exziton-Dissoziation, z. B. in sogenannte Polaronenpaare sind noch nicht vollständig geklärt.

Zielsetzung der eigenen Untersuchungen

In den eigenen Untersuchungen der ultraschnellen Relaxationsprozesse in Polymer:Fulleren-Kompositen an reinen P3HT-Schichten und an P3HT:PCBM-Kompositen sollen transiente PL-Messungen mit Sub-Pikosekunden-Auflösung ausgeführt werden. Das Ziel ist, auf diese Weise zu demonstrieren, dass mit der zeitaufgelösten Detektion des Quenchens der Polymer-Photolumineszenz ein direkter, sensitiver Nachweis des Donor-Akzeptor-Ladungstransfers möglich ist. Hierzu soll die Anwendbarkeit der UPC-Technik für die zeitaufgelöste PL-Messung nach einer Zwei-Photonen-Anregung mit 800-nm-Femtosekunden-Pulsen erprobt werden (siehe Abschnitt 3.2). Bei der Entwicklung der experimentellen Methoden ist die Aufgabe zu lösen, ein Ausbleichen der Proben und die Degra-

⁵Nähere Angaben zu den Substanzen P3HT und PCBM befinden sich im Abschnitt 4.1.4.

dation durch den Sauerstoff in der Atmosphäre im Verlauf der Messungen zu vermeiden. Außerdem soll mit Hilfe geeigneter theoretischer Modelle zur Relaxationsdynamik in P3HT und P3HT:PCBM-Kompositen der zeitliche Verlauf des PL-Abklingens ausgewertet werden, so dass eine Abschätzung der Relaxationsparameter ermöglicht wird.

Kapitel 3

Experimentelle und theoretische Methoden

In diesem Kapitel werden zunächst die beiden in dieser Arbeit genutzten Anordnungen und Methoden zur zeitlich und spektral aufgelösten Messung der Photolumineszenz vorgestellt. Das erste System (Abschnitt 3.1) nutzte zur Aufnahme transienter Daten das zeitkorrelierte Einzelphotonenzählen (*time-correlated single photon counting*, TCSPC) und das zweite (Abschnitt 3.2) die Technik der Photoluminescence-Up-Conversion (UPC). In der ersten Anordnung wurden die Proben mit Laserpulsen angeregt, deren Halbwertsdauern im Pikosekunden-Bereich liegen, und in der zweiten erfolgte die Photoanregung mit Pulsen im Femtosekunden-Bereich. Der TCSPC-Aufbau besaß eine hohe Variabilität bei der Wahl der Anregungsintensität und hatte einen vergleichsweise großen zeitlichen Messbereich. Dagegen war es mit dem UPC-Aufbau möglich, eine nochmal wesentlich höhere zeitliche Auflösung zu erzielen. Die Systeme besaßen unterschiedliche Vor- und Nachteile und wurden so eingesetzt, dass sich ihre Ergebnisse gut ergänzten.

Quasistationäre PL-Spektren wurden bei Anregung der Probe mit dem Pulszug aus dem Pikosekunden-Lasersystem mit einer Monochromator-CCD-Kamera-Kombination aufgenommen, die zusammen mit der Verarbeitung der entsprechenden Messdaten im Abschnitt 3.1.3 beschrieben wird.

Für eine quantitative Auswertung der mit der TCSPC- und UPC-Methode aufgenommenen transienten Signalverläufe erfolgte ein Vergleich mit theoretischen Modellen des PL-Abklingens. Im Unterkapitel 3.3 werden die in dieser Arbeit wiederholt verwendeten Modellfunktionen zur Beschreibung nicht-monoexponentieller PL-Abklingverläufe vorgestellt.

Bei Auswertung der transienten Daten mussten Effekte berücksichtigt werden, welche durch die δ -Impulsantwort der Messsysteme den zeitaufgelösten PL-Kurven aufgeprägt wurden. Die numerischen Verfahren hierzu werden im Abschnitt 3.4 erläutert.

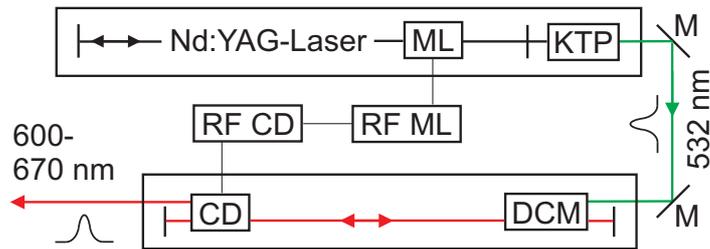


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des ps-Lasersystems. Ein aktiv modengekoppelter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser pumpt über Spiegel (M) einen DCM-Farbstofflaser, in dessen Resonator der Pulsumlauf mit dem im Pumpresonator synchronisiert war. Die Farbstofflaserpulse im Wellenlängenbereich von 600–670 nm und mit Pulsdauern von ~ 15 ps wurden mit einem Cavity-Dumper (CD) ausgekoppelt.

3.1 TCSPC-Aufbau für transiente und stationäre PL-Messungen

3.1.1 Lasersystem zur Erzeugung von ps-Pulsen

Zur Probenanregung mit ps-Laserpulsen bei den TCSPC-Messungen wurde das in Abbildung 3.1 schematisch dargestellte Pikosekunden-Lasersystem (Spectra-Physics, Model 375B) eingesetzt. Es bestand aus einem Farbstofflaser, der von einem aktiv modengekoppelten und frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (Spectra-Physics, Series 3000) gepumpt wurde.

Im Nd:YAG-Laser wurde ein stabförmiger Nd:YAG-Kristall von einer Krypton-Bogenlampe gepumpt. Die aktive Modenkopplung erfolgte mit einem temperaturstabilisierten akustooptischen Modulator und generierte Pulse, die mit einer Rate von 82 MHz den Resonator verließen und in einem Kalium-Titanyl-Phosphat-Kristall (KTP) auf eine Wellenlänge von 532 nm frequenzverdoppelt wurden. Die ursprüngliche Emission des Nd:YAG-Kristalls im Infraroten wurde hinter der Verdopplung herausgefiltert.

Mit den 532-nm-Pulsen wurde ein Farbstofflaser synchron gepumpt, der während der Experimente dieser Arbeit mit dem Farbstoff 4-Dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM, von Lambdachrome, LC650) ausgerüstet war, womit eine Laseremission im Bereich von 600–670 nm eingestellt werden konnte. Die auf diese Weise erzeugten Laserpulse hatten eine Halbwertsbreite von etwa 15 ps. Die Pulsform und -breite wurden mit einem Autokorrelator (Spectra-Physics, Model 409) bestimmt. Die Pulsrate konnte mit einem akustooptischen Cavity-Dumper (CD, Spectra-Physics Modell 344) im Farbstofflaser-Resonator reguliert werden. Der zugehörige Radiofrequenzgenerator (RF CD, Cavity Dumper Driver Model 454) war wiederum auch mit dem Mode-Locker (ML) im Nd:YAG-Laser und dessen Generator (RF ML, Mode Locker Driver Model 452A, Mode Locker Stabilizer Model 453) verbunden.

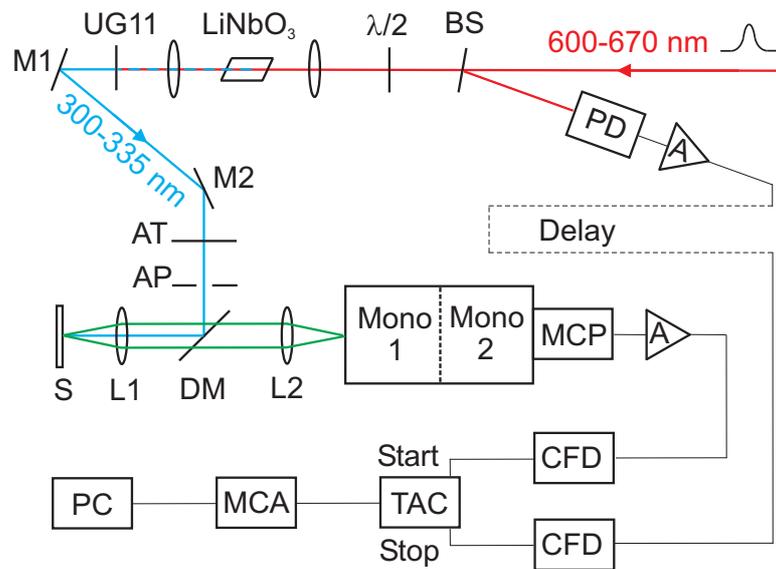


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der TCSPC-Messanordnung. Nach einer Frequenzverdopplung ins nahe UV wurden die ps-Laserpulse zur Anregung über einen dichroitischen Spiegel (DM) in die Probe (S) fokussiert. Die vom Photomultiplier (MCP) hinter den Monochromatoren detektierten Lumineszenzereignisse wurden nach ihrem zeitlichen Auftreten elektronisch sortiert und gezählt.

3.1.2 TCSPC-Messverfahren

Abbildung 3.2 zeigt die Anordnung zur Messung zeitaufgelöster Photolumineszenz nach dem Prinzip des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählens (*time-correlated single photon counting*, TCSPC) [61], sowie die vorangehende Verdopplung des Farbstofflaserlichts mit einem Lithiumniobat-Kristall (LiNbO₃), damit Anregungspulse im nahen UV-Bereich zur Verfügung standen. Die orangerote Laseremission war nach der Auskopplung aus dem Farbstofflaser senkrecht zur Laborischebene polarisiert und wurde vor der Fokussierung in den Kristall in seiner Polarisationsrichtung mit einem $\lambda/2$ -Plättchen um 90° gedreht, damit der Laserstrahl nach der Verdopplung wieder senkrecht zum Tisch polarisiert war. Nach der Frequenzverdopplung wurde mit einem UV-durchlässigen Schwarzglas (Schott, UG11) der unverdoppelte Lichtanteil aus dem Strahl entfernt. Das UV-Licht gelangte über zwei Spiegel (M1, M2), durch einen Graufilter (AT) aus Quarzglas und durch eine Blende (AP) zum einem dichroitischen Spiegel (DM), der Licht bei Wellenlängen unter 350 nm reflektierte.

Die Fokussierung des Anregungslichts auf die Probe (S) und die Erfassung des Photolumineszenzlichtes erfolgte mit Hilfe einer konfokalen Anordnung unter Verwendung einer 50-mm-Quarzlinse (L1). Der Fokusbereich wurde mit Fotopapier bestimmt und lag bei ca. 100 μm . Die Energien der Anregungspulse betragen ohne Abschwächung durch Graufilter im Bereich von 325 nm etwa 100 pJ. Das

Photolumineszenzlicht wurde nach Passieren des dichroitischen Spiegels mit einer weiteren Quarzlinse (L2, 80 mm) auf den Eingangsspalt eines Doppelmonochromators ($2\times$ Jobin Yvon H 25) fokussiert. Eine subtraktive Anordnung der beiden 0,25-m-Monochromatoren kompensierte wellenlängenabhängige Unterschiede in den optischen Weglängen. Ein Hamamatsu R3809U-50 Microchannelplate-Photomultipliertube diente als Detektor (MCP).

Die Detektorsignale wurden verstärkt (A, EG&G-ESN Fast Preamp VT110) und in einem Constant-Fraction-Discriminator (CFD, Ortec Nr. 634 Quasd CFD) jeweils zu einem genauen Zeitpunkt während des Pulsverlaufs in Normpulse gewandelt. Diese Pulse starteten den Kondensator-Aufladungsprozess im Time-to-Amplitude-Converter (TAC, Tennelec TC864 TAC/BIASED AMP). Ein Teil des Farbstofflaserlichts wurde mit Hilfe eines Strahlteilers (BS) hinter dem Laser ausgekoppelt und auf eine Photodiode (PD) gegeben, deren Ausgangspulse über eine Delaystrecke an einen weiteren CFD gegeben wurden. Die Normpulse des zweiten CFD stoppten die TAC-Zyklen. Die Spannungsamplitude, die vom TAC ausgegeben wurde, war proportional zu der Zeit, die zwischen dem Eintreffen des Start- und Stoppsignals verstrichen war. Je nach Höhe der Amplitude ordnete ein Vielkanalanalysator (MCA, Canberra Series 35+, Modell 3501) das Signal einem von 1024 Kanälen zu und erhöhte in diesem Kanal den Ereigniszähler um ein Count. Das *inverse* TCSPC, also die Verwendung der Photomultiplier-Signale als Start- und nicht als Stoppereignisse, vermied unnötige Starts und verbesserte so die Signalqualität.

Nach der Zuordnung ausreichend vieler Ereignisse zu den Kanälen des MCA ergab sich ein Histogramm, das den zeitlichen Intensitätsverlauf der Photolumineszenz widerspiegelte und vom PC abgespeichert werden konnte. Damit die Statistik nicht verfälscht wurde, musste darauf geachtet werden, dass nach einem Anregungspuls die Wahrscheinlichkeit des Eintreffens von mehr als einem Photon beim Detektor sehr unwahrscheinlich ist. Bei einer Laserpulsrate von 4 MHz lag die Anzahl an Detektorpulsen pro Sekunde immer unter 10 000. Die Verbreiterung der Signale durch die Messanordnung selbst wurde bei jeder Messreihe durch Aufnahme der Apparatefunktion ermittelt. Hierzu wurde im Wellenlängenbereich von 420–430 nm der Signalverlauf des Fluoreszenzlichtes einer kristallinen Sinapinsäure-Probe detektiert (siehe Abbildung 3.3), welche eine PL-Lebensdauer von 0,4 ps besaß (siehe Kapitel 6) und somit innerhalb der Zeit von typischerweise 5 ps, die ein Kanal abdeckt, abklang. Die Apparatefunktionskurven hatten eine Halbwertsbreite von (45 ± 5) ps.

3.1.3 Messung stationärer PL-Spektren

Die Probenanregung zur Aufnahme von stationären PL-Spektren erfolgte mit dem Pulszug aus dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen ps-Farbstofflaser. Wie bei den zeitaufgelösten PL-Messungen (Abschnitt 3.1.2) fand eine Frequenzverdopplung der ps-Pulse zu Wellenlängen im Bereich von 325 nm statt, und auch

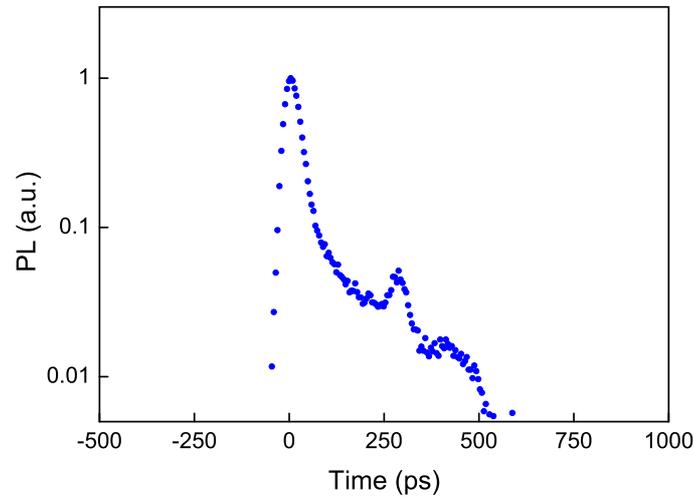


Abbildung 3.3: Apparatefunktion der TCSPC-Messanordnung mit einer Halbwertsbreite von (45 ± 5) ps, aufgenommen durch Messung der PL eines SA-Kristalls bei $\lambda_d = 430$ nm nach Anregung bei 325 nm. Die PL-Lebensdauer von SA war mit 0,4 ps (siehe Kapitel 6) deutlich kürzer als die Impulsantwort des Detektors von etwa 40 ps.

die geometrische Anordnung der optischen Komponenten in Abbildung 3.2 wurde weitgehend übernommen. Die Photolumineszenz wurde allerdings mit einem zusätzlichen Spiegel zwischen dem dichroitischen Spiegel und der Linse L2 auf eine weitere 100-mm-Quarzlinse gelenkt, die das Emissionslicht auf den Eingangspalt eines Spektrometers (ACR Acton Research Cooperation SpectraPro-500i) fokussierte. Dieser bestand aus der Kombination eines 0,5-m-Monochromators mit einer Stickstoff-gekühlten CCD-Kamera (back-illuminated, Typ „Spec-10:100BR“).

Bei einer Messung wurden über einen Zeitraum von Minuten in gleichen Zeitschritten mehrere Spektren pro Sekunde aufgenommen. Die Belichtungszeit betrug 100 oder 200 μ s und die Breite des Eingangspalts 250 μ m. Zum Nachweis photoinduzierter Transformationen in den Emissionspektren wurde erst nach dem Start der periodischen Spektren-Aufnahme das Anregungslicht zur Illumination eines bislang vom Laser unbestrahlten Probenbereichs freigegeben. Bei der Darstellung von Spektren wurden zur Minimierung des Rauschens und des Einflusses der schwankenden Anregungsintensität mehrere direkt aufeinanderfolgend aufgenommene Spektren aufaddiert.

3.2 Aufbau für Up-Conversion-Messungen

Das in dieser Arbeit eingesetzte System für zeitaufgelöste PL-Messungen im fs-Zeitbereich nach der Up-Conversion-Methode war von Stefan Bleil im Rahmen seiner Doktorarbeit [62] aufgebaut worden und wurde für diese Arbeit modifiziert.

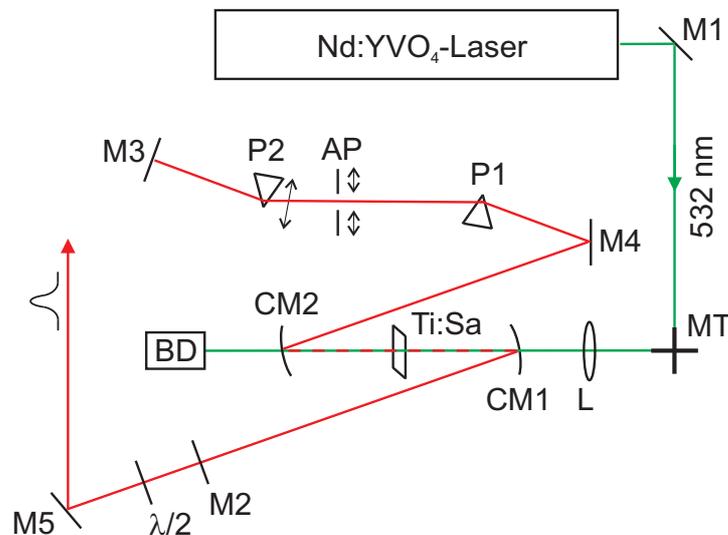


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des fs-Lasersystems. Zum Pumpen wurde ein Nd:YVO₄-Laserstrahl mit 532 nm und etwa 4 W in einen Ti:Sa-Kristall fokussiert. Bei Modenkopplung entstanden im Resonator mit den Endspiegeln M3 und M2 im Bereich von 790–830 nm fs-Pulse mit Pulsdauern von ~ 40 fs und Pulsenergien von 4–5 nJ. Zwei Prismen (P1, P2) kompensierten die Gruppengeschwindigkeits-Dispersion.

3.2.1 Lasersystem zur Erzeugung von fs-Pulsen

Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Darstellung des zur Erzeugung der Femtosekunden-Anregungspulse eingesetzten Titan:Saphir-Lasers. Für die Hauptkomponenten im Resonator des Titan:Saphir-Oszillators (Ti:Sa) ein Bausatz der Kapteyn-Murnane Laboratories (Ti:Sapphire Laser Kit, Modell TS) verwendet. Als Pumplaser diente ein diodengepumpter, frequenzverdoppelter Nd:YVO₄-Laser (Millennia V, Spectra-Physics). Über einen Spiegel M1 und einen Spiegel MT wurde der kontinuierliche Ausgangsstrahl des Nd:YVO₄-Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von etwa 4 W auf eine Linse L gelenkt, die das Licht in den Ti:Sa-Kristall fokussierte. Das transmittierte Pumplicht wurde im Beam-Dump BD geblockt. M3 und M2 bildeten die Resonatorspiegel, wobei der letztere zur Lichtauskopplung teildurchlässig war. Diese Spiegel waren Spezialanfertigungen der Firma Layertec und hatten die Aufgabe, einen stabilen Betrieb auch bei zentralen Emissionswellenlängen größer 810 nm zu gewährleisten. Die Hohlspiegel CM1 und CM2 reflektierten das vom Kristall emittierte Licht zu einem parallelen Lichtbündel. Die Prismen P1 und P2 dienten zur Kompensation der Gruppengeschwindigkeits-Dispersion. Zur Einstellung der fs-Pulseigenschaften war die Position des Prismas P2 und der Blende AP rechnergesteuert verstellbar. Ein weiterer Spiegel M4 im Resonator ermöglichte eine kompakte Anordnung der Komponenten. Der Pulsbetrieb des Lasers entstand durch passive Modenkopplung, welche durch den Ti:Sa-Kristall in seiner Eigen-

schaft als Kerr-Medium ermöglicht wurde.

Hinter dem Auskoppelspiegel M2 des Oszillators war eine achromatische Verzögerungsplatte ($\lambda/2$, CVI Laser Optics) montiert, welche als $\lambda/2$ -Plättchen für den Wellenbereich von 700 bis 1100 nm fungierte und die Polarisationsrichtung des Nahen IR-Lichtes um 90° drehte. Auf diese Weise stand senkrecht zur Labortischebene polarisiertes Licht zur Verfügung, was eine hohe Reflektivität an den nachfolgenden Spiegeln gewährleistete und außerdem für das Frequenzmischen bei den UPC-Messungen (Abschnitt 3.2.3) erforderlich war. Hinter dem Spiegel M5 betrug die mittlere Leistung zwischen 350 und 400 mW. Die Puls-Wiederholrate lag bei 82 MHz. Daraus ergab sich eine Energie pro Puls von 4–5 nJ. Die mittlere Emissionswellenlänge war zwischen 790 und 830 nm einstellbar. Der Laser-Oszillator befand sich auf einem schwingungsgedämpften Labortisch. Zunächst war er von einer „Laminar-Flowbox“ der Firma BDk Luft- und Reinraumtechnik GmbH umschlossen und später von einem geschlossenen Kunststoffkasten.

Zur Ermittlung der Pulsdauer wurde der Laserstrahl hinter dem Spiegel M5 mit einem weiteren Spiegel in einen Autokorrelator (APE Micro) gelenkt und die Anzahl der Maxima innerhalb der Halbwertbreite der Autokorrelationsspur N_{FWHM} bestimmt. Mit der Annahme, dass die Einhüllende des Laserpulses durch die Funktion $\text{sech}^2(t)$ beschrieben werden kann, wurde die Pulsdauer t_P nach der Gleichung

$$t_P = \frac{N_{FWHM}}{1,54} \cdot \frac{\lambda}{c} \quad (3.1)$$

bestimmt [63]. Die so mit dem Autokorrelator bestimmte Pulsbreite lag in dieser Arbeit bei etwa 40 fs. Als Folge der Dispersion in Luft und besonders in den optischen Komponenten lag die Zeitauflösung des UPC-Systems jedoch deutlich über dieser Pulsbreite (siehe Abschnitt 3.2.3).

3.2.2 Zwei-Photonen-Anregung mit fs-Laserpulsen

Das System zur zeitaufgelösten PL-Messung mit Hilfe der UPC-Methode ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Die fs-Pulse erreichten eine dünne Strahlteilerfolie (BS1, Edmund Industrie Optik), die 50% des Lichtes in Richtung der variablen Delaystrecke passieren ließ. Der andere Teil wurde nach Durchlaufen eines variablen Graufilters (AT) und anschließender Reflexion an einem dichroitischen Spiegel (DM) konfokal mit einem Mikroskopobjektiv (MO, 20:1/N.A. 0,35) auf die Probe (S) fokussiert. Am Probenort hatten die Pulse eine Energie von etwa 1 nJ. Die laterale Fokusgröße der Zwei-Photonen-Anregung wurde mit Hilfe von Einbrennspuren auf verschiedenen Proben auf $3 \mu\text{m}$ abgeschätzt.

Der Anregungsprozess fand in den Proben über die gleichzeitige Absorption zweier Photonen statt, so dass sich deren Energien addieren. Die Wahrscheinlichkeit für eine Zwei-Photonen-Absorption war deshalb proportional zum Quadrat der Anregungsintensität. Für die Abnahme der Intensität I in Abhängigkeit von

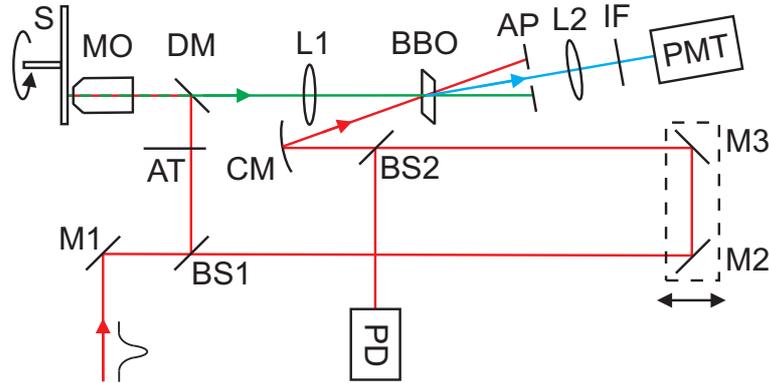


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der UPC-Messanordnung. 40-fs-Pulse eines Titan:Saphir-Oszillators wurden mit einem Mikroskopobjektiv (MO) auf einen $3\text{-}\mu\text{m}$ -Spot auf einer rotierenden Probe (S) fokussiert. Die Photolumineszenz der Probe wurde konfokal erfasst, in einen BBO-Kristall fokussiert und dort mit dem Gate-Signal gemischt. Das resultierende Up-Conversion-Signal wurde in einem gekühlten PMT detektiert.

der Strecke z in einer absorbierenden Substanz galt daher

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2, \quad (3.2)$$

wobei α der Ein-Photon-Absorptionskoeffizient und β der Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient ist. Durch Fokussierung der fs-Pulse konnten relativ leicht die Bedingungen für eine Zwei-Photonen-Absorption geschaffen werden. Grundsätzlich gilt, dass sich die durch eine Ein-Photon- oder Zwei-Photon-Absorption angeregten Zustände unterscheiden können, da andere Auswahlregeln bei der Änderung der Quantenzahlen gelten. Beispielsweise ändert sich der Bahndrehimpuls eines Elektrons bei der Zwei-Photonen-Absorption nicht um $\Delta l = \pm 1$, sondern um $\Delta l = 0$ oder $\Delta l = \pm 2$.

Maßnahmen gegen das Probenausbleichen

Unter den Anregungsbedingungen fand bei Bestrahlung eines festen Ortes auf einer Zimtsäure- oder Polymer-Probe innerhalb von Minuten ein deutliches anregungsbedingtes Ausbleichen der Probe und somit eine Abnahme der Photolumineszenz statt. Da die Anregungsintensität wegen des geringen PL-Signals nicht weiter verringert werden konnte und die Aufnahme einer Abklingkurve einige Minuten in Anspruch nahm, musste daher der Probenort im Verlauf der Messung kontinuierlich geändert werden.

Dies erforderte eine möglichst hohe räumliche Homogenität und Glätte der Probenschicht, deren Präparation in Kapitel 4 beschrieben wird. Eine solche Probenschicht wurde so auf einen rotierenden Träger montiert, dass der Fokus-Punkt

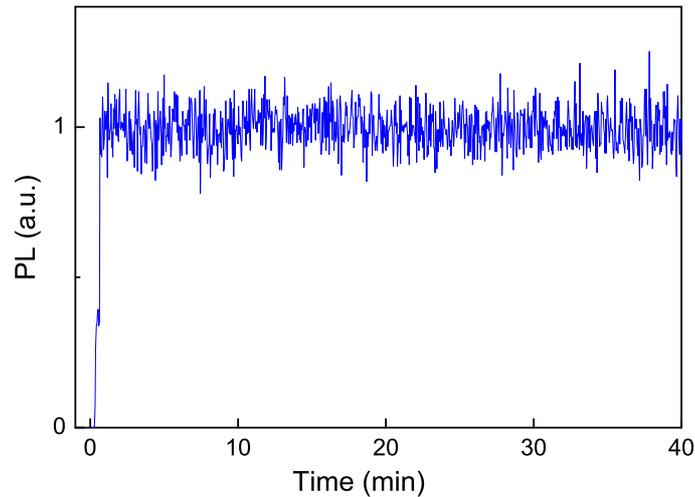


Abbildung 3.6: Ausbleichtest bei Polymerproben in rotierender Stickstoffküvette: Messung der PL mit dem UPC-Verfahren (siehe Abschnitt 3.2.3) nach Zwei-Photonen-Anregung über ca. 40 Minuten bei konstantem Delay.

ungefähr 3 mm von der Rotationsachse entfernt lag, die senkrecht zur Probenschicht stand. Dadurch durchlief der Fokus des Objektivs mit einer Frequenz von etwa 20 Hz eine Kreislinie auf der Probenschicht. Nach Aufnahme einer Abklingkurve wurde der Radius des Kreises etwas verändert, damit die nächste Messung an bislang unbestrahltem Probenmaterial stattfinden konnte.

Testmessungen mit Beobachtung der Photonenzahlen bei längerer Bestrahlung und bei konstanter Position des Verschiebetisches zeigten, dass mit dieser Methode der Rückgang des Probensignals durch das Ausbleichen nahezu ausblieb. Die senkrechte Ausrichtung der Probenschicht zur Drehachse wurde eingestellt, indem ein He-Ne-Laserstrahl auf den Quarzträger gerichtet und die Position des Reflexes bei Drehung des Substrates überprüft wurde.

Im Fall der Messungen an Polymeren befand sich der Probenträger, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, in einer mit Stickstoff gefüllten, rotierenden Kammer. Mit dieser Anordnung blieb die bei einer festen Verzögerungszeit aufgenommene PL-Intensität einer Polymerprobe bei einer Bestrahlung unter Messbedingungen über eine Stunde konstant (siehe Abbildung 3.6).

Vorteile der Zwei-Photonen- gegenüber der Ein-Photon-Anregung

Alternativ zur Zwei-Photonen-Anregung hätten die Zimtsäure-Proben auch per Ein-Photon-Absorption angeregt werden können, wenn die Laserpulse des Ti:Sa-Lasers mit der Wellenlänge $\lambda_L = 800$ nm vor der Fokussierung auf die Probe zur Erzeugung der zweiten Harmonischen durch einen Verdopplerkristall geführt worden wären, so dass Photonen im Wellenlängenbereich um 400 nm zur Verfügung

gestanden hätten.

Nachdem in Vorversuchen das oben beschriebene Probenausbleichen minimiert werden konnte, wurde die Zwei-Photonen-Anregung jedoch als geeigneter angesehen. Diese gewährleistete beim vorliegenden System im Vergleich zum Ein-Photon-Übergang eine zeitlich und räumlich höhere Auflösung. Der Absorptionsbereich bei Zwei-Photonen-Anregung ist aufgrund der quadratischen Abhängigkeit von der Laserintensität räumlich deutlich enger begrenzt als bei der Ein-Photon-Absorption (siehe Abbildung 3.7). Daher stammte im Fall der Zwei-Photonen-Anregung die Emission nur aus einem kleinen Anregungsvolumen, das wiederum einen konstanten Abstand zum Mikroskopobjektiv hatte. Die Schichtdicke der Proben betrug zwar nur etwa $15\ \mu\text{m}$; es war jedoch davon auszugehen, dass durch die Rotation des Trägers der Abstand der Schicht zum Mikroskopobjektiv schwankt und somit effektiv ein höheres Ein-Photon-Anregungsvolumen vorhanden gewesen wäre. Dass die Zimtsäure-Kristalle für 800-nm-Licht praktisch transparent sind, unterstützte die Erzeugung einer Emission aus dem Kristallinneren und senkte die Wahrscheinlichkeit Effekte zu beobachten, die durch den Einfluss von Oberflächen entstehen. Eine Anregung mit 800-nm-Pulsen erleichterte außerdem die spektrale Unterscheidung zwischen Anregungs- und Probenemissionslicht. Insbesondere bei der Detektion von blauer Photolumineszenz im Bereich von 425 nm wäre die Wahrscheinlichkeit hoch gewesen, das Ausläufer eines breiten Anregungsspektrums um 400 nm zum Summensignal beigetragen hätten.

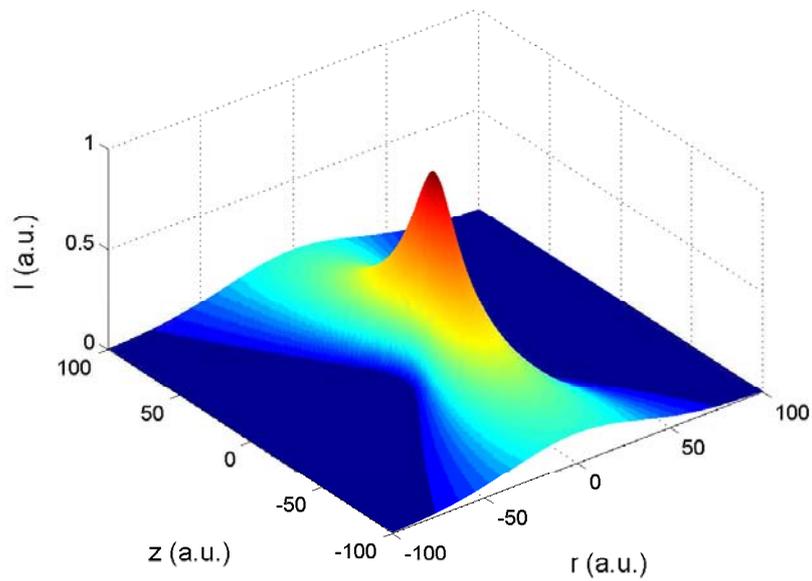
Berechnung der anfänglichen Zwei-Photonen-Anregungsdichte

In diesem Abschnitt wird dargestellt, wie die mittlere anfängliche Dichte der Anregungen N_0 in einem Probenvolumen V_d bei Zwei-Photonen-Anregung abgeschätzt wurde. Für die Abnahme der Intensität I in Abhängigkeit von der Strecke z in einer absorbierenden Substanz gilt bei Berücksichtigung von Zwei-Photonen-Absorption die Gleichung (3.2). Die folgende Betrachtung geht davon aus, dass bei der Anregungswellenlänge praktisch keine Ein-Photon-Absorption stattfindet, so dass für den Ein-Photon-Absorptionskoeffizienten $\alpha \approx 0$ gilt. Das Vorliegen dieser Bedingung darf bei allen mit 800-nm-Laserpulsen bestrahlten Proben dieser Arbeit angenommen werden. Eine weitere Vereinfachung ist die Annahme eines rechteckförmigen Laserstrahlprofils. Zwischen dem Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient β und dem Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt σ_{TPA} besteht der Zusammenhang

$$\beta = \sigma_{TPA} N_A \rho. \quad (3.3)$$

N_A ist die Avogadro-Konstante und ρ die Teilchendichte der absorbierenden Einheiten im Material. Zur Ermittlung der Anzahl absorbierter Photonen n_{aP} in einer Probenschicht mit einer Dicke von z_d wird durch Integration der Gleichung (3.2)

(a)



(b)

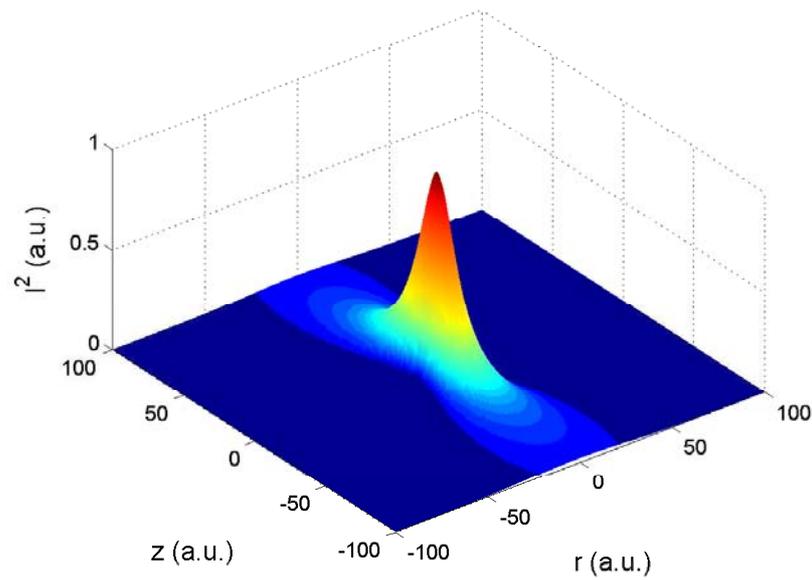


Abbildung 3.7: (a) Verteilung der Intensität I im Fokus eines Laserstrahls mit Gaußprofil ($I/I_{max} = \exp(-r^2/w^2(z))$) mit $w^2(z) = w_0^2(1 + z^2/z_R^2)$. z ist die Ausbreitungsrichtung des Strahls, r der Abstand von der optischen Achse, w_0 die Strahltaile und z_R die Rayleighlänge [64]. (b) I^2 in Abhängigkeit von z und r , zur Verdeutlichung des Einflusses der Intensitätsverteilung auf die Zwei-Photonen-Absorption.

die Abnahme der Lichtintensität I im Material berechnet:

$$\int_{I_0}^{I_d} I^{-2} dI = \int_0^{z_d} -\beta dz \quad (3.4)$$

Für eine Ermittlung der anfänglichen Intensität I_0 wird angenommen, dass auf eine kreisförmige Fokusfläche mit einem Durchmesser d_F Laserpulse mit einer Energie E_P und einer Pulsdauer von t_P auftreten:

$$I_0 = \frac{E_P}{t_P (d_F/2)^2 \pi} \quad (3.5)$$

Nach einer Bestimmung von I_d mit Gleichung (3.4) kann n_{aP} aus der Gesamtzahl n_P der auf die Probe treffenden Photonen berechnet werden:

$$n_{aP} = n_P - n_P \frac{I_d}{I_0} \quad (3.6)$$

n_P ergibt sich aus E_P und dem Anregungsspektrum. Aus n_{aP} absorbierten Photonen resultieren $n_{aP}/2$ Zwei-Photonen-Anregungen. Der Quotient $n_{aP}/(2V_d)$ gibt die mittlere anfängliche Dichte N_0 der Zwei-Photonen-Anregungen an. Das betrachtete Probenvolumen V_d berechnet sich nach der Gleichung $V_d = z_d \pi d_F^2/4$.

3.2.3 Up-Conversion-Messverfahren

Gate-Pulsverzögerung, Frequenzmischen und Detektion

Die Abbildung 3.5 der konfokalen Messanordnung zeigt, dass die Fokussierung der Anregungspulse und das Erfassen des Emissionslichtes über dasselbe Mikroskopobjektiv erfolgten. Die Lumineszenz der Probe mit Wellenlängen unter 750 nm konnte den dichroitischen Spiegel DM passieren und wurde von der Linse L1 in einen 3 mm dicken Beta-Barium-Borat-Kristall (BBO) fokussiert. Der Fokuspunkt des Probenlichts musste sich im Kristall mit dem des Lichts überlagern, das den Weg über die Delay-Strecke genommen hatte. Die Pulse, die den Strahlteiler BS1 passierten, werden als Gate-Pulse bezeichnet. Deren Weg lief über die Spiegel M2 und M3 sowie danach über einen Hohlspiegel (CM), der diese Pulse in den Kristall fokussierte. Durch Verschieben der Spiegel M2 und M3 konnte die Länge der Verzögerungsstrecke (Physik Instrumente) variiert werden. Der maximale Stellweg betrug 30 cm, die kürzeste Schrittweite $0,2 \mu\text{m}$. Vor dem Strahlteiler (BS2) wurde ein geringer Lichtanteil auf eine Photodiode (PD, Typ „ET-200“ der Firma ELS) gelenkt, welche Spannungspulse ausgab, die als zeitliche Referenzsignale beim TCSPC-Gaten dienten. Das Diodensignal half jedoch auch bei der Ausrichtung der Strahleinkopplung in die UPC-Messanordnung und konnte als eine grobe Pulskontrolle genutzt werden.

Bei Überlagerung der Photolumineszenz- und der Gate-Pulse entstand im Kristall Licht mit einer Intensität, die sowohl von der momentanen Intensität

des Probenlichts, als auch von der verzögerten Pulse linear abhing. War die letztere konstant, konnte an der Intensität des Mischlichtes die des Photolumineszenzlichtes abgelesen werden. Wurden die Gate-Pulse durch Änderung der Verzögerungsweglänge zu schrittweise verschobenen Zeitpunkten mit dem Photolumineszenzlicht zur Überlagerung gebracht, konnte der zeitliche Verlauf der Probenemission abgetastet werden. Um die Zwei-Photonen-induzierte Proben-PL bei der Wellenlänge λ_F zu untersuchen, wurde daher das Summensignal mit der Frequenz $c\lambda_s^{-1} = c(\lambda_L^{-1} + \lambda_F^{-1})$ detektiert, das über die Ausrichtung des Mischkristalls und mit einem Interferenzfilter (IF) herausgefiltert wurde (Bandbreite etwa 5 nm). Gelegentlich wurde zusätzlich ein UV-durchlässiges Schwarzglas (Schott, UG11) zur Unterdrückung von Wellenlängen unter 400 nm verwendet. Bei einer Änderung der Beobachtungswellenlänge war unter anderem eine entsprechende Drehung des BBO-Kristalls erforderlich, welcher für eine präzise Einstellbarkeit auf einem rechnergesteuerten Drehtisch (Physik Instrumente) montiert war.

Das Mischsignal wurde über eine Quarzlinse L2 in einen gekühlten Photomultiplier (PMT, Typ „1P28“ der Firma Hamamatsu) fokussiert. Die transmittierten, nichtkonvertierten Strahlen konnten mit einer Blende (AP) geblockt werden.

TCSPC-Gaten und Messwertaufnahme

Da die PL-Abklingdauern im ps-Bereich und darunter sehr viel kleiner als der zeitliche Anregungspuls-Abstand und nochmal kleiner als die zeitlichen Abstände der registrierten PL-Photonen waren, wurden bei dieser Messanordnung zur Minimierung des Rauschens nur die Photomultiplier-Pulse gezählt, die sich in zeitlicher Nähe zum Anregungspuls befanden. Zur Realisation dieses Zeitfensters wurde ein TCSPC-Verfahren verwendet, das im Prinzip dem im Abschnitt 3.2 beschriebenen System gleicht. Erreichte den Time-to-Amplitude-Converter (TAC) ein Startpuls vom Detektor und traf in den nachfolgenden 5 ns kein verzögerter Stopppuls von der Photodiode ein, wurde das Detektions-Ereignis nicht registriert, da praktisch ausgeschlossen war, dass es durch Photolumineszenz verursacht wurde. Traf ein Stopppuls beim TAC ein, wurde das Ereignis wie üblich einem Kanal im Vielkanalanalysator zugeordnet. Für die weitere Signalverarbeitung konnte aus der Gesamtzahl an 1024 Kanälen ein Bereich von Kanälen eingegrenzt werden, in dem die PL-Ereignisse einen hohen Anteil an der Gesamtzahl der Counts haben. Die in den selektierten Kanälen eintreffenden Ereignisse wurden von einem Zähler aufaddiert. In dieser Arbeit hatte das Zeitfenster eine Dauer von etwa 2 ns.¹

Der Ablauf der Messung zeitaufgelöster PL-Kurven wurde von einem Computerprogramm kontrolliert, das S. Bleil im Rahmen seiner Doktorarbeit entwickelt

¹Auflistung noch nicht genannter Gerätetypen: Stoppsignal-Verstärker ESN ElectronicFast Preamp VT110CH4, Constant-Fraction-Discriminator für das Stoppsignal Tennelec TC 454, Startsignal-Verstärker EG&G-ESN Fast Preamp VT110, Constant-Fraction-Discriminator für das Startsignal Tennelec TC 453, TAC Tennelec TC864 TAC/BIASED AMP, Zähler Hewlett Packard HP 51131.

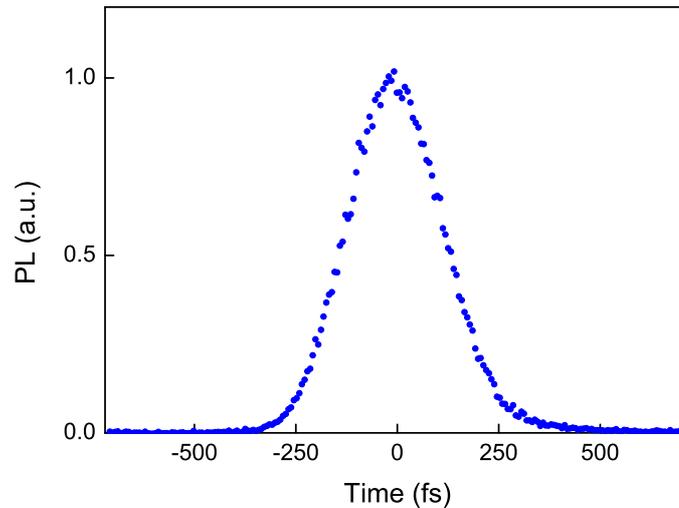


Abbildung 3.8: Apparatefunktion der UPC-Messanordnung mit einer Halbwertsbreite von 250–300 fs, aufgenommen durch Detektion von am Probenort zurückgestreuten SHG-Pulsen einer 3-HPA-Kristallschicht nach Einstrahlung von 800-nm-Laserpulsen.

hatte [62]. Es erteilte dem Verschiebetisch die Fahrbefehle, las nach dem Ende einer Integrationszeit das Ergebnis des Zählers aus, ordnete diesen Wert einer Verzögerungsweglänge bzw. -zeit zu und konnte die gemessenen Kurven darstellen und abspeichern. Der Startwert, Stoppwert und die Schrittweiten für den Schlitten auf der Verzögerungsstrecke sowie die Integrationszeiten pro Datenpunkt waren frei wählbar. Für diese Arbeit wurden bei den Messschritten 2–5 s lang die Counts gezählt, so dass in dieser Zeit derselbe ringförmige Messbereich auf der Probe mehrmals durchlaufen wurde. Um ein eventuelles Probenausbleichen feststellen zu können, wurden zu gleichen Anteilen Messungen mit schrittweise zunehmender und mit abnehmender Länge der Delaystrecke aufgenommen und die absoluten Zahlenwerte der Kurven verglichen. Bei stark verrauschten Signalen und zur Minimierung von Messfehlern durch Schwankungen in der Laserleistung wurden meist vor der quantitativen Auswertung und Darstellung mehrere hintereinander an einer Probeschicht, aber auf verschiedenen Abständen zur Drehachse des Probenträgers aufgenommene PL-Kurven aufaddiert.

Zur Messung der Impulsantwort des UPC-Systems wurde als Probe eine 3-Hydroxypicolinsäure-Schicht (3-HPA) verwendet, denn im Verlauf der Arbeit wurde festgestellt, dass Kristalle des 3-HPA-Moleküls offenbar recht effektiv die zweite Harmonische aus den 800-nm-Ti:Sa-Laserpulsen generieren können und gleichzeitig bei 400 nm so wenig absorbieren, dass ein Fluoreszenzsignal nicht nachgewiesen werden konnte. Die zeitaufgelösten Messungen mit einer Schrittweite von 6,7 fs ergaben ein Summensignal aus den Gate-Pulsen und den von der Probe zurückgestreuten SHG-Pulsen, das symmetrisch war und eine Halbwertsbreite zwischen 250 und 300 fs besaß (siehe Abbildung 3.8). Die 3-HPA wurde wie die anderen Substanzen auf einen Quarzträger gesprüht, der dann während der Mes-

sung rotierte, damit die Bedingungen denen der PL-Messungen möglichst ähnlich blieben.

3.3 Nichtlineare Modellfunktionen der Relaxationsdynamik

In den molekularen Festkörperproben dieser Arbeit solchen liegen die elektrischen Anregungszustände im Allgemeinen nicht ungestört vor, so dass sich durch die Wechselwirkung mit der unmittelbaren bzw. näheren Umgebung zusätzliche Relaxationskanäle bilden. Als Konsequenz wird die Population der Anregungszustände nicht mehr monoexponentiell mit der natürlichen Zerfallsdauer τ_0 abgebaut. Um den zeitlichen Verlauf der Anregungsdichte $N(t)$ unter dem Einfluss von Diffusion und Wechselwirkungsreaktionen zutreffend beschreiben zu können, müssen aus Modellvorstellungen dieser Abläufe Differentialgleichungen zur zeitlichen Änderung von $N(t)$ aufgestellt werden, die diese Prozesse berücksichtigen [65].

Im Folgenden werden theoretische Beschreibungen der Wechselwirkungen vorgestellt, die für diese Arbeit von besonderer Bedeutung sind. Hierzu gehören die Diffusion von Anregungen bzw. Exzitonen, ihre gegenseitige Annihilation sowie der Energie- bzw. Ladungstransfer zu Akzeptormolekülen.

3.3.1 Diffusion von Anregungen zu Akzeptoren

Einem Energie- oder Ladungstransfer von einem Donor- zu einem Akzeptor geht im Allgemeinen die Diffusion der Anregung bzw. des Exzitons in die Nähe eines Akzeptors voraus, insbesondere wenn der Transfer nur innerhalb kurzer Abstände zwischen den Partnern erfolgen kann. In einem Modell kann die Diffusion näherungsweise mit dem Durchlaufen eines zufälligen Wegs (*random walk*) durch ein – im einfachsten Fall – isotropes Medium beschrieben werden. Energie- oder Ladungstransferereignisse führen so zu einer Erniedrigung der Donor-Anregungsdichte, da die einmal auf ein Akzeptor übertragene Energie bzw. Ladung nicht mehr zum Donor zurückkehrt. Im Modell kann die Transferreaktion bei Annäherung an den Akzeptor dadurch beschrieben werden, dass die Anregung instantan eingefangen wird, wenn die Distanz zu dem Akzeptor unter den Wert R_A fällt. Die zeitliche Abhängigkeit der Anregungsdichte N wird dann allgemein mit der Differentialgleichung

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_0} - D \nabla^2 N \quad (3.7)$$

beschrieben, wobei D die Diffusionskonstante ist [65]. Für einen einzelnen Akzeptor am Ursprung der Abstandskoordinate r erhält man folgende Einfangrate

[66]:

$$4\pi DR_A^2 \left. \frac{dN}{dr} \right|_{R_A} = 4\pi DR_A \left(1 + \frac{R_A}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \quad (3.8)$$

Existiert in einer Probe nur eine geringe gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Einfangereignisse, d. h. es gibt keinen Überlapp der Kugeln mit Radius R_A , kann die gesamte Rate $k_{CT}(t)$ einfach eine Vervielfachung der Rate in Gleichung (3.8) mit der Akzeptordichte n_A erhalten werden:

$$k_{CT}(t) = 4\pi DR_A n_A \left(1 + \frac{R_A}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \quad (3.9)$$

Aus Gleichung (3.7) wird dann:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_0} - k_{CT}(t) N \quad (3.10)$$

Mit den Rekombinationsparametern

$$\alpha_1 \equiv 4\pi DR_A n_A \quad (3.11)$$

und

$$\beta_1 \equiv 4\sqrt{\pi D} R_A^2 n_A \quad (3.12)$$

erhält die Gleichung (3.9) die Form:

$$k_{CT}(t) = \alpha_1 + \beta_1/\sqrt{t} \quad (3.13)$$

Das Größenverhältnis von α_1 zu β_1 hängt von der Beweglichkeit der Anregungen in der Probe ab. Im Folgenden werden die beiden Grenzfälle $\alpha_1 = 0$ oder $\beta_1 = 0$ vorgestellt.

Im Fall starker Anregungsdiffusion, d. h. $D > R_A^2(\pi t_S)^{-1}$, kann sich während des untersuchten Zeitraums t_S immer wieder eine homogene Anregungsverteilung einstellen. Der zeitabhängige Term von $k_{CT}(t)$ (siehe Gleichung (3.9)) ist dann vernachlässigbar klein, so dass

$$k_{CT}(t) \approx 4\pi DR_A n_A = \alpha_1 \quad (3.14)$$

zeitunabhängig wird. Mit $\beta_1 = 0$ ergibt sich dann als Lösung der Differentialgleichung (3.10):

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \alpha_1 t\right) \quad (3.15)$$

Bei schwacher Diffusion, d. h. $D < R_A^2(\pi t_S)^{-1}$, führt die geringe Beweglichkeit dazu, dass bei Einfangen einer Anregung durch einen Akzeptor der Reaktionsbereich vergleichsweise lang von weiteren mobilen Anregungen frei bleibt. Dies

verursacht eine inhomogene Verteilung der Anregungen in der Probe. Für die Rate $k_{\text{CT}}(t)$ gilt dann:

$$k_{\text{CT}}(t) \approx 4R_{\text{A}}^2 n_{\text{A}} \sqrt{\frac{\pi D}{t}} = \beta_1 / \sqrt{t} \quad (3.16)$$

Die Lösung der Differentialgleichung (3.10) lautet im Fall $\alpha_1 = 0$:

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - 2\beta_1 \sqrt{t}\right) \quad (3.17)$$

3.3.2 Exziton-Exziton-Annihilation

Die Löschung von Anregungen kann nicht nur durch Akzeptormoleküle, sondern auch durch Moleküle derselben Spezies stattfinden, wenn diese ebenfalls angeregt sind. Ein wichtiges Beispiel ist die Singulett-Singulett- bzw. Exziton-Exziton-Annihilation. Gelangt eine Anregung durch Diffusion in die Nähe eines weiteren angeregten Moleküls, kann ein Annihilationsprozess einsetzen, der zur Auslöschung einer dieser Anregungen führt. Ein angeregter Reaktionspartner geht dabei in den Grundzustand über, während der andere in einen höheren Anregungszustand überführt wird, aus dem dieser dann in das Ausgangsniveau zurückkehren kann. Die entsprechende zusätzliche Rate hängt quadratisch von der Anregungsdichte N ab:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_0} - 2k_{\text{EEA}}(t) \frac{N^2}{N_0} \quad (3.18)$$

Im Prinzip kann zur Lösung dieser Differentialgleichung die Modellvorstellung aus Abschnitt 3.3.1 übernommen werden. Dann ist R_{A} durch den spezifischen Wechselwirkungsabstand R_0 , bei dem die Annihilation nach Diffusion einsetzt, und n_{A} durch die anfängliche Anregungsdichte N_0 auszutauschen. Liegt nun der Fall der starken Diffusion vor, gilt analog für die Rate der Annihilation:

$$k_{\text{EEA}}(t) = 4\pi D R_0 N_0 \equiv \alpha_2 \quad (3.19)$$

Im Grenzfall der schwachen Diffusion ergibt sich die zeitabhängige Rate:

$$k_{\text{EEA}}(t) = 4\pi R_0^2 N_0 \sqrt{\frac{\pi D}{t}} = \beta_2 / \sqrt{t} \quad (3.20)$$

mit dem Rekombinationsparameter

$$\beta_2 \equiv 4 R_0^2 N_0 \sqrt{\pi D} \quad (3.21)$$

Durch die Substitution $M(t) = N(t)^{-1}$ in Gleichung (3.18) erhält man eine lineare, inhomogene Differentialgleichung, deren Lösung mit Standardmethoden bei

$\beta_2 = 0$

$$N(t) = N_0 \frac{\exp(-\frac{t}{\tau_0})}{2\alpha_2\tau_0 \left(1 - \exp(-\frac{t}{\tau_0})\right) + 1} \quad (3.22)$$

und bei $\alpha_2 = 0$

$$N(t) = N_0 \frac{\exp(-\frac{t}{\tau_0})}{2\beta_2\sqrt{\pi\tau_0} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right) + 1} \quad (3.23)$$

ergibt.

3.3.3 Kombination von Annihilations- und Transferprozessen

Wenn in einer Probe sowohl bimolekulare Annihilationsreaktionen als auch Energie- oder Ladungstransferprozesse auftreten, müssen zur Beschreibung der Zerfallsdynamik die Ratengleichungen der Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2 kombiniert werden:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_0} - 2k_{\text{EEA}}(t) \frac{N^2}{N_0} - k_{\text{CT}}(t) N \quad (3.24)$$

Als Lösung für den in dieser Arbeit relevanten Grenzfall schwacher Diffusion ($\alpha_1 = 0$ und $\alpha_2 = 0$) erhält man mit den gleichen Methoden wie bei Gleichung (3.18):

$$N(t) = N_0 \frac{\exp(-\frac{t}{\tau_0} - 2\beta_1\sqrt{t\tau_0})}{2\beta_2\sqrt{\pi\tau_0} \exp(-\beta_1^2\tau_0) \left[\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_0}} + \beta_1\sqrt{\tau_0}\right) - \operatorname{erf}(\beta_1\sqrt{\tau_0}) \right] + 1} \quad (3.25)$$

Der Zerfall der Anregungsdichte $N(t)$ ist demnach im Fall der Kombination von Annihilations- und Transferprozessen durch eine Anpassung der Parameter τ_0 , β_1 und β_2 vollständig beschreibbar.

3.4 Numerische Auswertung der zeitaufgelösten PL-Messungen

Die quantitative Auswertung der zeitaufgelösten Messungen erfolgte mit Hilfe einer Fit-Routine, welche als MATLAB-Skript `tcspc.m` [67] zur Verfügung stand und für diese Arbeit weiterentwickelt wurde. Das Programm suchte über eine Variation der Parameter nach dem Simplex-Algorithmus (MATLAB-Funktion `fminsearch`) die optimale Anpassung einer theoretischen Abklingkurve $y_T(t)$ an eine gemessene PL-Abklingkurve $y(t)$. Zur Berücksichtigung der Einflüsse des

Messsystems wurde die theoretische Abklingkurve durch Faltung der theoretischen Modellfunktion $y_M(t)$ mit der Impulsantwort $h(t)$ der jeweiligen Messanordnung gebildet:

$$y_M(t) = (y_t * h) = \int dt' y_T(t')h(t - t') \quad (3.26)$$

Da die Messkurve in N_y diskreten, äquidistanten Zeitintervallen $\Delta t = t_{n+1} - t_n$ aufgenommen worden waren, wurden diese mit n durchnummeriert:

$$y(n) \equiv y(t_n), \quad n = 1, \dots, N_y \quad (3.27)$$

Als diskrete Folge wurden auch die Apparatfunktion $h(n) \equiv h(t_n)$ und die Modellfunktion $y_M(n) \equiv y_M(t_n)$ beschrieben, so dass die Gleichung (3.26) von einer Faltungssumme

$$y_T(n) = \sum_{m=0}^{n-1} y_M(m+1)h(n-m) \quad (3.28)$$

ersetzt wurde.

Die Modellfunktion $y_T(t)$ hing von einem Parametersatz \mathbf{p} ab, der von der Fit-Routine variiert worden war, bis ein Satz \mathbf{p}_0 gefunden wurde, bei dem $y_M(n)$ die größte Ähnlichkeit zu den Messwerten $y(n)$ aufwies. Die Güte der Anpassung wurde durch die Summe der gewichteten Abstandsquadrate ausgedrückt:

$$\chi^2 = \sum_n \left(\frac{y(n) - y_T(\mathbf{p}; n)}{\sigma(n)} \right)^2 \quad (3.29)$$

Die Standardabweichung $\sigma(n)$ war das Gewichtsmaß für den n -ten Messpunkt und wurde, da die Counts in jedem Messpunkt nach der Poissonverteilung schwankten [61], mit der Gleichung

$$\sigma(n) = \sqrt{y(n)} \quad (3.30)$$

berechnet. Gleichung (3.29) wurde dann zu

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^{N_y} \frac{(y(n) - y_T(\mathbf{p}; n))^2}{y(n)}. \quad (3.31)$$

Wenn die theoretische Modellfunktion den gemessenen Signalverlauf treffend beschrieb, mussten deren Abweichungen von der Messkurve in der Größenordnung der Standardabweichung liegen. Die Definition eines *reduzierten* χ^2

$$\chi_{\text{red}}^2 = \frac{\chi^2}{N_y - M + 1} \quad (3.32)$$

erleichterte eine solche Bewertung. M war hierbei die Anzahl der variierten Parameter. Im Falle einer sehr guten Anpassung galt dann $\chi_{\text{red}}^2 \approx 1$. Das Anpassungsprogramm `tcspc.m` hatte die Aufgabe, durch Variation der Parameter in \mathbf{p} das χ_{red}^2 zu reduzieren.

Die Verteilung der gewichteten Residuen

$$r(n) \equiv \frac{y(n) - y_T(\mathbf{p}; n)}{\sigma(n)}. \quad (3.33)$$

bot ein weiteres Maß für die Güte der Anpassung. War diese gut, waren die Residuen bei Auftragung über n gleichmäßig und ohne Strukturen um Null verteilt.

Kapitel 4

Die Proben

4.1 Probensubstanzen

4.1.1 Zimtsäure und ihre Derivate

Zimtsäure

Die Zimtsäure (*trans*-3-Phenylpropensäure, CA, *cinnamic acid*, Abbildung 4.1) besteht aus einer Phenyl- und Carboxylgruppe, die über eine Doppelbindung miteinander verknüpft sind. Sie löst sich nur schwer in Wasser. Die CA hat sich als MALDI-Matrix nicht etabliert. Nachgewiesen ist das Vermögen der Moleküle, im Kristall Photodimere bilden zu können [35]. In Pflanzen kommt die Zimtsäure vor allem als Zwischenprodukt in der Biosynthese vor.

α -Cyano-4-hydroxyzimtsäure

α -Cyano-4-hydroxyzimtsäure (α -CHC, Abbildung 4.1) wurde 1992 in der MALDI eingeführt und gehört seitdem zu den meistverwendeten Matrixsubstanzen mit

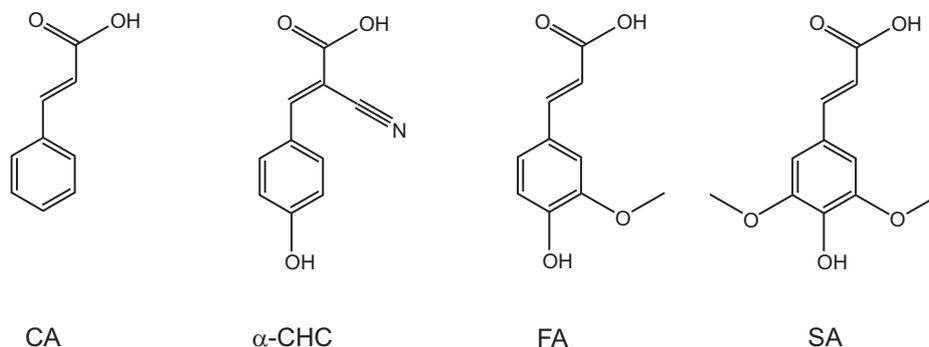


Abbildung 4.1: Strukturformeln der Zimtsäure (CA) und ihrer Derivate α -Cyano-4-hydroxyzimtsäure (α -CHC), Ferulasäure (FA) und Sinapinsäure (SA).

einer besonderen Eignung für Peptide und Proteine [68]. Die Kristalle sind ebenfalls schwer wasserlöslich. Angaben zur Fluoreszenzlebensdauer von α -CHC, die aus direkter PL-Messung bestimmt wurden, sind nicht bekannt. Mit den in [69] für α -CHC berechneten Werten zur Fluoreszenzquantenausbeute von $\phi = 0,82$ und zur Fluoreszenz-Zerfallsrate von $k_f = 2,5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ kann sie jedoch indirekt über die Gleichung $\tau = \phi/k_f$ bestimmt werden, woraus sich $\tau \approx 0,2 \text{ ns}$ ergibt. Dieselbe Veröffentlichung enthält außerdem ein Absorptionsspektrum einer α -CHC-Schicht. Eine genaue kristallographische Untersuchung dieser Substanz ist nicht bekannt. Mit einer molaren Masse von 189 g/mol und der in [70] auf $1,1 \text{ g/cm}^3$ geschätzten Dichte des α -CHC-Kristalls ergibt sich eine Moleküldichte von $\rho_{nCHC} \approx 3,5 \cdot 10^{21} / \text{cm}^3$.

Ferulasäure

Die Ferulasäure (4-Hydroxy-3-methoxyzimtsäure, FA, *ferulic acid*, Abbildung 4.1) besitzt im Vergleich zur Zimtsäure zusätzlich eine Methoxygruppe und eine Hydroxygruppe am Phenylring. Ihre Eignung als MALDI-Matrix wurde 1989 bekannt gemacht [71]. H. Ehring and B. U. R. Sundqvist ermittelten für FA eine Fluoreszenzlebensdauer von $\leq 3 \text{ ns}$ bei 300 K [25] und H.-C. Lüdemann *et al.* eine von $0,2 \text{ ns}$ (bei $\lambda_d = 450 \text{ nm}$) [19]. Absorptionsspektren von FA in Lösung und als Festkörper wurden von D. A. Allwood und P. E. Dyer veröffentlicht [69]. Kristallographische Daten zur FA wurden in [72] veröffentlicht.

Sinapinsäure

Die Sinapinsäure (3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimtsäure, SA, *sinapic acid* oder *sinapinic acid*, Abbildung 4.1) besitzt im Vergleich zur Zimtsäure zusätzlich eine Methoxygruppe und zwei Hydroxygruppen am Phenylring. Als geeignete Matrix gilt sie ebenfalls seit 1989 [71]. Ein Absorptionsspektrum von SA in Lösung ist in [69] und von SA als Festkörper in [70]. Ergebnisse kristallographischer Untersuchungen der SA wurden in [73] publiziert. Mit einer molaren Masse von 224 g/mol und der in [73] berechneten Dichte des SA-Kristalls von $1,406 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich eine Moleküldichte von $\rho_{nSA} \approx 3,8 \cdot 10^{21} / \text{cm}^3$.

4.1.2 Salicylsäurederivate

2,5-Dihydroxybenzoesäure

Die 2,5-Dihydroxybenzoesäure (2,5-DHB, Abbildung 4.2) besteht aus einem Benzolring mit einer Carboxyl- und zwei Hydroxylgruppen als Substituenten. Sie wurde 1991 als MALDI-Matrix eingeführt [74], ist bei vielen Analytsorten anwendbar und gilt daher oft als erste Wahl bei der massenspektrometrischen Untersuchung unbekannter Proben. H. Ehring and B. U. R. Sundqvist ermittelten für 2,5-DHB-Kristalle nach einer Integration der Intensität über das gesamte Emissionsspek-

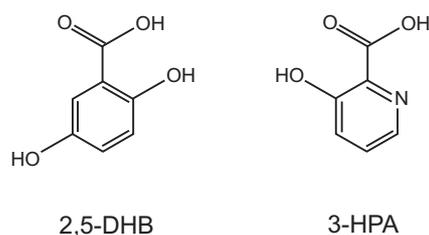


Abbildung 4.2: Strukturformeln der 2,5-Dihydroxybenzoe- (2,5-DHB) und 3-Hydroxypicolinsäure (3-HPA).

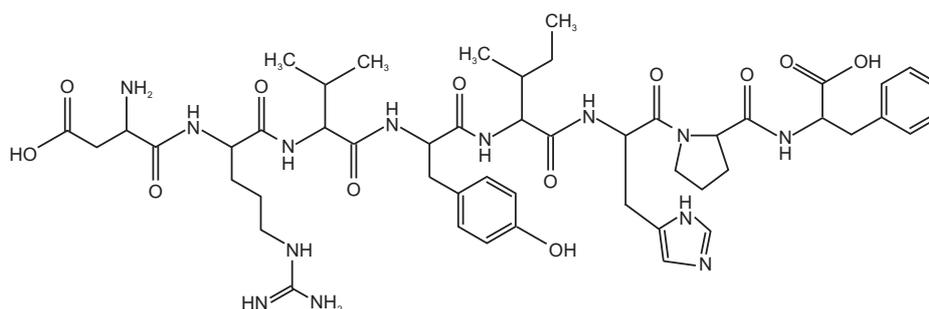


Abbildung 4.3: Strukturformel des Polypeptids Angiotensin II.

trum eine Fluoreszenzlebensdauer von 5 ns (bei 300 K) [25] und H.-C. Lüdemann *et al.* eine von 0,6 ns (bei $\lambda_d = 420$ nm) [19]. Absorptionsspektren von 2,5-DHB in Lösung und als Festkörper wurden in [69] und kristallographische Daten zu 2,5-DHB in [75] veröffentlicht.

3-Hydroxypicolinsäure

Die 3-Hydroxypicolinsäure (3-HPA, Abbildung 4.2) besteht aus einem Benzolring, in dem ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt ist und der außerdem durch eine Carboxyl- und durch eine Hydroxylgruppe als Substituenten modifiziert ist. 3-HPA erwies sich 1993 als geeignete MADLI-Matrix bei der massenspektrometrischen Untersuchung von Oligonukleotiden [76]. H.-C. Lüdemann *et al.* veröffentlichten eine Lebensdauer von 0,4 ns (bei $\lambda_d = 420$ nm) für 3-HPA-Kristalle [19]. In [25] sind Emissionsspektren von 3-HPA als Festkörper abgebildet.

4.1.3 Oligopeptid Angiotensin II

Das Angiotensin II (Abbildung 4.3) ist ein Oligopeptid, das aus acht Aminosäuren ($\text{H}_2\text{N-Asp-Arg-Tyr-Ile-His-Pro-Phe-COOH}$ oder DRVYIHPF) besteht. Ein monoisotopisches Angiotensin II-Molekül hat eine Masse von 1045,5 u. Als Geweshormon hat es im Organismus über das sogenannte Renin-Angiotensin-Aldoste-

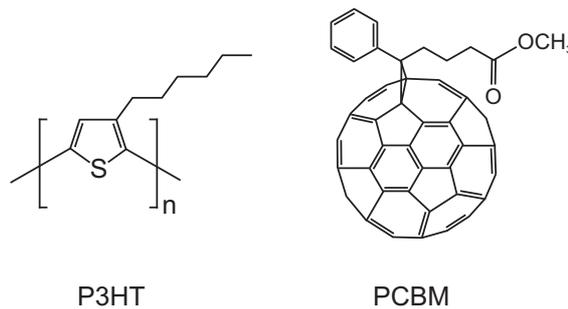


Abbildung 4.4: Strukturformeln von P3HT und PCBM.

ron-System (RAAS) Einfluss auf die Regulierung des Blutdrucks sowie des Wasserhaushalts und steuert die Freisetzung anderer Hormone [77].

4.1.4 Polymer P3HT und Methanofulleren PCBM

P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) besteht aus einer linearen Anordnung von n Monomereinheiten (Abbildung 4.4), die jeweils eine molare Masse von 168,30 g/mol [78] besitzen. Die Dichte von P3HT beträgt 1,33 g/cm³, so dass sich eine Monomer-Dichte von 0,0079 mol/cm³ oder $\rho_{n\text{P3HT}} = 4,6 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$ ergibt.

Das Methano-Fulleren PCBM ([6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methylester, Abbildung 4.4) hat eine Dichte von 1,50 g/cm³ und eine molare Masse von 911 g/mol, woraus sich eine Teilchendichte von $\rho_{n\text{PCBM}} = 0,99 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$ ergibt.

4.2 Herstellung und Charakterisierung der Proben

4.2.1 Zimtsäure und Matrix-Substanzen

CA wurde von Aldrich und α -CHC, FA, SA, 3-HPA, 2,5-DHB sowie das Peptid Angiotensin II von der Firma Fluka bezogen, wobei jeweils Chargen der reinsten Angebote ausgewählt wurden. Die Substanzen wurden ohne weitere eigene Reinigungsschritte verwendet. Üblicherweise wurden die Proben am Tag der Präparation auch vermessen, in wenigen Fällen – meist als Wiederholung zur Verifizierung von Ergebnissen – am Tag nach der Herstellung. Sie wurden nach der Präparation bei Zimmertemperatur an einem dunklen Ort aufbewahrt. Die im Verlauf der Arbeit erworbenen Sinapinsäurekristalle unterschieden sich deutlich in ihrem äußeren Erscheinungsbild und in auch ihren spektroskopischen Eigenschaften. Eine genauere Beschreibung dieser Beobachtungen befindet sich in Abschnitt 6.2.

Zur Vermessung von Festkörperproben wurden diese auf drei verschiedene Weisen auf Quarzträger aufgebracht:

Präparation durch Anlösen der Kristalle

Bei Proben, die möglichst ohne weitere Beeinflussung so vermessen werden sollten, wie sie bezogen worden waren, wurde eine kleine Menge der Substanz (5–10 mg) auf einem Quarzträger aufgebracht und mit einem Tropfen Lösungsmittel angelöst. Nach einer kurzen Trocknungszeit entstand mit dieser Anlösmethode eine mikrokristalline Probenschicht mit einer Dicke von mehreren 100 μm .

Präparation nach der „Dried-Droplet“-Methode

Für einige der in Kapitel 7 beschriebenen Messungen wurden die Probensubstanzen zunächst gänzlich gelöst. Daraufhin wurden dann Tropfen dieser Lösung nach der in der MALDI üblichen „Dried-Droplet“-Methode auf einen Träger aufgebracht und eingetrocknet. Die Form und Verteilung der Kristalle war in diesen Fällen ein eher zufälliges Ergebnis.

Präparation nach dem Sprühverfahren

Bei Messungen an Kristallen, die aus mehreren Molekülsorten bestehen – also zum Beispiel aus einer Matrix- und einer Analytspezies –, hätte mit dem „Dried-Droplet“-Herstellungsverfahren die Möglichkeit bestanden, dass bei unterschiedlicher Löslichkeit der Substanzen diese sich beim Eintrocknen teilweise wieder entmischen und so das Mischungsverhältnis der Molekülsorten räumlich inhomogen und unbekannt gewesen wäre. In der MALDI-Massenspektrometrie variiert bei „Dried-Droplet“-Proben die Analytioneausbeute sehr stark in Abhängigkeit von der Position des Laserfokus. Für Untersuchungen, die ein genaues Kenntnis der Molekülanteile im Kristall erfordern, erschienen diese Proben daher als ungeeignet.

Für die UPC-Messungen wurden die Proben daher mit Hilfe eines mechanischen Sprühverfahrens auf einen Probenträger aufgebracht (siehe Abbildung 4.5). Denn der in diesem Fall notwendige Wechsel des Anregungsortes auf der Probe (siehe Abschnitt 3.2.2) erforderte homogene und glatte Probenschichten, wie sie mit den oben beschriebenen Methoden nicht präpariert werden können. Das Sprühverfahren wurde außerdem zur Herstellung von Proben mit Peptidbeigabe (siehe Abschnitt 8) verwendet, da diese Methode eine gleichmäßige Verteilung der Peptidmoleküle in der Probe sicherstellte. Die zur untersuchenden Substanzen wurden als Lösung in eine Mikroliterspritze aufgezogen, die in eine Glasröhre eingebaut wurde, so dass einströmendes Stickstoffgas nur an einer kleinen Öffnung am unteren Ende entweichen konnte. An dieser Stelle wurde die Lösung langsam in den nach unten strömenden Stickstoffstrom injiziert, indem eine sich durch Drehung nach unten bewegende Gewindestange von oben auf den Spritzenkolben drückte. Die Flüssigkeit wurde hierdurch vom Stickstoffgas mitgerissen und zu kleinen Tropfen vernebelt. Diese trafen etwa 5 cm unter der Spitze auf den Quarzträger, der von einem Elektromotor angetrieben mit etwa 0,5 Hz rotierte,

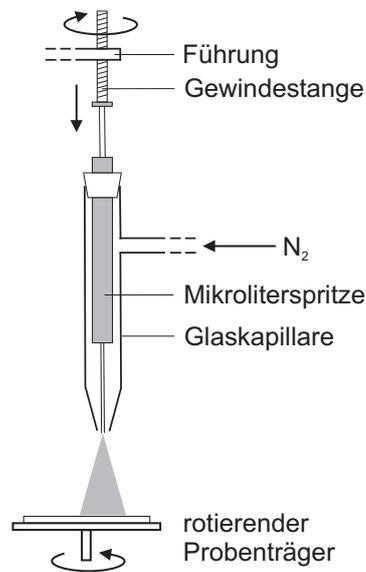


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Sprühverfahrens, bei dem eine Probenlösung, die in eine Mikroliterspritze aufgezogen wurde, langsam nach unten aus dieser herausgepresst und durch einen starken Stickstoffstrom an der Spitze der Glaskapillare und der Spritze zu kleinen Tropfen vernebelt wird, die auf dem rotierenden Probenträger aufschlagen und sofort verdampfen.

um eine möglichst homogene Probenverteilung zu erreichen. Üblicherweise wurden 10 mg der Matrix in 1 ml Ethanol gelöst, und $300 \mu\text{l}$ dieser Lösung wurden mit Hilfe eines Stickstoffstroms auf einen rotierenden Quarzträger gesprüht. Für die Präparation von 3-HPA-Proben wurden 10 mg in 0,5 ml Wasser gelöst und hiervon wurde ein Volumen von $100 \mu\text{l}$ auf ein Substrat gesprüht. Je nach Lösung mussten Bedingungen wie der Stickstoffdruck, die Position der Nadelspitze bezüglich der Glaskapillare und der Abstand dieser vom Probenträger angepasst werden, da das Resultat empfindlich von diesen Eigenschaften abhing. Auf diese Weise entstand eine homogene und mikrokristalline Probenschicht mit einem Durchmesser von etwa 12–16 mm und einer mittleren Dicke von etwa $15 \mu\text{m}$. Genauere Angaben zu den jeweils verwendeten Methoden und Probenmengen befinden sich in den einzelnen Abschnitten zu den Messergebnissen.

4.2.2 Polymer-Substanzen

Die Präparation der P3HT- und P3HT:PCBM-Proben wurde von S. Trotzky im Rahmen seiner Diplomarbeit [67] ausgeführt. Um eine Beeinflussung der experimentellen Ergebnisse durch eine Diffusion von Sauerstoff in die Proben zu vermeiden, befanden sich die Proben während der Herstellung sowie bei den PL-Messungen in einer Stickstoffatmosphäre.

P3HT wurde von Sigma-Aldrich Chemie und PCBM von Nano-C bezogen

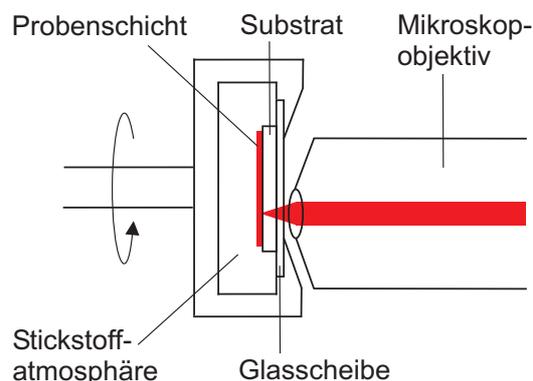


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Photoanregung einer Probe unter Stickstoffatmosphäre in der geschlossenen, rotierenden Probenkammer. Das Anregungslicht wird mit Hilfe eines Mikroskopobjektivs fokussiert und trifft nach dem Passieren einer dünnen Quarzglasscheibe und des Glassubstrats auf die Probenschicht. Die Fluoreszenz der Probe wird mit demselben Mikroskopobjektiv eingesammelt.

und ohne weitere Reinigungsschritte verwendet. Zunächst wurden 10,8 mg P3HT und 10,3 mg PCBM jeweils in 1 ml Chloroform als Lösungen präpariert. Für die P3HT:PCBM-Mischungen wurden die Lösungen entsprechend in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 vermischt. Die Messung stationärer PL-Spektren erfolgte an Polymerfilmen einer Schichtdicke von etwa 200 nm, die in einer Glove-Box mit der Spin-Coating-Methode hergestellt wurde. Hierzu wurden $80 \mu\text{l}$ der Lösung oder des Lösungsgemisches auf einen Quarzträger gegeben. Die UPC-Messungen (siehe Abschnitt 3.2) fanden zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses an deutlich dickeren Proben statt. Zur Präparation wurden in einer Glove-Box $40 \mu\text{l}$ der Lösung auf ein Substrat aufgetropft und eingetrocknet, wodurch Schicht mit einem Durchmesser von etwa 5 mm und einer Dicke von ungefähr $200 \mu\text{m}$ entstand, welche amorph und räumlich homogen erschien.

Nach dem Aufbringen der Polymerschichten wurden die Träger in eine Probenkammer einmontiert, die so geschlossen werden konnte, dass die Stickstoffatmosphäre in der Kammer auch außerhalb der Glove-Box erhalten blieb (siehe Abbildung 4.6). Fenster aus dünnem Quarzglas an der Kammer ermöglichten die Ein- und Auskopplung von Licht. Der Probenträger lag mit der Probenabgewandten Seite an einem Fenster an. Während der Messungen konnte die Kammer um die eigene Achse rotieren, so dass der Fokus des Anregungslichtes einen Kreis in der Probenschicht beschrieb.

Kapitel 5

PL-Signatur der Photodimerisierung in kristalliner Zimtsäure

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird eine experimentelle Untersuchung der Photodimerisierung in Zimtsäure durch spektral und zeitlich aufgelöste Messungen der Photolumineszenz vorgestellt. Das Ziel der Untersuchung war die Aufzeichnung der PL-Signatur im Verlauf der wohlbekannteren Photodimerisierung in CA-Kristallen, um mit dieser ein besseres Verständnis von der Relaxationsdynamik nach einer Photoanregung gewinnen zu können.

Dass die Photodimerisierung dauerhaft die spektralen Eigenschaften der CA-Kristalle ändert, kann relativ leicht durch die Verfärbung der Kristallite aufgrund einer Rotverschiebung des Absorptionsspektrums demonstriert werden. Abbildung 5.1 präsentiert eine mit Hilfe eines optischen Mikroskops angefertigte Aufnahme von CA-Kristallen. Die Kristallite wurden ohne weitere Präparationschritte auf einen Objektträger gegeben, und der Bereich in der Mitte der Abbildung 5.1 dann etwa zehn Minuten lang mit Stickstofflaserpulsen bestrahlt. Die Pulse hatten eine Wellenlänge von 337 nm, eine Energie von ungefähr 200 μJ und trafen mit einer Rate von etwa 10 Hz auf eine Probenfläche mit einem Durchmesser von etwa 0,5 mm. Die Abbildung 5.1 zeigt, dass sich durch das UV-Licht die anfänglich klar und glatt erscheinenden Kristallite dauerhaft in solche umwandeln, die gelblich und undurchsichtig erscheinen sowie eine raue Oberfläche erhalten, die offenbar durch ein Auseinanderbrechen der Kristallite entsteht.

5.2 Messungen und Ergebnisse

Die PL-Messungen wurden an CA-Kristallen ausgeführt, die nach der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Weise auf einen Quarzträger aufgebracht und mit einem Tropfen Ethanol etwas angelöst worden waren, damit sie gut auf dem Träger

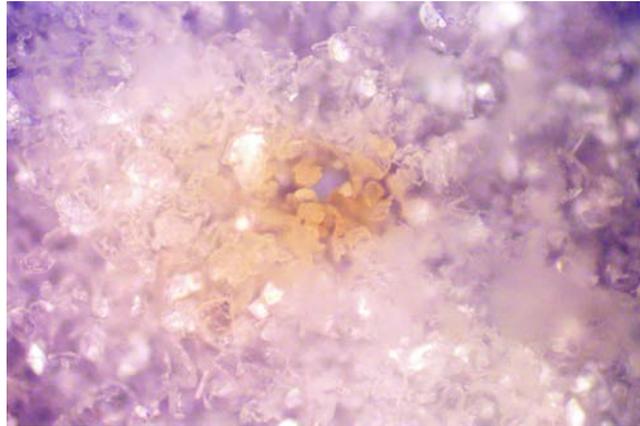


Abbildung 5.1: Lichtmikroskopaufnahme von bestrahlten und unbestrahlten Zimtsäurekristallen. Die Kristalle im Zentrum des Bildes wurden etwa 10 Minuten lang UV-Laserpuls eines Stickstofflasers (337 nm, etwa $200 \mu\text{J}/\text{Puls}$) bei einer Rate von etwa 10 Hz ausgesetzt. Der Durchmesser des Fokusbereichs betrug ungefähr 0,5 mm.

anhaften. Die CA-Kristalle wurden bei einer Rate von 4 MHz mit einer UV-Laserpulsfolge bestrahlt.

Die Anregungswellenlänge der ps-Laserpulse betrug bei der Messung der quasistationären PL-Spektren 325 nm. Die mittlere Anregungsintensität lag bei etwa $1 \text{ W}/\text{cm}^2$. Während einer solchen Bestrahlung ist bereits mit bloßem Auge innerhalb von Sekunden bis Minuten ein Wechsel der Emissionsfarbe von blau zu grün gut erkennbar. Abbildung 5.2 präsentiert zwei typische Ergebnisse quasistationärer Messungen von PL-Spektren an Zimtsäure. In Abbildung 5.2(a) sind Spektren aufgetragen, bei denen die Bestrahlungsdauer unter einer Minute liegt. Hier ist zu Beginn der Messung noch ausschließlich ein Signal mit einem Maximum bei etwa 430 nm erkennbar, das dann jedoch innerhalb der ersten 10 Sekunden im UV-Licht um etwa die Hälfte zurückgeht, während rotverschoben ein neues Signal entsteht. Dieses besitzt für kurze Zeit ein Maximum bei etwa 490 nm und eine Schulter bei etwa 525 nm. Letztere wird durch weiteres Anwachsen schließlich zum Maximum, während bei 490 nm eine deutliche Schulter verbleibt. Die Zunahme des neuen Maximums ist nicht abgeschlossen, nachdem das 430-nm-Signal deutlich zurückgegangen ist, sondern steigt auch danach noch weiter an. Dies ist insbesondere in Abbildung 5.2(b) erkennbar.

Bei den TCSPC-Messungen hatte das Anregungslicht eine Wellenlänge von 334 nm und eine mittlere Anregungsintensität von $0,5 \text{ W}/\text{cm}^2$. Die Messzeiten betragen 960 s bei der 550-nm-Kurve und bei den anderen Beobachtungswellenlängen 480 s. Abbildung 5.3 zeigt mit der TCSPC-Methode aufgenommene, normierte Abklingkurven der CA-Photolumineszenz. Sie verlaufen nicht monoexponentiell und zeigen eine mittlere Lebensdauer, die zu größeren Beobachtungswellenlängen λ_d hin zunimmt. Insbesondere bei kleineren λ_d kann der Verlauf der

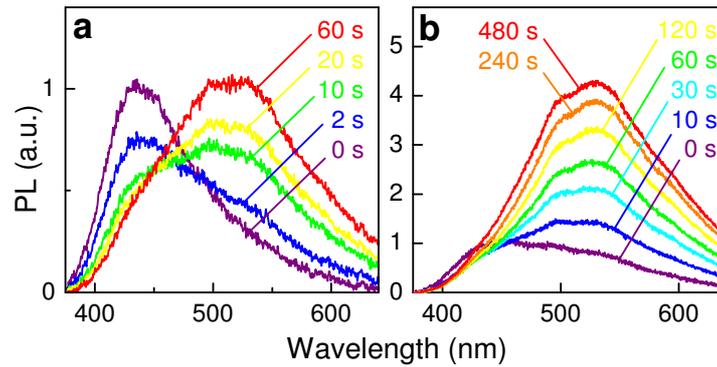


Abbildung 5.2: PL-Spektren kristalliner Zimtsäure, aufgenommen bei verschiedenen Dauern der Bestrahlung. (a) und (b) wurden an verschiedenen Probenorten aufgenommen. Das Anregungslicht hatte eine Intensität von etwa 1 W/cm^2 und eine Wellenlänge von 325 nm .

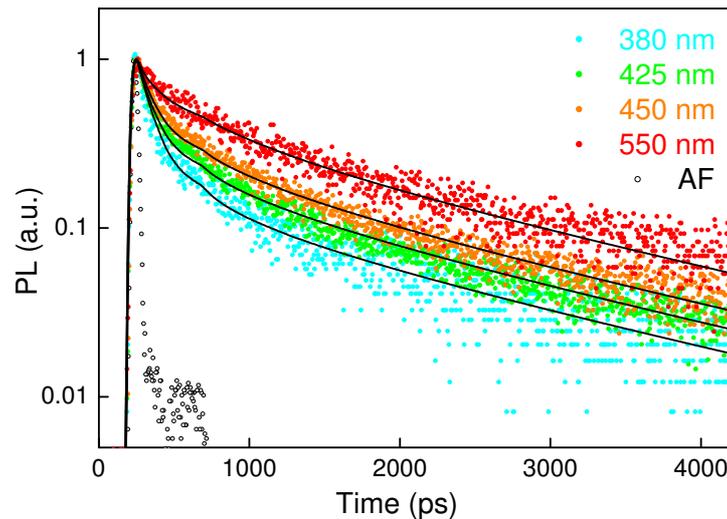


Abbildung 5.3: Fluoreszenzabklingkurven der Zimtsäure bei verschiedenen Detektionswellenlängen λ_d . Alle Kurven wurden mit der TCSPC-Methode bei Anregung mit 15-ps -Laserpulsen aufgenommen und werden nach einer Normierung auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus einer Modellierung der Relaxationsdynamik mit einem phänologischem Dimerisierungsmodell, wie es im Abschnitt 6.3 vorgestellt wird. AF: Apparatefunktion.

Abklingkurven grob in eine schnelle und eine langsame Komponente unterschieden werden, wobei der Anteil der letzteren zu größeren Detektionswellenlängen hin zunimmt.

5.3 Diskussion

Die mit der Bestrahlung einsetzende deutliche Umwandlung der Emissionsspektren wird als Folge der Photodimerisierung im CA-Kristall betrachtet. Die nach einer Bestrahlzeit von wenigen Sekunden zurückgehende Bande auf der blauen Seite der PL-Spektren in Abbildung 5.2 wird der Emission, d. h. Fluoreszenz von Monomermolekülen beim Übergang vom ersten elektronisch angeregten Zustand M_1 in den Monomer-Grundzustand M_0 zugeschrieben. Der durch die Photodimerisierung zunehmende Dimeranteil wird dagegen für das rotverschoben liegende, anwachsende Signal verantwortlich gemacht, welches bei der Relaxation aus dem ersten elektronisch angeregten Zustand der Dimere D_1 in den Grundzustand D_0 entsteht.

Der bei den transienten PL-Messungen beobachtete, zu kleineren Detektionswellenlängen zunehmende Anteil des schnellen PL-Abklingens wird den Monomeren zugeordnet und die langsame Komponente den Dimeren. Der in den stationären PL-Spektren beobachtete schnelle Rückgang der Monomeremission innerhalb von Sekunden könnte erklären, weshalb in den zeitaufgelösten Messungen, die jeweils einige Minuten andauerten, die kurze, den Monomeren zugeordnete PL-Abklingkomponente einen geringeren Anteil am Gesamtsignal hat, als bei den in den folgenden Kapitel behandelten Zimtsäurederivaten, wo die Dimerbildung vermutlich weniger effektiv verläuft.

Der anfängliche Zerfall mit einer Rate von 100 ps, wie er bei blauen Detektionswellenlängen registriert wird, erscheint zu langsam, um intramolekulare Schwingungsrelaxations-Dynamiken in diesen Molekülen widerzuspiegeln [38]. Ein PL-Abklingmodell, das sich auf solche Relaxationen oder Rekombinationen bezieht, kann außerdem nicht die durch Bestrahlung induzierte Generierung der neuen und ausgeprägten Emissionsbanden im Bereich von 525 nm erklären. Eine hohe Photodimerisierungsrate k_{MD} wird daher als Ursache für die schnelle Reduktion der Population elektronischer Monomeranregungen $[M_1]$ angesehen. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass strahlende Rekombinationen oder andere unimolekulare Zerfälle, wie etwa Interne Konversion (IC), welche mit einer Gesamtrekombinationsrate k_e beschrieben werden, nur einen vergleichsweise geringen Beitrag zum Rückgang der photoangeregten Monomerpopulation $[M_1(t)]$

$$d[M_1(t)]/dt = -(k_{MD} + k_e)[M_1(t)] = -k_M[M_1(t)] \quad (5.1)$$

liefern. Mit der Annahme, dass $k_{MD} \gg k_e$ gilt, kann die Photodimerisierungsrate k_{MD} daher nach einer Isolation der schnellen Zerfallskomponente vom Gesamtsignal durch eine Anpassung der Funktion

$$[M_{1,0}(t)] = [M_{1,0}] \exp(-k_M t) = [M_{1,0}] \exp(-t/\tau_M) \quad (5.2)$$

ermittelt werden.

Um den gesamten Verlauf der Abklingkurven bei allen Beobachtungswellenlängen beschreiben zu können, ist eine Vorstellung von der Relaxationsdynamik nach Photoanregung des Kristalls erforderlich, welche beispielsweise beantworten sollte, ob die Photodimere in ihrem Grund- oder Anregungszustand gebildet werden oder weshalb der Rückgang der Dimeranregungen offenbar nicht monoexponentiell verläuft. Das Szenario einer solchen Photodimerisierungsdynamik in der Zimtsäure und ihren Derivaten, welches die beobachteten PL-Signaturen erklären kann, wird in Kapitel 6 unter der Einbeziehung von Ergebnissen aus PL-Messungen an α -CHC und Sinapinsäure entwickelt. Im Unterkapitel 6.3.2 wird eine genaue Auswertung der Abklingkurven dargestellt. Dort erfolgt ein Vergleich der aus dem Szenario resultierenden Modellfunktionen für den Zerfall der Anregungszustände von Matrixmonomeren und -dimeren mit den Abklingkurven der CA-Kristalle in Abbildung 5.3.

Nicht auszuschließen ist, dass die Monomeranregungszustände M_1 außerdem durch eine transferrate k_{MD}^{trans} ihre Anregungsenergie auf die Dimeranregungszustände D_1 übertragen. Wenn letztere jedoch, wie beim Termschema in Abbildung 6.7 eingezeichnet, energetisch über den M_1 -Zuständen liegen, ist dieser Transferprozess unwahrscheinlich, denn er erfordert eine Besetzung höherer Schwingungsanregungen in M_1 . Der Betrag von k_{MD}^{trans} stiege mit der Photoanregungswellenlänge und der Dimerkonzentration in der Probe, welche im Verlauf der Probenbestrahlung zunimmt. Der Rückgang der Monomeremission würde bei einer nennenswerten Höhe von k_{MD}^{trans} nicht nur auf einer abnehmenden Monomerpopulation beruhen, sondern auch auf einer mit der Bestrahlungszeit sinkenden Wahrscheinlichkeit, die Monomeranregung über Strahlung abzugeben. Eine solche Entwicklung kann zum Teil die Beobachtung in Abbildung 5.2(b) erklären, dass die Zunahme des langwelligen Signals auch dann weiter anhält, nachdem das Monomersignal nahezu vollständig zurückgegangen ist. Da es jedoch zu wenig Hinweise auf die Existenz der Rate k_{MD}^{trans} gibt, wurde sie in der genauen Auswertung der Abklingkurven in Abschnitt 6.3.2 nicht berücksichtigt.

Die auffällige Signalschulter bei 490 nm in den PL-Spektren (siehe Abbildung 5.2) kann durch die Emission einer weiteren Spezies verursacht werden. Insbesondere können Isomere der CA-Moleküle in Frage kommen, die sich in Nachbarschaft von Gastmolekülen oder Oberflächen bilden, da die hier vorliegenden weniger restriktiven Kristallumgebungen Transformationen der Moleküle zulassen. Die Erscheinung der Kristalle in Abbildung 5.1 unterstützt die Annahme, dass durch eine UV-Bestrahlung zahlreiche neue Grenzflächen an den Kristalliten erzeugt werden, wodurch erklärt werden könnte, weshalb das 490-nm-Signal mit der Illuminationsdauer offenbar leicht anwächst. Weitere Überlegungen zur Identität des 490-nm-Signals befinden sich in Kapitel 8, in dem PL-spektroskopische Untersuchungen an α -CHC- und SA-Kristallen mit eingebetteten Peptidmolekülen vorgestellt werden. An diesen Proben kann in demselben Spektralbereich ein vergleichbares Signal beobachtet werden. Die Zerfallskurven in Abbildung 5.3 sind mit den Gleichungen (5.2) und (6.4) praktisch vollständig

beschreibbar (siehe Unterkapitel 6.3.2), obwohl die Emission der 490-nm-Spezies nicht berücksichtigt wurde. Dies kann einerseits daran liegen, dass der Anteil des Signals im Vergleich zum Gesamtsignal klein ist. Andererseits ist es denkbar, dass die Lebensdauer der Anregungen der 490-nm-Spezies und der Dimere vergleichbar groß und daher schwer unterscheidbar sind.

Insgesamt kann als wichtiges Ergebnis aus dieser erstmaligen spektral und zeitlich aufgelösten PL-spektroskopischen Untersuchung der Photodimerisierung in CA-Kristallen festgestellt werden, dass die PL-Signatur der Dimerisierungsdynamik ermittelt werden konnte. Anhand der Transformation der quasistationären PL-Spektren kann nach einer spektralen Identifikation der CA-Monomere und -Dimere das Fortschreiten des Photodimerisierungsprozesses im Kristall nachvollzogen werden, und aus der Auswertung der zeitaufgelösten PL-Messungen ist die Rate der Photodimerbildung k_{MD} bestimmbar.

Kapitel 6

Ultraschnelle Photodimerisierung in α -Cyano-4-hydroxycimtsäure- und in Sinapinsäure-Kristallen

6.1 Einleitung

Dieses Kapitel befasst sich mit der ersten direkten experimentellen Untersuchung der Photodimerisierungsdynamik in Zimtsäurederivaten. Als Probenmaterial wurden Kristalle der Verbindungen α -CHC und Sinapinsäure ausgewählt. Diese Substanzen sind als bewährte Matrices in der MALDI-Anwendung von großer Bedeutung. Mit quasistationärer und fs- bzw. ps-zeitaufgelöster PL-Spektroskopie sollen die Emissions-Signaturen der beteiligten molekularen Modifikationen identifiziert werden, um dann die zeitliche Entwicklung der photoinduzierten Besetzungen der elektronischen Anregungszustände nachzuvollziehen und somit die Relaxationsdynamik direkt messen zu können.

6.2 Messungen und Ergebnisse

Von α -CHC und SA-Kristallen wurden nach den in Kapitel 3 vorgestellten Methoden quasistationäre PL-Spektren sowie bei verschiedenen Detektionswellenlängen PL-Abklingkurven mit ps- und fs-Zeitauflösung aufgenommen. Für die quasistationären und die ps-zeitaufgelösten PL-Messungen wurde nach der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methode des Anlösens der Kristalle eine kleine Menge der Substanz auf einem Quarzträger fixiert. Die Mikrokristallite hatten typischerweise Abmessungen von 20–50 μm . Die Anregungspulse hatten bei den stationären PL- und ps-zeitaufgelösten Messungen nach dem TCSPC-Verfahren eine Wellenlänge von etwa 330 nm und bei einer Wiederholrate von 4 MHz Pulsenergien von 100 pJ. Es ergab sich dann auf der Probe eine mittlere Intensität von etwa 5 W/cm². Für die Proben der fs-zeitaufgelösten Messungen nach dem UPC-Verfahren wurden

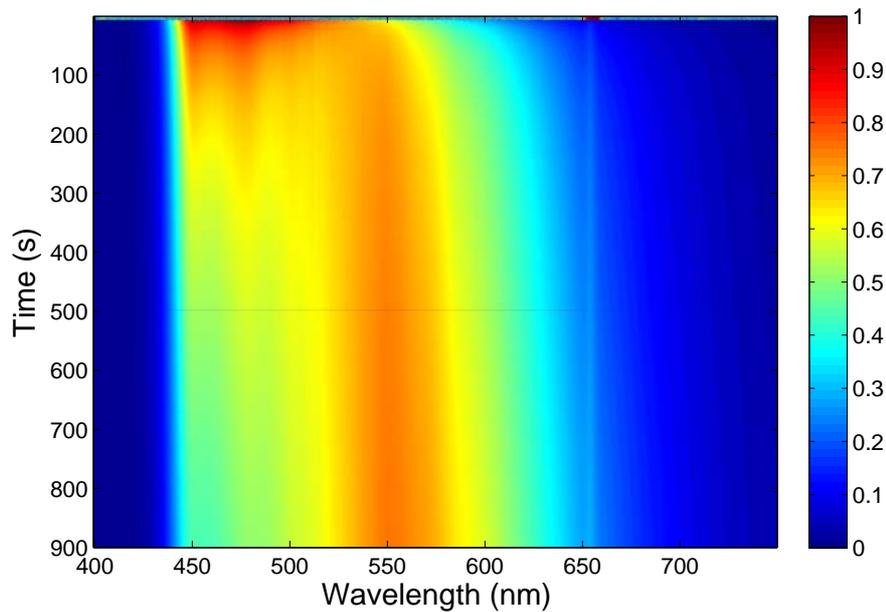


Abbildung 6.1: PL-Intensität von α -CHC in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und der Wellenlänge, aufgenommen während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 330 nm und einer mittleren Intensität von 5 W/cm^2 . Die Farbskala gibt die PL-Intensitäten in relativen Einheiten an. Die Einzelspektren wurden im Abstand von 200 ms mit einer Integrationszeit von 100 ms aufgenommen. Zur Korrektur der zeitlichen Intensitätsschwankungen des Anregungslichtes wurde ein Anteil hiervon als Bezugsgröße unverdoppelt mit in das Spektrometer eingekoppelt.

0,25 ml einer Lösung auf einen Quarzträger gesprüht, in denen 10 mg α -CHC oder SA in 1 ml Ethanol gelöst worden waren. Die Schichten der gesprühten Proben hatten eine Dicke von etwa $15 \mu\text{m}$. Die fs-Anregungspulse aus dem Titan:Saphir-Oszillator für die UPC-Messungen hatten eine zentrale Wellenlänge von etwa 800 nm und am Probenort Pulsenergien von etwa 1 nJ.

Stationäre Photolumineszenz

Von α -CHC-Proben wurden nach der in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Weise quasistationäre PL-Spektren aufgenommen. Exemplarische Ergebnisse werden in den Abbildungen 6.1 und 6.2(a) präsentiert. Abbildung 6.1 zeigt die zeitliche Entwicklung des Spektrums der Probenemission im Verlauf der UV-Bestrahlung. Gut erkennbar ist, dass die maximale Photolumineszenz zu Beginn der Bestrahlung im Wellenlängenbereich von 440–500 nm emittiert wird. In den folgenden 500 s nimmt die Intensität in diesem Spektralbereich deutlich ab. Gleichzeitig entsteht eine neue Emissionsbande um 550 nm, welches nach wenigen 100 s das neue Maximum bildet. Exemplarische PL-Spektren, die zu verschiedenen Zeitpunkten während der Bestrahlung aufgenommen wurden, werden in Abbildung 6.2(a)

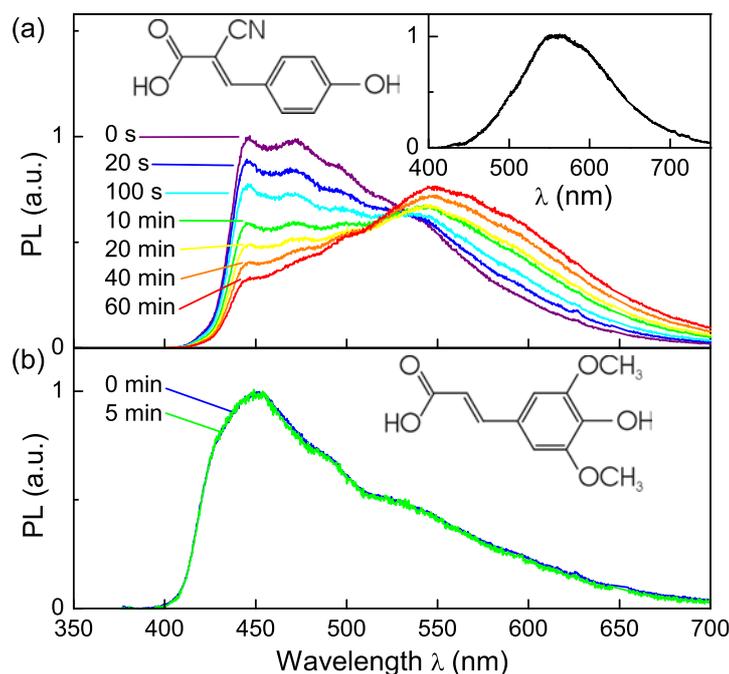


Abbildung 6.2: (a) Fluoreszenzspektren von α -CHC, aufgenommen bei 330-nm-Anregung mit einer Intensität von 5 W/cm^2 . Die strukturlose Emissionsbande um 550 nm, welches mit zunehmender Bestrahlungszeit an Intensität zunimmt, wird der Emission von α -CHC-Dimeren zugeschrieben. Inset: Emissionsspektrum von α -CHC Dimeren. (b) Fluoreszenzspektren von mikrokristallinem SA, aufgenommen unter identischen Anregungsbedingungen. Hier werden keine Hinweise auf eine Photodimerisierung beobachtet.

dargestellt. Die 0-s-Kurve zeigt eine steil ansteigende Flanke bei 440 nm. Bei den Schultern auf der bis etwa 650 nm auslaufenden Flanke handelt es sich sehr wahrscheinlich überwiegend um vibronische Strukturen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass das Spektrum gleich zu Beginn der Bestrahlung Emissionssignale weiterer Molekülspezies enthält.¹ Die Emission des α -CHC-Monomers nimmt kontinuierlich ab, während gleichzeitig rotverschoben eine neue, breite und strukturlose Emissionsbande um 550 nm entsteht. Diese neue Bande wird der Emission von α -CHC-Dimeren zugeschrieben, die durch eine Photodimerisierung gebildet wurden, welche sich analog zu derjenigen in CA-Kristallen vollzieht (siehe Kapitel 5). An diesen wurde im Verlauf der Photodimerisierungsreaktion eine analog ablaufende Transformation der PL-Spektren beobachtet, bei der die Emission der Monomere abnimmt und zur gleichen Zeit die rotverschobene Emission der Dimere anwächst. Durch die Subtraktion eines adäquat ska-

¹Bei Untersuchungen an vergleichbaren Proben wird angenommen, dass eine zusätzliche emittierende Spezies, bei der es sich möglicherweise um eine isomere Form des Ausgangsmoleküls handelt, in den PL-Spektren eine Signalschulter bei 490 nm erzeugt (siehe Kapitel 5 und 8).

lierten α -CHC-Monomer-Emissionsspektrums von der Emission nach der hoher Bestrahlungsdauer kann das Emissionsspektrum der α -CHC-Dimere isoliert werden (siehe Abbildung 6.2(a), Inset). Im Fall von α -CHC dauern die photoinduzierten Modifikationen der Emissionsspektren mindestens für mehrere Stunden nach Beendigung der Bestrahlung an. Es konnte keine Modifikation bei einer Absenkung der Bestrahlung um bis zu zwei Größenordnungen beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass bei unseren Anregungsbedingungen die relative Stärke der Monomer- und Dimeremission von der Gesamt-Laserfluenz, jedoch nicht von der momentanen Laserintensität abhängt.

Das Fluoreszenzspektrum der frisch präparierten, mikrokristallinen Sinapinsäure (siehe Abbildung 6.2(b)) ist dem anfänglichen Spektrum der α -CHC ähnlich. Auf der blauen Seite des 0-s-Spektrums steigt das Signal relativ steil von 400 nm bis zum Maximum bei etwa 450 nm an. Auf der roten Seite nimmt das Signal allmählich bis ca. 700 nm ab und zeigt im Verlauf einige leichte Schultern bei ungefähr 490 nm und 530 nm. Insgesamt erinnert die Form an die 0-s-Kurven von CA- und α -CHC (siehe Abbildungen 5.2 und 6.2(a)), bei denen angenommen wird, dass die Monomer-PL das Spektrum dominiert. Es kann keine photoinduzierte Modifikation des Fluoreszenzspektrums von SA mit zunehmender Illuminationszeit beobachtet werden. Auch nach einer Bestrahlung von mehreren Minuten bleibt bei SA die Entstehung einer rotverschobenen Bande, die der Emission von Dimeren zugeschrieben werden könnte, aus. Diese Abwesenheit eines Photodimerisierungsprodukts im Spektrum wurde wiederholt an verschiedenen mikrokristallinen SA-Proben festgestellt.

Identifizierung unterschiedlicher Erscheinungsformen bei Sinapinsäure-Kristallen

Im Verlauf dieser Arbeit wurden im Abstand von Monaten mehrere Male Sinapinsäure vom Lieferanten Sigma-Aldrich Chemie verwendet. Das Erscheinungsbild der SA-Kristalle wies von Lieferung zu Lieferung Unterschiede auf. Die erste Charge enthielt glattflächige, transparente Kristallite, wie sie im Mikroskopbild in Abbildung 6.3(a) gezeigt werden. In einer anderen Sinapinsäure-Charge hatten die Kristalle ein weniger einheitliches Aussehen (siehe Abbildung 6.3(b)). Sie konnten grob in transparente, linker Pfeil in (b), und opake, rechter Pfeil in (b), unterschieden werden. Die Morphologie der letzteren erschien außerdem grobkörniger. Eine dritte und nicht für Experimente eingesetzte SA-Anlieferung enthielt überwiegend opake Kristalle.²

Mit diesen verschiedenen SA-Kristallen wurden PL-Spektren aufgenommen. Während die Fluoreszenzspektren der transparenten Kristalle ihr Maximum bei etwa 450 nm haben und denen in Abbildung 6.2(b) entsprechen, hängt bei den

²Der Lieferant Sigma-Aldrich Chemie teilte mit, dass im Verlauf der SA-Bestellungen zweimal der Produzent gewechselt wurde, und vermutet, „dass die weißlicheren bzw. nahezu durchsichtigen Kristalle einen höheren Wassergehalt haben“.

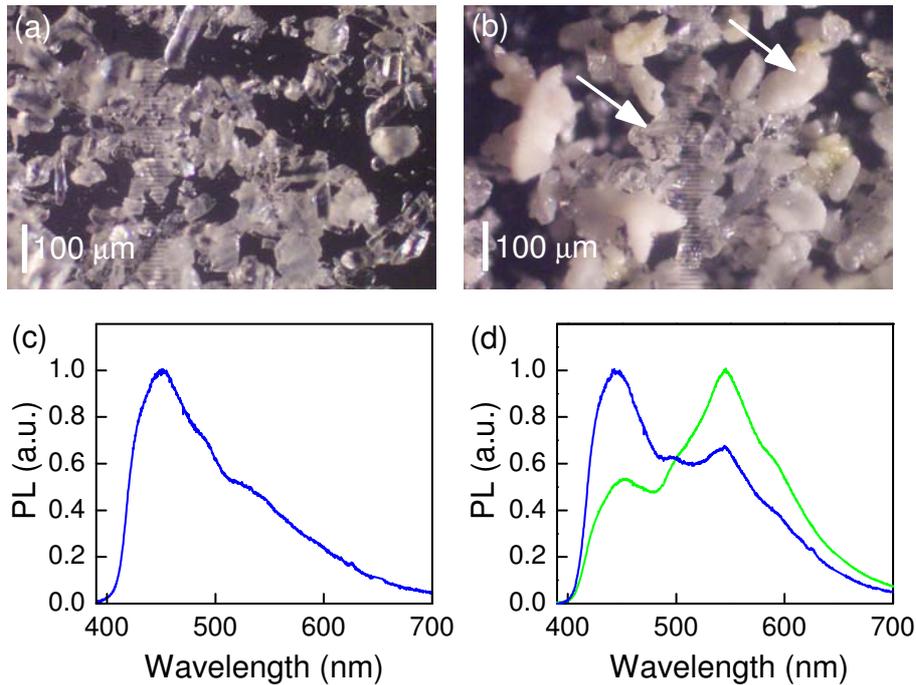


Abbildung 6.3: (a) und (b) präsentieren mit einem optischen Mikroskop aufgenommene Bilder zweier unterschiedlicher SA-Chargen. (c) zeigt ein typisches PL-Spektrum, wie es sich aus Messungen an in (a) dargestellten, transparenten Kristallen ergibt. Bei Messungen an der in (b) gezeigten Charge ändert sich die Form der Fluoreszenzspektren (zwei Beispiele in (d)) in Abhängigkeit von der Laserfokus-Position. Mit großer Wahrscheinlichkeit stammt die PL der blauen Kurve in (d) überwiegend aus transparenten Kristallen, linker Pfeil in (b), und die der grünen Kurve in (d) vor allem aus opaken, rechter Pfeil in (b). Die PL-Spektren wurden nach Probenanregung mit 330-nm-Pikosekundenpulsen bei einer mittleren Intensität von 5 W/cm^2 aufgenommen.

Kristallen der zweiten Charge die Form der PL-Spektren von der Position des Laserfokus ab. Das Diagramm in Abbildung 6.3(d) zeigt zwei typische Beispiele der gemessenen Spektren. Ein Verschieben der Laserfokus-Position ändert das Höhenverhältnis der Maxima bei 450 nm und 550 nm, was vermuten lässt, dass sich die gemessenen spektralen Signaturen aus zwei unabhängigen Spektren zusammensetzen, deren Verhältnis vom Messort abhängt. Die Unterschiede der Spektren in Abbildung 6.3(d) sind ähnlich zu solchen, die an α -CHC zu Beginn einer Bestrahlung und nach einer Bestrahlungsdauer von einer Stunde gemessen werden (siehe Abbildung 6.2(a)). Eine Betrachtung der jeweils im Laserfokus befindlichen Kristalle mit einer mikroskopischen Abbildung bestätigt, dass offensichtlich bei Spektren, welche der blauen Kurve in (d) ähnlich sind, die Photolumineszenz überwiegend aus transparenten Kristallen stammt und bei Spektren, die der grünen Kurve in (d) gleichen, die Photolumineszenz vor allem von opaken Kristallen emittiert wird.

Werden die nicht-transparenten Kristallite aufgelöst und rekristallisiert, ent-

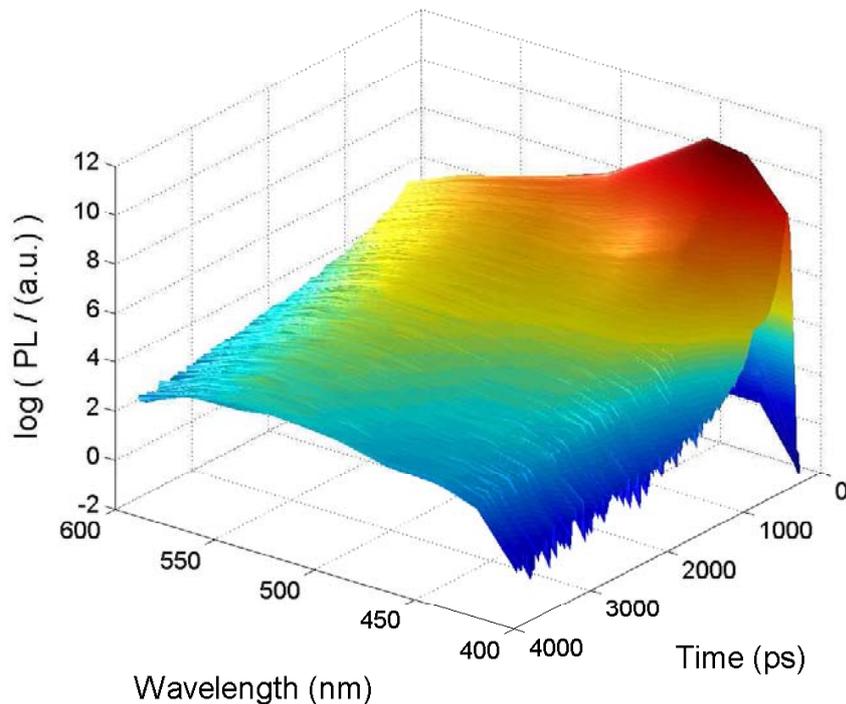


Abbildung 6.4: Oberflächendiagramm aus ps-Fluoreszenzabklingkurven von α -CHC, aufgenommen bei verschiedenen Detektionswellenlängen λ_d (410, 430, 450, 475, 500, 525, 550, 575 und 600 nm). Alle Kurven wurden mit der TCSPC-Methode bei Anregung mit 15-ps-Laserpulsen gemessen und werden nach Mittelung über drei benachbarte Messwerte auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt.

stehen wieder klare Kristalle, deren PL-Spektren denen der nicht-rekristallisierten, klaren Kristalle in Abbildung 6.3(c) ähnlich sind. Die Experimente in dieser Arbeit wurden an ursprünglich klaren oder an rekristallisierten SA-Proben ausgeführt.

Zeitaufgelöste Photolumineszenz

Mit der TCSPC-Methode (siehe Abschnitt 3.1) wurden nach einer Anregung bei 330 nm Fluoreszenzabklingkurven von α -CHC und SA bei verschiedenen Detektionswellenlängen λ_d aufgenommen. In den Abbildungen 6.4 und 6.5 werden die Ergebnisse gezeigt.

In der Darstellung der nicht-normierten PL-Abklingsignale von α -CHC in Abbildung 6.4 ist erkennbar, dass das Zeitverhalten sich kontinuierlich in Abhängigkeit von λ_d ändert. Im blauen Spektralbereich wurde ein vergleichsweise schneller Zerfall aufgezeichnet, dessen Emission innerhalb von 100 ps deutlich zurückgeht. Das absolute Maximum liegt analog zu den stationären Spektren bei 450 nm (siehe Abbildung 6.1 und 6.2(a)). Auf der roten Seite des Spektrums überwiegt ein langsames Abklingen auf einer ns-Zeitskala, dessen maximale Intensität bei

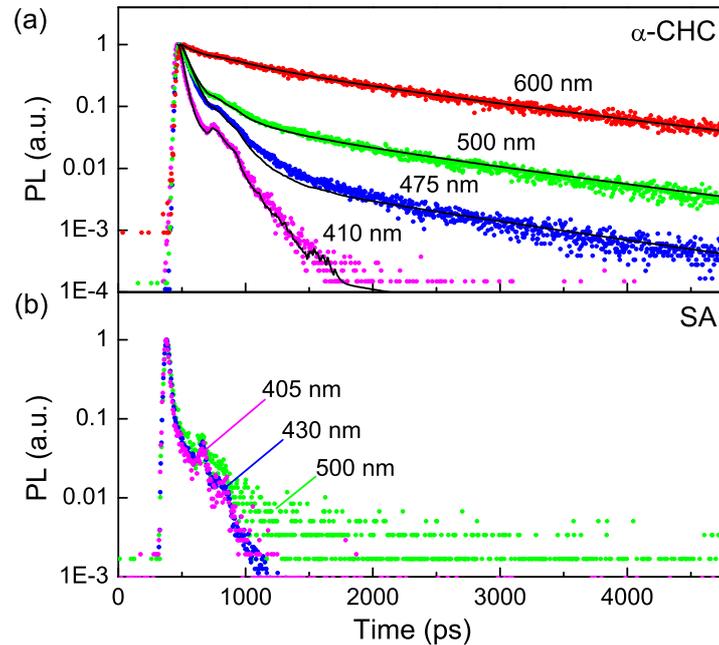


Abbildung 6.5: Fluoreszenzabklingkurven von α -CHC (a) und SA (b) bei verschiedenen Detektionswellenlängen λ_d (Punkte). Alle Kurven wurden mit der TCSPC-Methode bei Anregung mit 15-ps-Laserpulsen aufgenommen und werden nach einer Normierung auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus einer Modellierung der Zerfalldynamik mit einem phänologischen Dimerisierungsmodell, wie es im Abschnitt 6.3 vorgestellt wird. Die Abklingkurve von SA bei $\lambda_d = 405$ nm entspricht der Apparatefunktion der experimentellen Anordnung.

550 nm auftritt. Bei dieser Wellenlänge hat die rotverschobene Emissionsbande in den Abbildungen 6.1 und 6.2(a) ihr Maximum. In Abbildung 6.2(a) werden einzelne PL-Abklingsignale von α -CHC mit verschiedenen λ_d nach deren Normierung dargestellt. Es ergibt sich bei einer Detektion im Blauen, $\lambda_d = 410$ nm, ein schneller exponentieller Zerfall mit einer Lebensdauer von etwa (35 ± 15) ps, welche im Bereich der Halbwertsbreite der Apparatefunktion des TCSPC-Systems von (45 ± 5) ps liegt und somit die zeitliche Auflösungsgrenze der Messanordnung erreicht. Bei einer Erhöhung von λ_d zum Roten hin kann zusätzlich zum schnellen anfänglichen Zerfall ein zweites langlebiges und nichtexponentielles Abklingen beobachtet werden. Die relative Amplitude dieser langlebigen Komponente erhöht sich mit zunehmendem λ_d und dominiert gänzlich das PL-Abklingen bei $\lambda_d = 600$ nm, wo der schnelle anfängliche Zerfall nicht mehr erkennbar ist.

Bei der SA ergeben die Abklingkurven im Wesentlichen die Antwortfunktion der experimentellen Anordnung. Die PL-Abklingzeit ist hier offensichtlich kürzer als die Zeitauflösung. Nur bei $\lambda_d = 500$ nm erscheint schwach eine Komponente mit einer vergleichsweise langen Lebensdauer. Die Amplitude dieser langlebigen Komponente reduziert sich weiter, wenn die Puls-Wiederholrate des Lasers auf

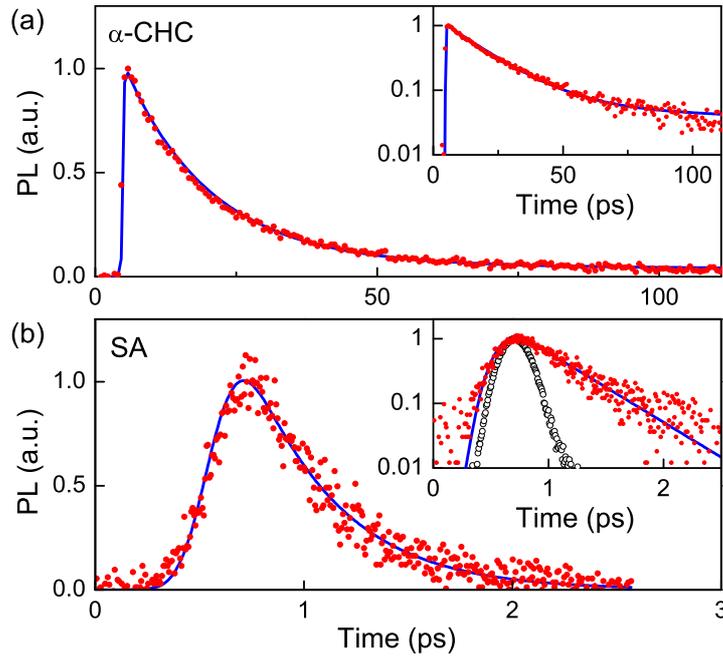


Abbildung 6.6: Normierte Fluoreszenzabklingkurven von kristalliner α -CHC (a) und SA (b), aufgenommen mit der UPC-Methode. Die Daten wurden bei $\lambda_d = 430$ nm nach Zwei-Photonen-Anregung bei 800 nm aufgezeichnet. Die durchgezogenen Linien repräsentieren im Text vorgestellte theoretische Abklingkurven, die durch eine Variation der Modellparameter an die Messdaten angefitet wurden. In den Insets sind die Daten auf einer logarithmischen Skala zusammen mit der Apparatefunktion (offen Kreise) dargestellt.

40 kHz abgesenkt wird. Deutlich größer ist die relative Amplitude dieser langlebigen Komponente an Proben, die opake Kristalle wie in Abbildung 6.3(b) enthalten.

Um einen genaueren Einblick in die ultraschnelle Photolumineszenz von α -CHC- und SA-Kristallen zu erhalten, wurde die Zeitauflösung erhöht, indem von diesen Substanzen PL-Abklingkurven durch Anwendung der UPC-Technik und der Zweiphotonen-Femtosekundenanregung bei 800 nm (siehe Abschnitt 3.2) aufgenommen wurden. Exemplarische Ergebnisse werden in Abbildung 6.6 dargestellt. In diesen Experimenten reichte die zeitliche Auflösung von 250 fs aus, um das schnelle anfängliche PL-Abklingen bei $\lambda_d = 430$ nm sowohl in α -CHC, als auch in SA aufzulösen.

Für α -CHC (siehe Abbildung 6.6(a)) ergibt sich auf den ersten 25 ps nach Pulsanregung ein nahezu monoexponentielles PL-Abklingen, was insbesondere die Verwendung einer logarithmischen Intensitätsskala verdeutlicht (siehe Inset in Abbildung 6.6(a)). Wird eine monoexponentielle Funktion mit den Messdaten im Bereich der ersten 25 ps hinter dem Maximum verglichen, ergibt eine Variation der Modellparameter eine minimale Abweichung der Theoriekurve vom Signal bei

einer Lebensdauer von etwa 20 ps. Im späteren Zeitbereich, der etwa 25 ps nach der Photoanregung beginnt, ist der Beitrag einer deutlich langsamer abklingenden Signalkomponente erkennbar.

Die Sinapinsäure (siehe Abbildung 6.6(b)) weist einen sehr schnellen PL-Abklingen im Sub-Pikosekundenbereich auf. Der Signalverlauf ist nahezu monoexponentiell, so dass sich bei einer Darstellung mit logarithmischer Intensitätskala für den PL-Rückgang praktisch eine Gerade ergibt (siehe Inset von Abbildung 6.6(b)). Das Signal kann nach einer Optimierung der Modellparameter gut durch Faltung der Apparatefunktion mit einer monoexponentiellen Funktion beschrieben werden. Aus einer solchen Auswertung resultiert eine PL-Lebensdauer von (400 ± 100) fs ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,07$).

6.3 Diskussion

Grundsätzlich könnten die Abklingkurven, die in den Abbildungen 6.5 und 6.6 gezeigt werden, durch schnelle intramolekulare Relaxationen bzw. Rekombinationen hervorgerufen werden. Der anfängliche Zerfall auf einer 10-ps-Skala, wie er für α -CHC bei blauen Detektionswellenlängen registriert wird, erscheint jedoch zu langsam, um ihn intramolekularen Schwingungsrelaxationen in diesen Molekülen zuzuschreiben [38]. Darüber hinaus berücksichtigt ein solches unimolekulares Modell nicht die durch Bestrahlung induzierte Bildung der neuen und ausgeprägten Emissionsbande im Bereich von 550 nm. Die beobachteten PL-Spektren und Abklingkurven zeigen vielmehr deutliche Analogien zu spektral und zeitlich aufgelösten PL-Signalen, die bei CA-Kristallen registriert und durch die Dynamik der Photodimerisierung bestimmt werden (siehe Kapitel 5). Es wird daher ein Szenario zur Beschreibung der Relaxationsprozesse vorgeschlagen, welches eine Photodimerisierungsreaktion beinhaltet (siehe Abbildung 6.7).

6.3.1 Szenario der Reaktionsdynamik

Das Szenario geht im Wesentlichen davon aus, dass die schnelle Zerfallsdynamik in α -CHC and SA aus einem Photodimerisierungsprozess resultiert. Dies bedeutet, dass der Rückgang der photoangeregten Monomerpopulation

$$d[M_1(t)]/dt = -(k_{MD} + k_e)[M_1(t)] = -k_M[M_1(t)] \quad (6.1)$$

eher von einer Dimerisierungsrate k_{MD} dominiert wird, als von einer strahlenden Rekombination oder von anderen unimolekularen Zerfällen, wie etwa Interne Konversion, welche mit einer Gesamtrekombinationsrate k_e beschrieben werden. Die Daten in Abbildung 6.6(b) deuten an, dass in SA diese Dimerisierung auf einer sub-ps Zeitskala auftritt, und zwar mit $k_{MD}(\text{SA}) = (0,4 \text{ ps})^{-1}$. In α -CHC ist die Dimerisierungsdynamik offenbar mit $k_{MD}(\alpha\text{-CHC}) = (20 \text{ ps})^{-1}$ deutlich langsamer. Die Beobachtung, dass der schnelle anfängliche Zerfall aufgrund der

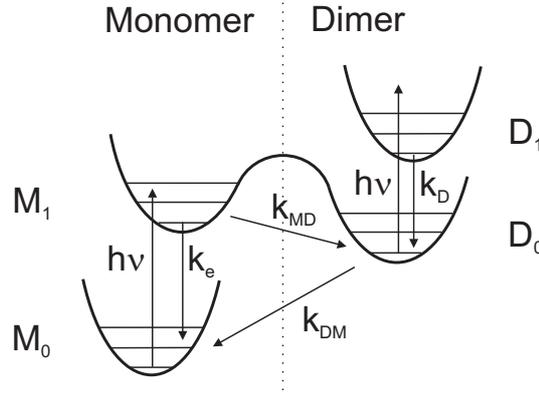


Abbildung 6.7: Schema der Molekülzustände und Reaktionswege, welche am in Abschnitt 6.3 beschriebenen phänomenologischen Modell der photoinduzierten Dimerisierung der Zimtsäurederivate beteiligt sind.

Dimerisierung einen geringeren Beitrag zu den Abklingkurven im roten Spektralbereich liefert, spiegelt den Rückgang der α -CHC-Monomer-Fluoreszenz bei diesen längeren Wellenlängen wider (siehe Abbildung 6.2(a)).

Nach der Photodimerisierung können die Dimere entweder in ihrem elektronischen Grund- (D_0) oder im angeregten Zustand (D_1) vorliegen. Die Bildung angeregter Dimere im D_1 -Zustand würde zu einer erhöhten Dimerfluoreszenz beitragen. Dies wird jedoch weder an frisch präparierten α -CHC-Proben (siehe Abbildung 6.2(a), 0s), noch an der Sinapin- oder der Zimtsäure (siehe Abbildung 5.2) beobachtet. Daher wird angenommen, dass die Dimerisierungsreaktion zum Grundzustand D_0 abläuft.

Die Dimerfluoreszenz könnte innerhalb der Dauer eines Anregungspulses über eine sequentielle Zwei-Photonen-Absorption ($M_0 \rightarrow M_1$, $D_0 \rightarrow D_1$) induziert werden. Unter den in diesen Experimenten vorliegenden Bedingungen ist allerdings die Wahrscheinlichkeit einer Anregung für ein bestimmtes Molekül vergleichsweise klein: Ein 100-pJ-Anregungspuls bei 325 nm enthält etwa $n_P = 10^9$ Photonen. Die Anzahl der bis zu einer Tiefe von d unter der Oberfläche absorbierten Photonen n_{aP} berechnet sich bei Anwendung des Lambert-Beert-Gesetzes mit der Gleichung

$$n_{aP} = n_P (1 - e^{-\alpha d}) . \quad (6.2)$$

α ist der Absorptionskoeffizient der Kristallsubstanz, der nach [70] bei der Anregungswellenlänge von 325 nm für α -CHC bei etwa $2 \cdot 10^5/\text{cm}$ und für SA bei etwa $0,8 \cdot 10^5/\text{cm}$ liegt. Die anfängliche Anregungsdichte N kann mit der Gleichung

$$N = \frac{n_{aP}}{A d} \quad (6.3)$$

berechnet werden. Bei Annahme einer Fokussfläche von $A = 7,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ beträgt sofort nach dem Eintreffen des Laserpulses innerhalb der ersten $d = 50 \text{ nm}$ un-

ter der Kristall-Oberfläche die Anregungsdichte bei α -CHC $N = 1,6 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ und bei SA $N = 0,84 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$. Die Anregungswahrscheinlichkeit liegt also mit den in Kapitel 4 angegebenen Teilchendichten von etwa $4 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$ in der Größenordnung von 10^{-4} innerhalb der ersten $d = 50 \text{ nm}$.³ Eine Zwei-Photonen-induzierte Dimerfluoreszenz kann daher ausgeschlossen werden. Eine solche Dimerfluoreszenz nach sequentieller Zwei-Photonen-Absorption würde außerdem im Gegensatz zu der Intensitätsunabhängigkeit der Ergebnisse in Abbildung 6.2 stark intensitätsabhängige Fluoreszenzspektren zur Folge haben.

Wenn die Lebensdauer k_{DM}^{-1} der Dimere länger als das Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Anregungspulsen ist ($0,25 \mu\text{s}$ bei den ps- und 13 ns bei den fs-Experimenten), dann wird eine kontinuierliche Bestrahlung der Probe eine Zunahme der quasistationären Dimerkonzentration $\langle [D_0] \rangle$ verursachen, die deutlich größer als die nach einem einzelnen Puls erzeugte Dimerkonzentration ist. Im Fall von α -CHC ist diese Eigenschaft sicherlich erfüllt, da die Experimente zu Abbildung 6.2(a) eine Lebensdauer k_{DM}^{-1} von mindestens mehreren Stunden andeuten. Also können dann zwei verschiedene Prozesse durch die Anregungspulse ausgelöst werden: Entweder wird der $M_0 \rightarrow M_1$ Monomer-Übergang angeregt, was das kurzlebige Fluoreszenzabklingen im blauen Spektralbereich in den Abbildungen 6.5 und 6.6 verursacht, oder es kann der $D_0 \rightarrow D_1$ Dimer-Übergang ausgelöst werden. Die induzierte Dimer-Fluoreszenz $D_1 \rightarrow D_0$ ist in diesem Modell die Ursache des langlebigen Fluoreszenzabklingens, der bei Wellenlängen zwischen 475 und 600 nm in Abbildung 6.5(a) beobachtet wird.

Die vergleichsweise langsame Fluoreszenzdynamik $D_1 \rightarrow D_0$ lässt sich offensichtlich nicht gut mit einem monoexponentiellen Abklingen beschreiben, was darauf hindeutet, dass der Rückgang der angeregten Dimerpopulation $[D_1]$ seinen Ursprung nicht nur in der strahlenden Rekombinationsrate k_{Dr} hat. Es zeigt sich, dass die gemessenen Abklingkurven zufriedenstellend beschrieben werden können, wenn man die Existenz eines isotropen, diffusionsbegrenzten, bimolekularen Rekombinationsprozesses annimmt, welcher signifikant zum Zerfall der Dimerpopulation beiträgt. Die Zeitabhängigkeit der Dimer-Anregungsdichte $[D_1]$ folgt daher der Ratengleichung (3.18), wobei in diesem Fall $N(t) = [D_1(t)]$ und $k_{Dr} = 1/\tau_0$ gilt. Analog zu Gleichung (3.23) lautet die Lösung bei einer δ -Pulsanregung dann

$$[D_1(t)] = [D_{1,0}] \frac{\exp(-k_{Dr}t)}{2\beta_2 \sqrt{\pi/k_{Dr}} \cdot \text{erf}(\sqrt{k_{Dr}t}) + 1}. \quad (6.4)$$

$[D_{1,0}] = [D_1(t = 0)]$ ist hier die maximale photoinduzierte Dimerkonzentration. Eine Faltung dieser Gleichung (6.4) mit der Apparatefunktion ergibt dann die PL-Abklingdynamik. Solch eine bimolekulare Rekombinationsdynamik ist bei

³Die Anregungsdichten liegen hier um einen Faktor > 1000 unter den in der MALDI üblichen Werten, so dass kein typischer Ablations- und Ionisationsprozess startet. Eine weitere Abschätzung der anfänglichen Anregungsdichten im Kristall und ein Vergleich mit den Anregungsbedingungen in der MALDI-Anwendung erfolgt in Abschnitt 8.2.

Polymer-Nanostrukturen gut bekannt [79, 80, 81], wo die Exziton-Exziton-Anihilation eine wichtige Rolle spielt. Dieses Modell geht von zufällig verteilten, räumlich festen Dimeren in Mikrokristallen aus, sowie von einer anfänglich räumlich zufälligen Verteilung der optischen Anregungen dieser Dimere. Es wird angenommen, dass die Dimere örtlich fest bleiben, die optischen Anregungen jedoch von Dimer zu Dimer diffundieren können, zum Beispiel durch Nahfeld-Kopplung, also durch einen Energietransfer nach Förster. Der Rekombinationsparameter β_2 stellt sich entsprechend der Gleichung (3.21) dar und hängt quadratisch vom Kontaktradius R_0 ab, welcher typischerweise durch den Bohr-Radius gegeben ist – in diesen Experimenten also näherungsweise durch die Gitterkonstante.

Die maximale Konzentration $[D_1(t = 0)]$ ist mit etwa $(20 \text{ nm})^{-3}$ in den ps-Experimenten vergleichsweise niedrig, und es werden relativ kurze Zeitbereiche betrachtet. Dies führt zu wenigen Diffusionsschritten im Zeitraum der PL-Messung, und daher erscheint es plausibel, dass der Verlauf von $[D_1(t)]$ zufriedenstellend mit der diffusionslimitierten Modellfunktion (3.23) beschrieben werden kann, während ein Vergleich der Signale mit einer Theoriekurve nach dem Modell der starken Diffusion (siehe Gleichung (3.22)) zu keiner guten Übereinstimmung führt.

Für α -CHC wird eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen der TCSPC- und UPC-Messanordnungen und den Vorhersagen des phänomenologischen Dimerisierungsmodells erreicht, wenn zusätzlich zu der Dimerisierungsrate k_{MD} eine strahlende Rekombinationsrate $k_{Dr} = (1,8 \text{ ns})^{-1}$ und ein Annihilationsparameter β_2 von $0,03 \text{ ps}^{-1/2}$ angenommen wird. Wegen der unterschiedlichen Anregungsbedingungen und der damit verbundenen photoinduzierten Dimerkonzentration $[D_{1,0}]$ ergibt sich aus der Evaluierung der UPC-Ergebnisse ein etwas größerer Annihilationsparameter von etwa $\beta_2 = 0,14 \text{ ps}^{-1/2}$ ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,27$). Diese Annihilationsparameter entsprechen nach Gleichung (3.21) Diffusionskonstanten in der Größenordnung von $0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$, welches ein typischer Wert bei konjugierten Polymeren ist [81]. Für eine bessere numerische Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der TCSPC-Experimente und dem Dimerisierungsmodell muss eine leichte Wellenlängenabhängigkeit der Dimerisierungsrate (variierend von $(35 \text{ ps})^{-1}$ bei 410 nm zu $(55 \text{ ps})^{-1}$ bei 500 nm) und der Dimer-Rekombinationsrate k_{Dr} (variierend von $(1,5 \text{ ns})^{-1}$ bei 475 nm zu $(1,8 \text{ ns})^{-1}$ bei 600 nm) zugelassen werden (410 nm: $\chi_{\text{red}}^2 = 1,26$; 475 nm: $\chi_{\text{red}}^2 = 1,93$; 410 nm: $\chi_{\text{red}}^2 = 1,51$; 410 nm: $\chi_{\text{red}}^2 = 1,21$). Die Variationen dieser Parameter ergeben sich vermutlich aus der nicht vollständig quantitativen und vereinfachten Darstellung der Annihilationsdynamik. Das phänomenologische Exziton-Exziton-Annihilationsmodell im Grenzfall der schwachen Diffusion führt jedoch zu einer zufriedenstellenden Beschreibung des nicht-monoexponentiellen Abklingens der α -CHC-Dimerfluoreszenz. Die Abbildungen 6.5 und 6.6 zeigen jeweils berechnete Abklingkurven mit optimierten Fitparametern. Momentan kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass andere Mechanismen zu diesem nicht-monoexponentiellen Zerfall beitragen. Insbesondere ist vorstellbar, dass Fluktuationen

in der Dimerstruktur und/oder -umgebung zu einer inhomogenen Verteilung der Dimerabklingraten führen. Sicherlich sind für einen vollständigen Nachweis des vorhergesagten Diffusionstransports der Dimerexzitonanregung weitere Untersuchungen erforderlich.

Dieses phänomenologische Dimerisierungsmodell ist auch auf die photoinduzierte Fluoreszenzdynamik der SA-Proben anwendbar. In diesem Fall ist die Dimerlebensdauer k_{DM}^{-1} allerdings einige Größenordnungen kürzer als in α -CHC. Die Abwesenheit eines Photodimerisierungsprodukts im PL-Spektrum ist ein Hinweis darauf, dass stabile Dimere in diesem Material nicht oder nur in geringer Zahl gebildet werden, so dass die quasistationäre photoinduzierte Dimerkonzentration zu niedrig ist, um mit unseren experimentellen Geräten nachgewiesen werden zu können. Aus TCSPC-Experimenten mit variabler Wiederholrate der Anregungspulse kann grob eine Lebensdauer von ungefähr $k_{DM}^{-1} \simeq 100 \mu\text{s}$ abgeschätzt werden. Diese geringe Dimerlebensdauer hat zur Folge, dass die quasistationäre Dimerkonzentration $\langle [D_0] \rangle$ in SA deutlich kleiner ist, als in α -CHC und somit auch die Dimerfluoreszenz stark reduziert ist. Im Wesentlichen tritt die Dimerfluoreszenz nur in den Fluoreszenzabklingkurven bei $\lambda_d = 500 \text{ nm}$ auf, wobei die Messdaten auf eine Lebensdauer der Dimeranregung von 1–2 ns hindeuten. Die Existenz der langlebigen Fluoreszenzkomponente schließt aus, dass das PL-Abklingen in SA ausschließlich über einen schnellen unimolekularen Zerfallsprozess wie Interne Konversion beschrieben werden kann.

In das Photodimerisierungs-Bild fügen sich auch die Ergebnisse der Messungen an den opaken SA-Kristallen. Bei diesen scheint die Oberfläche im Vergleich zu den transparenten Kristallen deutlich größer zu sein, so dass für einen größeren Anteil der Moleküle das für die vorgestellte Reaktionsdynamik notwendige Kristallgefüge möglicherweise nicht vorhanden ist. Als Folge könnten sich deutlich mehr Dimere an den Kristallrändern bilden, die in Abwesenheit rücktreibender Kristallkräfte stabil sind. Dies würde erklären, weshalb das 550-nm-PL-Maximum, welches der Dimeremission zugeschrieben wird, bei opaken Kristallen deutlich ausgeprägter ist (siehe grüne PL-Kurve in Abbildung 6.3(d)). Aus einem höheren Anteil an stabilen Dimeren kann zudem die im Vergleich zu der 500-nm-Kurve in Abbildung 6.5(b) größere relative Amplitude der langsam abklingenden Komponente in PL-Abklingkurven von opaken SA-Kristallen bei $\lambda_d = 500 \text{ nm}$ resultieren.

6.3.2 Vergleich der Modellkurven mit dem PL-Abklingen der CA

Eine Bestätigung bzw. Überprüfung des Relaxationsszenarios kann ein Vergleich berechneter Zerfallsfunktionen mit den Abklingkurven aus den CA-Messungen geben. So wird durch eine Variation der Modellparameter untersucht, wie gut die PL-Abklingkurven von CA (siehe Abbildung 5.3) durch eine Addition der

Modellfunktionen für das Monomer- (Gleichung (5.2)) und Dimer-Relaxationsverhalten (Gleichung (6.4)) beschrieben werden können.

Da sich im Verlauf der TCSPC-Messungen bei der CA-Probe die Anfangsanregungsdichten der Monomere $[M_{1,0}]$ und Dimere $[D_{1,0}]$ aufgrund der schnellen Zunahme der Dimerkonzentration und Stabilität der Dimere deutlich ändern, werden diese Größen in den Gleichungen (5.2) und (6.4) zur Beschreibung der Fit-Ergebnisse durch die relativen Amplituden A_1 und A_2 ersetzt. Die Messkurven sind dann eine Überlagerung der Photolumineszenz angeregter Monomere, die monoexponentiell nach der Funktion

$$M_1(t) = A_1 \exp(-t/\tau_M) \quad (6.5)$$

abnimmt, und der Emission angeregter Dimere, deren nicht-monoexponentieller Zerfallsverlauf nach Ersetzung von $[D_{1,0}]$ durch A_2 mit der Gleichung (6.4) beschreibbar ist.⁴

Die bei $\lambda_d = 550$ nm gemessene Kurve wurde ausschließlich mit der Gleichung (6.4) angepasst. Es ergeben sich dann ein $k_{Dr} = (2,22 \text{ ns})^{-1}$ und $\beta_2 = 0,03 \text{ ps}^{-1/2}$ ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,17$). Damit hat der Annihilationsparameter β_2 den gleichen Betrag, wie er in Abschnitt 6.3 für α -CHC vorgestellt wird, was auf ähnliche Relaxationsbedingungen bei den angeregten Dimeren in α -CHC und CA hindeutet. Mit diesen k_{Dr} - und β_2 -Werten als feste Parameter wurde im nächsten Schritt die 400-nm-Kurve mit einer Funktion $(M_1(t) + D_1(t))$ angefitet. Für τ_M resultiert der Wert 90 ps ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,30$), der dann bei der Anpassung der Funktion $(M_1(t) + D_1(t))$ an alle weiteren gemessenen Zerfallskurven ebenfalls festgehalten wurde. Allein durch die Variation von A_1 und A_2 ergaben sich recht gute Annäherungen der Modellfunktionen an die Messwerte (siehe Abbildung 5.3). In der Tabelle 6.1 sind die Amplitudenverhältnisse A_1/A_2 und die χ_{red}^2 -Werte eingetragen, die sich in der Auswertung für die jeweiligen Beobachtungswellenlängen ergaben.

Die PL-Signatur von CA-Kristallen ähnelt somit nicht nur qualitativ der von α -CHC. Nach einer Anpassung der Modellparameter können die theoretischen Abklingfunktionen des Relaxationsmodells den Verlauf der gemessenen PL-Abklingkurven von CA zufriedenstellend beschreiben. Die Ergebnisse dieser Auswertung von CA-Signalen sind ein klarer Hinweis auf die Gültigkeit des in Abschnitt 6.3.1 vorgeschlagenen Relaxationsszenarios.

6.3.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die erste spektral und zeitlich aufgelöste fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der photoinduzierten Dimerisierungsdynamik in

⁴Aufgrund der in Unterkapitel 6.3.1 genannten Gründe und wegen der zur α -CHC ähnlichen Molekülstruktur wird auch hier vom Grenzfall einer *diffusionslimitierten* Annihilation der Dimeranregungen ausgegangen.

λ_d/nm	A_1/A_2	χ_{red}^2
380	1,60	1,35
400	1,14	1,30
425	0,92	1,41
450	0,53	1,17
500	0,17	1,14
550	0,00	1,17

Tabelle 6.1: Verhältnis der relativen Amplitude der Monomer-PL-Abklingkomponente (A_1) zu der der Dimere (A_2), wie sie sich bei der im Text beschriebenen Auswertung der PL-Abklingkurven kristalliner Zimtsäure bei verschiedenen Beobachtungswellenlängen λ_d ergeben. Zusätzlich sind die entsprechenden χ_{red}^2 -Werte eingetragen.

Zimtsäurederivaten vorgestellt. Auf der Grundlage einer Identifikation des Emissionsspektrums von α -CHC-Dimeren war es möglich, die Dimerisierungsdynamiken zeitlich aufzulösen. Diese Dynamiken hängen offenbar sehr empfindlich von der geometrischen Konfiguration der Kristalle ab. Bei α -CHC tritt die Dimerisierung auf einer Zeitskala von 10 ps auf und resultiert in der Bildung eines Dimerprodukts, das für Stunden stabil ist. In der Sinapinsäure existiert der photoangeregte Monomer nur für etwa 0,5 ps und auch das Dimerprodukt ist nur kurzlebig. Diese dramatischen Unterschiede haben offenbar ihren Ursprung in den unterschiedlichen Molekülstrukturen – möglicherweise in der Art und Anzahl der Substituenten am Phenylring – und im Fall der SA kann man vermuten, dass im Kristallgefüge die strikte Ausrichtung der Moleküle und das Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen in der $[10\bar{3}]$ -Ebene [73] eine entscheidende Rolle in der Reaktionsdynamik spielen.

In Kapitel 5 wird die Anwendung derselben experimentellen Methoden auf CA-Kristalle vorgestellt, deren Photodimerisierungsvermögen in der Literatur gut belegt ist (siehe Abschnitt 2.2). Die Auswertung der zu α -CHC auffallend ähnlichen Ergebnisse nach den in diesem Kapitel aufgestellten Relaxationsmodellen demonstriert, dass das hier vorgeschlagene phänomenologische Dimerisierungsmodell auch das PL-Verhalten der CA-Proben beschreiben kann.

Kapitel 7

ps-Photolumineszenz anderer fester Matrixproben

7.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird eine Untersuchung des PL-Abklingens von kristallinen FA-, 2,5-DHB- und 3-HPA-Proben bei verschiedenen Detektionswellenlängen λ_d vorgestellt. Die untersuchten Substanzen haben die gemeinsame Eigenschaft, dass sie, wie α -CHC und SA (siehe Kapitel 6), erfolgreich als Matrixsubstanzen in der MALDI eingesetzt werden. Die FA zählt zudem ebenfalls zu den Zimtsäurederivaten, so dass sich in diesem Fall als Überprüfung des entwickelten Relaxationsszenarios für photoangeregte CA-Kristalle eine Auswertung der PL-Zerfallskurven nach den Modellvorstellungen dieses Szenarios anbot. 2,5-DHB und 3-HPA sind dagegen Derivate der Salicylsäure. Die zeitaufgelösten PL-Messungen sollten hier klären, ob diese Substanzen ein vergleichbares Abklingverhalten wie die Zimtsäurederivate zeigen oder ob für diese andere Beschreibungen des Relaxationsverhaltens erforderlich sind. Im Vergleich zu den bislang zu diesen Substanzen veröffentlichten PL-Daten [19, 25] sollten die Messungen mit einer höheren spektralen und zeitlichen Auflösung aufgezeichnet werden, damit eventuell vorhandene weitere Details der photoinduzierten Relaxationsdynamik erkennbar werden.

7.2 Ferulasäure

Messungen und Ergebnisse

Von kristalliner Ferulasäure wurden PL-Abklingkurven aufgenommen. Die Messungen erfolgten nach dem TCSPC- und UPC-Verfahren (siehe Kapitel 3.1 und 3.2). Für die TCSPC-Messungen wurden die Kristalle mit der Methode des Anlösens präpariert (siehe Abschnitt 4.2). Hier erfolgte die Anregung der Pro-

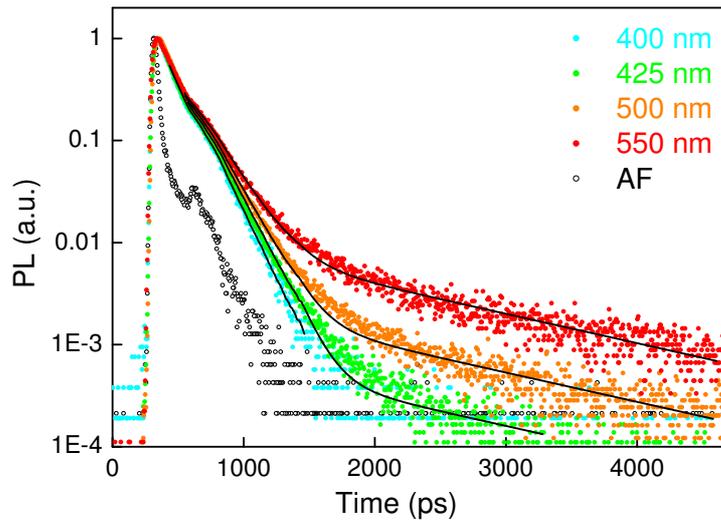


Abbildung 7.1: Normierte Fluoreszenzabklingkurven der Ferulasäure bei verschiedenen Detektionswellenlängen λ_d . Alle Kurven wurden mit der TCSPC-Methode bei Anregung mit 15-ps-Laserpulsen aufgenommen und werden auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt. Zum Vergleich werden mit durchgezogenen Linien mono- bzw. biexponentielle Zerfallsfunktionen dargestellt, die sich aus einer im Text beschriebenen Anpassung durch Variation der Modellparameter an die Messdaten ergeben. AF: Apparatefunktion.

be mit 15-ps-Laserpulsen bei 330 nm und mit einer mittleren Intensität von $0,1 \text{ W/cm}^2$. Zur Präparation der UPC-Proben wurden 9,7 mg FA in 1 ml Ethanol gelöst und hiervon $250 \mu\text{l}$ auf einen Quarzträger gesprüht. Während der UPC-Messungen wurde die Probenemission bei etwa $\lambda_d = 430 \text{ nm}$ detektiert.

Exemplarische, mit der TCSPC-Methode gemessene Abklingkurven sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Beim PL-Zerfall kann wieder grob zwischen einer schnellen und einer langsamen Komponente unterschieden werden. Die Zerfallszeit der schnellen Abklingkomponente liegt im Bereich von 0,1–0,2 ns und die der langsamen beträgt etwa 1,5 ns. Die relative Amplitude des langsamen Abklingsignals nimmt zu höheren Beobachtungswellenlängen λ_d zu. Sie bleibt jedoch im Vergleich zu α -CHC (siehe Abbildung 6.4) und CA (siehe Abbildung 5.3) niedrig, so dass beim höchsten λ_d weiterhin die schnelle Zerfallskomponente in der Messkurve dominiert.

Im Bereich der Maxima der zeitaufgelösten PL-Signale erreichen die Abklingzeiten die Auflösungsgrenze der TCSPC-Anordnung. Daher wurden ergänzende Messungen nach der UPC-Methode durchgeführt. Die Abbildung 7.2 zeigt das resultierende PL-Signal, das von der Probe emittiert wurde. Zum Vergleich sind auf die gleiche Weise gemessene PL-Zerfälle von SA und α -CHC ebenfalls aufgetragen. Hierdurch wird klar erkennbar, dass die mittlere PL-Lebensdauer von FA diejenige von SA und α -CHC überschreitet, welche sich untereinander mit 0,4 ps und 20 ps bereits deutlich unterscheiden. Der PL-Verlauf von FA ist ab et-

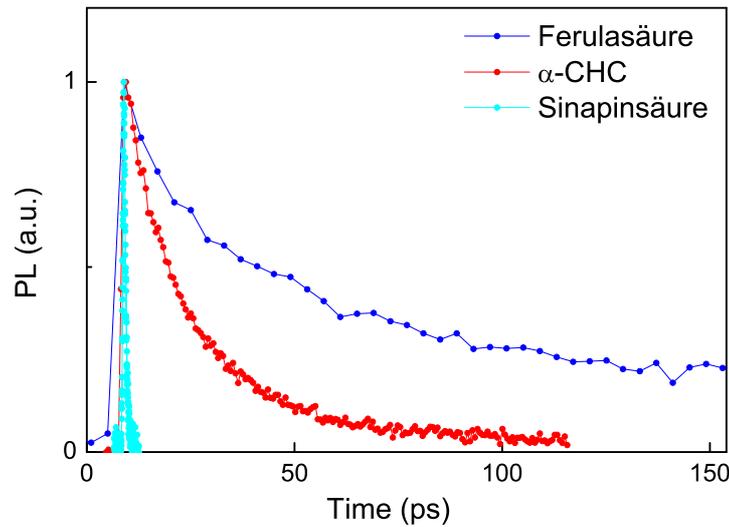


Abbildung 7.2: Normiertes Fluoreszenzabklingen kristalliner Ferulasäure im Vergleich mit dem von α -CHC und SA (siehe Kapitel 6), aufgenommen mit der UPC-Methode bei der PL-Wellenlänge $\lambda_d = 430$ nm nach Zwei-Photonen-Anregung mit 800-nm-Pulsen.

wa 15 ps nach dem Maximum recht gut monoexponentiell mit einer Lebensdauer von etwa 100 ps beschreibbar ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,61$). Zu kürzeren Zeiten ist der Rückgang der Emission noch schneller.

Diskussion

Die auch bei FA beobachtete Kombination aus einer schnellen und einer langsamen, ins Rote zunehmenden PL-Zerfallskomponente ist ähnlich dem PL-Abklingen der CA- (siehe Kapitel 5) und α -CHC-Kristalle (siehe Kapitel 6). Der Grund ist offenbar eine Überlagerung der Emission aus Monomeren und photogenerierten Dimeren. Während bei α -CHC und CA die Erzeugung einer neuen Spezies durch deutliche Änderungen in den stationären PL-Spektren belegt ist, zeigte sich bei Voruntersuchungen an FA, dass hier offenbar eine Bestrahlung der Kristalle in den Emissionsspektren keine ebenso deutlichen Transformationen innerhalb von Minuten erzeugt. Die PL-Spektren wurden nach der Methode in Abschnitt 3.1.3 aufgenommen und hatten zu Beginn der Probenbeleuchtung ein Maximum bei ungefähr 475 nm. Ansonsten ähnelten die Spektren grob dem in [69] veröffentlichten Emissionsspektrum einer festen FA-Schicht. Nach 30 Minuten waren eine leichte Rotverschiebung des Maximums zu knapp 500 nm und eine kleine Schulter bei 525 nm erkennbar.

Die Beobachtungen können ebenfalls mit dem Dimerisierungs-Szenario aus Kapitel 6 in Einklang gebracht werden. Die quasistationären PL-Spektren deuten an, dass sich – wenn überhaupt – eine Dimerisierung nur sehr langsam vollzieht und die Dimere möglicherweise instabil sind. Das vergleichsweise langsame PL-Abklingen während der ersten 100 ps kann auf eine geringere Dimer-Bildungsrate

λ_d/nm	τ_1/ps	χ_{red}^2
400	113	1,25
425	130	2,13
500	143	1,86
550	156	1,22

Tabelle 7.1: PL-Lebensdauern der schnellen Zerfallskomponente τ_1 , wie sie sich nach der im Text beschriebenen Auswertung der PL-Abklingkurven kristalliner Ferulasäure bei verschiedenen Beobachtungswellenlängen λ_d ergeben. Zusätzlich sind die entsprechenden χ_{red}^2 -Werte eingetragen.

k_{MD} als bei α -CHC hinweisen. Der bei roteren λ_d mit kleinem Anteil gemessene langsame PL-Zerfall kann wie in den Kapiteln zuvor Dimeranregungen zugeschrieben werden, die hier aus der geringen Population an Dimeren entstehen.

Die 400-nm-Kurve der zeitaufgelösten Messungen (siehe Abbildung 7.1) verläuft nicht monoexponentiell, denn insbesondere innerhalb der ersten 100 ps nach der Probenanregung ist der PL-Zerfallsverlauf im Vergleich zum Zeitbereich, der 100 ps hinter dem Maximum beginnt, deutlich steiler. In diesem späteren Zeitabschnitt ergibt eine monoexponentielle Anpassung an das 400-nm-Signal (siehe Abbildung 7.1) eine Fluoreszenzlebensdauer von 110 ps ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,25$). Da die langsame Zerfallskomponente bei allen Beobachtungswellenlängen lediglich mit einer vergleichsweise kleinen relativen Amplitude zum Signal beiträgt, ist eine genaue quantitative Beschreibung ihres Abklingverlaufs nicht möglich. Ein monoexponentieller Fit an der 550-nm-Kurve im Zeitbereich von 2,0–4,5 ns hinter dem Maximum ergibt eine Lebensdauer von etwa 1,5 ns ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,03$). Zur Bestimmung von Abklingzeiten für den schnellen Anteil im PL-Zerfall, wurden die Messdaten mit einer biexponentiellen Funktion

$$f(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (7.1)$$

angepasst, wobei für die längere Komponente die Lebensdauer auf 1,5 ns festgelegt wurde. Es zeigte sich, dass vor allem aufgrund der zunehmenden Steilheit des Signals im Bereich des Maximums das biexponentielle Modell zur Beschreibung nicht geeignet ist und außerdem die Auflösungsgrenze der TCSPC-Messanordnung erreicht wird, so dass die Anwendbarkeit eines anderen Abklingmodells schwer zu verifizieren ist. Um zumindest Orientierungswerte für den schnellen Zerfall zu erhalten, wurde der Beginn des Anpassungsbereiches auf etwa 250 ps nach dem Maximum gesetzt. In Abbildung 7.1 sind die resultierenden Fitkurven eingezeichnet. Neben den χ_{red}^2 -Werten sind in Tabelle 7.1 die bei der Annäherung berechneten kurzen PL-Lebensdauern eingetragen. Diese steigen zu größeren λ_d an.

Die mit der UPC-Methode bei $\lambda_d = 430$ nm gemessene PL von FA klingt in den ersten 100 ps deutlich langsamer ab als die von α -CHC und SA. Die UPC-Ergebnisse schließen recht plausibel an die TCSPC-Daten an. Die Lebensdauern

für die schnell abklingende PL-Komponente liegen unter dem von H.-C. Lüdemann *et al.* angegebenen Wert von 0,2 ns für die bei $\lambda_d \approx 450$ nm gemessene PL-Lebensdauer fester FA [19]. Es wurde in dieser Publikation jedoch ein Fehler von 0,2 ns angegeben. In der biexponentiellen Anpassung nicht berücksichtigte Prozesse wie Anregungs-Annihilationen können eine Erklärung sowohl für die im Bereich des Maximums der in Abbildung 7.2 gezeigten Kurve gemessenen höheren Abklingraten sein, als auch für die relativ großen Abweichungen der Fitkurven im Bereich der Steigungsänderung.

7.3 2,5-Dihydroxybenzoesäure

Messungen und Ergebnisse

Von 2,5-DHB-Kristallen wurden PL-Abklingkurven aufgenommen. Die Photolumineszenz wurde nach dem TCSPC-Verfahren (siehe Kapitel 3.1) bei verschiedenen Beobachtungswellenlängen detektiert. Die Kristalle wurden mit einem Spatel und leichtem Druck auf einen Quarzträger gepresst, so dass sie als Probenschicht ohne Einsatz von Lösungsmitteln haften blieb. Für die Messung der zeitaufgelösten Emission wurde die Probe mit ps-Laserlicht einer Intensität von etwa 1 W/cm^2 bei 330 nm angeregt.

Abbildung 7.3 zeigt die Messergebnisse. Das PL-Abklingen bei 390 nm ist gut monoexponentiell mit 670 ps beschreibbar ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,26$). Lediglich im Bereich des Maximums sind in den Residuen geringe Abweichungen von einer zufälligen Verteilung erkennbar, deren Ursache wahrscheinlich in einer nicht idealen Apparatfunktion liegt. Ein biexponentieller Fit (Gleichung (7.1)) an die 500-nm-Kurve ergibt eine gute Anpassung mit den Parameterwerten $\tau_1 = 690$ ps, $\tau_2 = 3160$ ps und $A_2/A_1 = 0,03$ ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,06$). Wird dieser τ_2 -Wert beim Fitten der 420-nm-Kurve festgehalten, führt ein Fit nach Gleichung (7.1) zu einer guten Anpassung mit den Ergebnissen $\tau_1 = 680$ ps und $A_2/A_1 = 0,01$ ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,25$). Mit den praktisch konstanten Lebendauern τ_1 und τ_2 genügt somit allein eine Variation des Amplitudenverhältnisses A_2/A_1 in einer biexponentiellen Funktion, um den Verlauf aller PL-Abklingkurven der 2,5-DHB beschreiben zu können.

Diskussion

Der deutlich biexponentielle Verlauf der 2,5-DHB-Emission weist auf die Existenz zweier Spezies in den Kristallen hin. Sofern zu Beginn der PL-Messungen eine reine Probe vorlag, sollte die zweite Abklingkomponente entweder aus einer zweiten Molekülsorte resultieren, die durch Bestrahlung der Probe entstand, oder aus der Erzeugung einer zweiten Anordnungsweise der 2,5-DHB-Moleküle im Kristall. Bei dieser Probe existieren zwar keine Hinweise darauf, dass eine der beiden Spezies ein Photoprodukt darstellt. Das schnelle Abklingen mit einer Lebensdauer von 0,68 ns deutet jedoch das Vorliegen einer photoinduzierten Reaktion oder

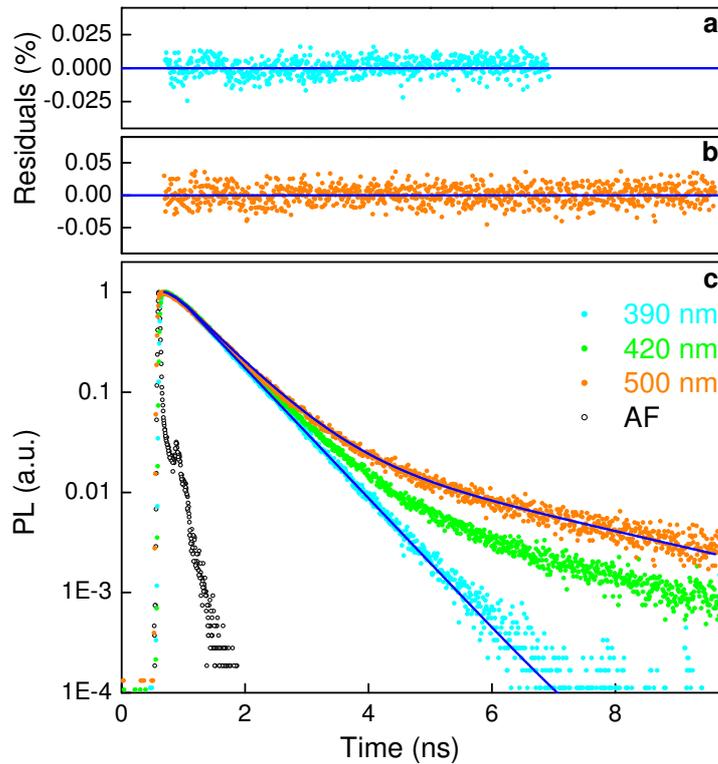


Abbildung 7.3: (c) Fluoreszenzabklingkurven kristalliner 2,5-Dihydroxybenzoesäure bei verschiedenen Detektionswellenlängen λ_d (Punkte). Alle Kurven wurden mit der TCSPC-Methode bei Anregung mit 15-ps-Laserpulsen aufgenommen und werden nach einer Normierung auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus einer Modellierung der Zerfallsdynamik mit einer monoexponentiellen Funktion bei $\lambda_d = 390$ nm (Residuen hierzu in (a)) und mit einer biexponentiellen Funktion bei $\lambda_d = 500$ nm (Residuen hierzu in (b)). AF: Apparatefunktion.

eines Energietransfers zu einer Akzeptorspezies an, wobei der monoexponentielle Signalverlauf zudem vermuten lässt, dass solche in nächster Umgebung des Absorptionsortes stattfinden.

Kristallographische Untersuchungen ergaben einen Dimorphismus bei der 2,5-DHB [75]. In Abhängigkeit von der Wahl des Lösungsmittels können sich zwei unterschiedliche Kristallstrukturen bilden, die in einen Salicylsäure-artigen und einen Benzoesäure-artigen Typ unterschieden werden. Möglicherweise kann auch eine spätere Bestrahlung der Kristalle Transformationen der Molekülanordnung bewirken, so dass Anregungszustände der einen Sorte schnell abgebaut werden, während relaxierende Anregungszustände des zweiten Typs für die langsame Abklingkomponente im roten Wellenlängenbereich verantwortlich sind. Denkbar wäre auch, dass die beiden Kristallanordnungen schon vor der Bestrahlung in der Probe vorhanden sind, und ein Energietransfer zwischen diesen beiden den schnellen Zerfallsanteil verursacht. Dies würde jedoch Diffusionsprozesse im Kris-

tall voraussetzen, die die Beobachtung nahezu monoexponentieller PL-Zerfälle unwahrscheinlich machen.

Ein anderer Erklärungsansatz für das biexponentielle PL-Abklingverhalten können *excited state intramolecular proton transfer*-Prozesse (ESIPT) sein. Diese werden von A. Weller unter anderem für Salicylsäuremoleküle postuliert [82]. In [83] wird angenommen, dass ESIPT-Reaktionen eine Tautomerie in Salicylsäurekristallen erzeugt, die deren Emissionscharakteristiken erklären kann. Die Salicylsäuremoleküle sind in diesen Kristallen wie bei 2,5-DHB als Dimere angeordnet, die über die Carboxylgruppe verbunden sind. Verlagerungen der Protonen fänden hier gleichzeitig innerhalb der beiden sich gegenüberstehenden Carboxylgruppen statt, so dass in dem einen Fall jeweils die beiden Hydroxylgruppen in den Molekülen benachbart sind (D-Form) und in dem anderen Fall die Hydroxylgruppe am Phenylring neben dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom der Carboxylgruppe liegt (T-Form). In 2,5-DHB kann möglicherweise eine solche ESIPT-Rate die schnelle Abklingkomponente verursachen, während die langsame PL-Komponente im roten Wellenlängenbereich von angeregten Isomeren in der T-Form emittiert wird.

Die in den eigenen Experimenten gemessene mittlere Lebensdauer der schnellen Zerfallskomponente von 680 ps liegt innerhalb der $\pm 0,2$ -ns-Fehlertoleranz der Messwerte von H.-C. Lüdemann *et al.*, welche für mikrokristalline Proben als PL-Lebensdauer 0,6 ns bei $\lambda_d \approx 420$ nm und für größere Kristalle 0,8 ns angeben [19]. In der MALDI-Forschung werden anhand von Untersuchungen an 2,5-DHB-Kristallen Singlett-Singlett-Annihilationsprozesse als Ursache für die Matrixionen-Erzeugung diskutiert [1, 19] (siehe Abschnitt 2.1). Aus den nicht-exponentiellen Verläufen der Abklingkurven wurde in den vorangehenden Kapiteln auf mögliche Annihilationsprozesse geschlossen. Ein vergleichbarer Hinweis auf eine Annihilationsdynamik ist bei diesen 2,5-DHB-Messdaten jedoch nicht erkennbar. Möglicherweise stammen die Schwankungen in der Verteilung der Residuen zur Anpassung an die 390-nm-Kurve in Abbildung 7.3 aus nicht modellierten Annihilationsprozessen.

7.4 3-Hydroxypicolinsäure

Messungen und Ergebnisse

Die zeitaufgelöste Photolumineszenz von 3-HPA-Kristallen wurde nach der TCSPC-Methode (siehe Kapitel 3.1) bei verschiedenen Beobachtungswellenlängen aufgenommen. Durch Anlösen mit Wasser (siehe Abschnitt 4.2) wurden die Kristalle auf einen Quarzträger fixiert. Für die TCSPC-Messung wurde die Probe mit ps-Laserlicht einer Intensität von etwa $0,1 \text{ W/cm}^2$ bei 330 nm angeregt.

Die Abbildung 7.4 zeigt die Ergebnisse der Messung. Das PL-Abklingen bei $\lambda_d = 390$ nm ist gut monoexponentiell mit einer Fluoreszenzlebensdauer von 85 ps

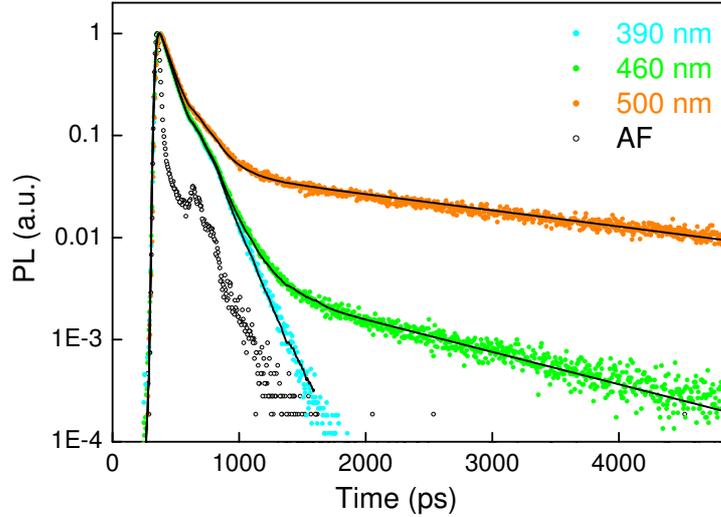


Abbildung 7.4: Fluoreszenzabklingkurven kristalliner 3-Hydroxypicolinsäure bei verschiedenen Detektionswellenlängen λ_d . Alle Kurven wurden mit der TCSPC-Methode bei Anregung mit 15 ps-Laserpulsen aufgenommen und werden nach einer Normierung auf einer logarithmischen Intensitätsskala dargestellt. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus einer Anpassung an eine mono- bzw. biexponentielle Zerfallsfunktion. AF: Apparatefunktion.

anfitzbar ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,33$). Die weiteren 3-HPA-Messkurven können gut mit einer biexponentiellen Funktion (Gleichung (7.1)) angepasst werden. Bei $\lambda_d = 460$ nm ergeben sich die Werte $\tau_1 = 86$ ps, $\tau_2 = 1,4$ ns sowie $A_2/A_1 = 0,003$ ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,19$), und bei $\lambda_d = 500$ nm erhält man $\tau_1 = 91$ ps, $\tau_2 = 2,7$ ns und $A_2/A_1 = 0,026$ ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,36$).

Diskussion

Die hier gemessene mittlere Lebensdauer der schnellen Zerfallskomponente von 85 ps liegt nicht mehr innerhalb der $\pm 0,2$ -ns-Fehlertoleranz der PL-Lebensdauer von 0,4 ns, welche an mikrokristallinen 3-HPA-Proben von H.-C. Lüdemann *et al.* bei $\lambda_d \approx 420$ nm ermittelt wurde [19]. An größeren Kristallen wurde jedoch von derselben Gruppe eine Zerfallszeit von 0,2 ns gemessen. Der schnelle PL-Zerfall bei $\lambda_d = 390$ nm und die zusätzliche langsam abklingende PL-Komponente bei den größeren Beobachtungswellenlängen weisen wieder auf die Existenz mindestens zweier Spezies hin, wobei wiederum die Lebensdauer der 390-nm-Emission von unter 0,1 ns andeutet, dass neben den üblichen strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallskanälen eine photoinduzierte Reaktion stattfindet, die mit einer hohen Rate die Besetzung der Anregungszustände entleert. Der monoexponentielle Signalverlauf unterstützt auch hier die Annahme, dass die Reaktionen überwiegend im Bereich der nächsten Nachbarmoleküle des Photoanregungsortes geschehen. Aufgrund der Verwandtschaft der Molekülstruktur mit der von 2,5-DHB wäre im

Prinzip auch hier ein Erklärungsansatz nach dem ESIPT-Prozess denkbar (siehe Abschnitt 7.3).

Während bei 3-HPA die Abklingzeiten des schnellen Zerfalls nahezu übereinstimmen, sind im Gegensatz zu 2,5-DHB die Lebensdauern der langen Abklingkomponente in den 460- und 500-nm-Kurven deutlich unterschiedlich. Eine mögliche Ursache hierfür kann eine Variation der Anregungsenergien bei den Molekülen der zweiten Spezies sein, die wiederum Anregungstransferprozesse auslösen, so dass innerhalb der zweiten Spezies Zustände mit höheren Anregungsenergien schneller entleert werden. Solche Anregungstransferprozesse bewirken allerdings üblicherweise Signalverläufe, die von einer einfachen exponentiellen Funktion abweichen.

3-HPA besitzt ein Stickstoffatom als Heteroatom im Phenylring, weshalb erwartet werden kann, dass hierdurch ein *intersystem crossing* zu Tripletanregungen begünstigt ist. H. Ehring und B. U. R. Sundqvist beobachteten $19 \mu\text{s}$ nach einer Laserpulsanregung von 3-HPA-Festkörperproben in PL-Spektren zusätzlich zum ursprünglichen PL-Maximum bei 430 nm einen weiteren Peak bei etwa 500 nm [25]. Diesen deuten sie als ein Phosphoreszenzsignal und die späte Emission bei 430 nm als *delayed fluorescence*. Eine Besetzung der Tripletzustände hat jedoch vermutlich praktisch keinen Einfluss auf die PL-Verläufe in den eigenen Messungen, da die zu erwartenden Lebensdauern der Triplet-bedingten Emissionen deutlich größer als der betrachtete Zeitbereich sein werden, so dass diese allenfalls als Signaluntergrund registriert werden.

Kapitel 8

Ultraschnelle Photoreaktionen in Mischproben aus Zimtsäure- verbindungen und Peptiden

8.1 Einleitung

In Kapitel 6 wurden PL-spektroskopische Untersuchungen an reinen α -CHC- und Sinapinsäure-Proben vorgestellt. Die Ergebnisse wurden mit einer Zeitauflösung bis in den Sub-Pikosekundenbereich gewonnen und anhand eines Photodimerisierungsmodells erfolgreich interpretiert. Häufigen Einsatz finden die Zimtsäureverbindungen α -CHC und Sinapinsäure als Matrixsubstanzen in der MALDI. Eine aus der Perspektive der MALDI-Forschung naheliegende Fortsetzung der Untersuchungen von Kapitel 6 ist daher eine Anwendung auf MALDI-typische Proben, d. h. auf Mischproben aus Analytmolekülen und Zimtsäurederivaten.

Über die Relaxationsdynamik der angeregten Zustände in festen MALDI-Matrices ist bislang wenig bekannt. Außer den Untersuchungen dieser Arbeit existieren weder zu reinen Matrixsubstanzen noch zu Matrix-Analyt-Mischungen transiente PL-Messungen mit Zeitauflösungen bis in den Sub-Pikosekundenbereich, obwohl die genaue zeitliche Signatur der Relaxationsdynamik von hoher Bedeutung ist, da sie wertvolle Informationen über Abläufe der Energiespeicherung, -konzentration und -freisetzung in der Matrix liefert. Auch ist die Identifikation von Relaxationsschritten denkbar, die zu Ladungstransferreaktionen führen. Hierzu zählen auch Photoisomerisierungsreaktionen, die an Proben der Zimtsäure und zahlreichen ihrer Derivate neben der Photodimerisierung beobachtet werden können. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die in Abschnitt 2.2 vorgestellte *p*-Coumarinsäure, welche als Chromophor des Photorezeptor-Proteins PYP (*photoactive yellow protein*) im Gefüge der Proteinstruktur nach einer Lichtanregung über eine Isomerisierungsreaktion den Photozyklus startet, zu dem dann auch der Transfer eines Protons gehört [40, 41, 42].

In diesem Kapitel wird eine experimentelle Untersuchung der Dynamik angeregter elektronischer Zustände in festen Matrix-Analyt-Mischungen vorgestellt. Dazu wurden als systematischer Anschluss an die Arbeiten im Kapitel 6 dieselben Zimtsäurederivate α -CHC und SA als Matrices verwendet und das Peptid Angiotensin II als Analyt hinzugegeben. Die resultierenden festen Proben werden in ähnlicher Form in MALDI-Analysen verwendet. Durch den Einsatz sowohl quasistationärer als auch fs- und ps-zeitaufgelöster PL-Spektroskopie soll das PL-Verhalten der Mischproben beobachtet werden, um daraus Informationen über den Einfluss der Peptide auf die Relaxationsdynamik im kristallinen Mischgefüge zu gewinnen.

8.2 Messungen und Ergebnisse

Zur Herstellung der Proben wurden jeweils 10 mg α -CHC oder SA in 1 ml Ethanol gelöst. 0,15 ml dieser Lösungen wurden dann mit 0,25 ml wässriger Angiotensin II-Lösung vermischt. Diese Lösungen enthielten zwischen 0 und 0,5 mg Peptid. Die Matrix-Peptid-Mischlösungen wurden nach dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Verfahren auf Quarzträger gesprüht. Die Schichten der gesprühten Proben hatten eine mittlere Dicke von etwa $15 \mu\text{m}$. Für die stationären und TCSPC-PL-Messungen wurde der maximale Anteil von 0,5 mg Angiotensin II verwendet. Das Teilchenverhältnis von Peptid- zu Matrixmolekülen betrug dann 1:17 bei α -CHC und 1:14 bei SA.

Abbildung 8.1 zeigt eine optische Mikroskopaufnahme von unbehandelten Sinapinsäurekristallen und im Vergleich dazu Elektronenmikroskop-Aufnahmen von gesprühten Sinapinsäureschichten mit und ohne Zugabe von Angiotensin II. In allen Aufnahmen sind deutlich kristalline Strukturen erkennbar, die bei den gesprühten Proben in 8.1(b) und (c) allerdings deutlich kleinere Abmessungen von nur wenigen μm besitzen als bei den Kristalliten in 8.1(a). Deren Abmessungen betragen $20 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$ und sind damit ungefähr 10-mal größer. Während in Abbildung 8.1(b) bei der reinen gesprühten SA-Schicht die Kristalle überwiegend parallel zur Substratfläche angeordnet sind und der Materialauftrag recht kompakt erscheint, ist die Struktur der SA-Peptid-Mischung mit den aufgestellten, Platten-ähnlichen Kristalliten in Abbildung 8.1(c) zerklüfteter.

Diskussion der Anregungsdichte

Zum Auslösen des MALDI-Prozesses ist eine minimale Fluenz der Anregungspulse von 30 J/m^2 erforderlich [2]. In den stationären PL- und TCSPC-Experimenten wurden Anregungspulse bei einer Wiederholrate von 4 MHz eingesetzt, welche nach einer Frequenzverdopplung eine Wellenlänge von etwa 325 nm und Pulsenergien von 100 pJ hatten. Die Fluenz der hierbei eingesetzten 15-ps-Laserpulse beträgt etwa $0,1 \text{ nJ}/((50 \mu\text{m})^2\pi) \approx 0,013 \text{ J/m}^2$. Mit diesen Pulsen kann in α -

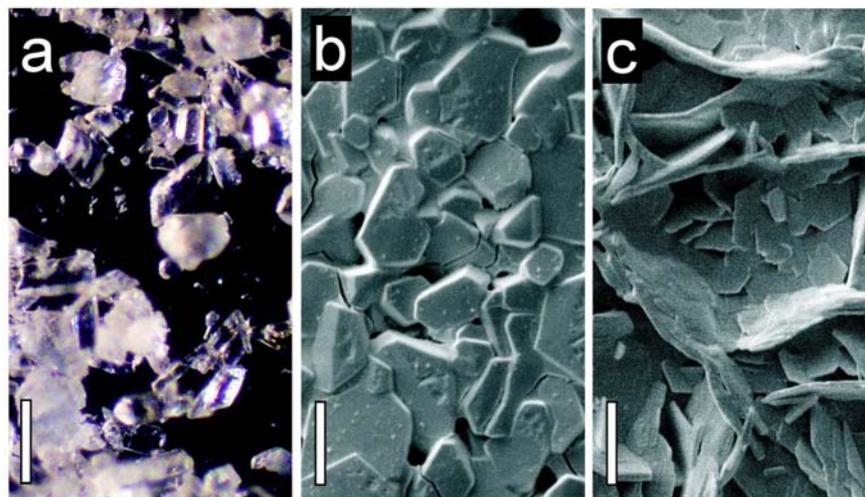


Abbildung 8.1: Lichtmikroskopische Aufnahme von reinen SA-Kristallen (a) sowie Elektronenmikroskopische Aufnahmen von geprühten SA-Mikrokristalliten ohne (b) und mit (c) Zugabe des Peptids Angiotensin II. Die Länge des weißen Strichs entspricht in (a) $100\ \mu\text{m}$ und in (b) bzw. (c) $5\ \mu\text{m}$. Das Teilchenverhältnis von Peptid- zu SA-Molekülen betrug 1:14.

CHC-Kristallen bei Annahme eines Fokusdurchmessers von $100\ \mu\text{m}$ eine anfängliche Anregungsdichte von ungefähr $4 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ in einer 10-nm-dicken Schicht direkt an der Probenoberfläche erzielt werden. Dies entspricht einem Energieeintrag von $0,25\ \text{J}/\text{cm}^3$. Eine Energiedichte von $1\ \text{kJ}/\text{cm}^3$ gilt jedoch als Minimum in der UV-MALDI-Anwendung [2]. Mit den beschriebenen ps-Pulsen wird etwa jedes 8400. Molekül in den Matrixkristallen angeregt, so dass die angeregten Moleküle einen mittleren Abstand von etwa 20 Molekülen (oder ungefähr 13 nm) besitzen.

Die Fluenz der auf die Probe auftreffenden fs-Laserpulse mit einer Wellenlänge von etwa 800 nm wird auf $1\ \text{nJ}/(1,5\ \mu\text{m}^2\pi) \approx 140\ \text{J}/\text{m}^2$ geschätzt. Da die Proben dieser Arbeit das Licht der 800-nm-Laserpulse nur über Zwei-Photonen-Anregungen absorbieren können, wird nur ein kleiner Teil der Lichtenergie vom Probenmaterial aufgenommen. Die Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten der verwendeten Matrices sind nicht bekannt. In Kapitel 10 ergibt eine Abschätzung für die unter den gleichen experimentellen Bedingungen angeregten Polymerproben, dass durch die Zwei-Photonen-Absorption 1 Prozent des Anregungslichtes auf einem $1\text{-}\mu\text{m}$ -langen Weg durch die Probe absorbiert werden. Bei einer Annahme, dass die Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten bei den Matrices gleich hoch sind, läge der Energieeintrag pro Volumen bei $70\ \text{J}/\text{cm}^3$ und somit ebenfalls deutlich unter dem Mindesteintrag für eine erfolgreiche Anwendung der MALDI [2]. Aufgrund dieser Abschätzungen wird angenommen, dass die Anregungsbedingungen in den Experimenten dieser Arbeit weit von denen entfernt sind, die den MALDI-Prozess typischerweise auslösen.

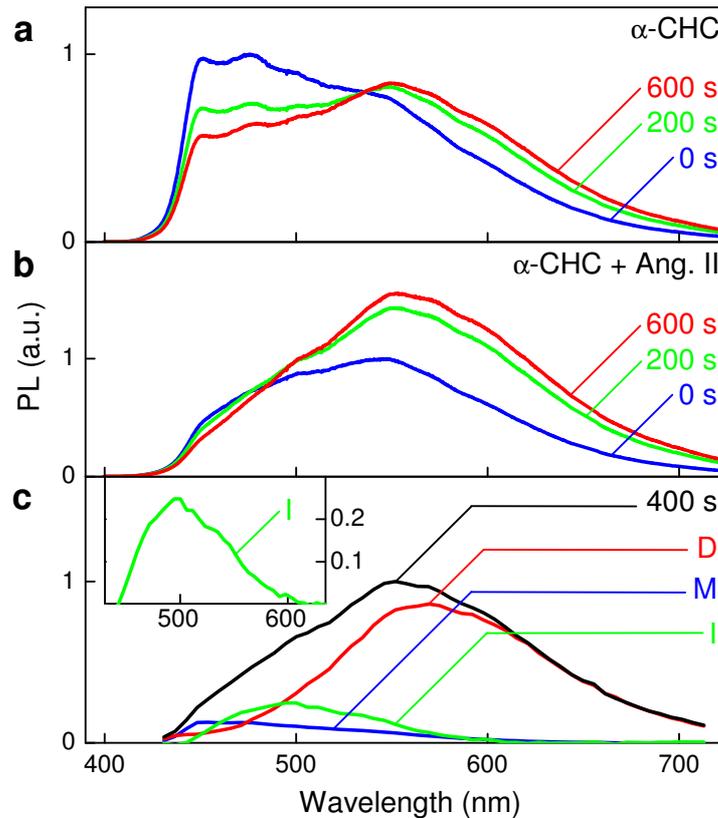


Abbildung 8.2: Fluoreszenzspektren von α -CHC-Festkörperproben, aufgenommen nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 325 nm und der Intensität von 5 W/cm^2 . Die Zeitangaben stehen für die jeweilige Bestrahlungsdauer. (a) Reines α -CHC: Die strukturlose Emissionsbande bei $\lambda_d = 550 \text{ nm}$, welche im Verlauf der Bestrahlung anwächst, wird der Emission von Dimeren zugeschrieben. (b) α -CHC-Peptid-Mischung: Die Zugabe des Peptids Angiotensin II bewirkt eine starke Abnahme der PL bei den kurzen Wellenlängen, welche den α -CHC-Monomeren zugeschrieben wird. (c) Darstellung der mit einer im Text beschriebenen Näherungsroutine isolierten Spektren der Monomere (M), Dimere (D) und des 490-nm-Signals (I, im Inset vergrößert dargestellt) einer α -CHC-Peptid-Mischung. Die schwarze Linie ist eine Summe aus den isolierten Spektren und entspricht im Verlauf nahezu dem nach 400 s gemessenen PL-Spektrum.

Stationäre Photolumineszenz

Von den gesprühten α -CHC- und SA-Proben jeweils ohne und mit Peptidzugabe wurde die zeitliche Entwicklung der PL-Spektren im Verlauf ihrer Bestrahlung aufgenommen. Die Messungen erfolgten nach der in Abschnitt 3.1.3 vorgestellten Methode bei einer Probenanregung mit 325-nm-Pikosekundenpulsen und mit einer mittleren Intensität von 5 W/cm^2 . Die Ergebnisse werden in den Abbildungen 8.2(a),(b) sowie 8.3(a),(b) präsentiert. Bei allen Spektren kann beobachtet werden, dass mit zunehmender Bestrahlungszeit innerhalb von ca. 10 Minuten eine Transformation der Emissionskurven zu einer breiten Bande mit einem Ma-

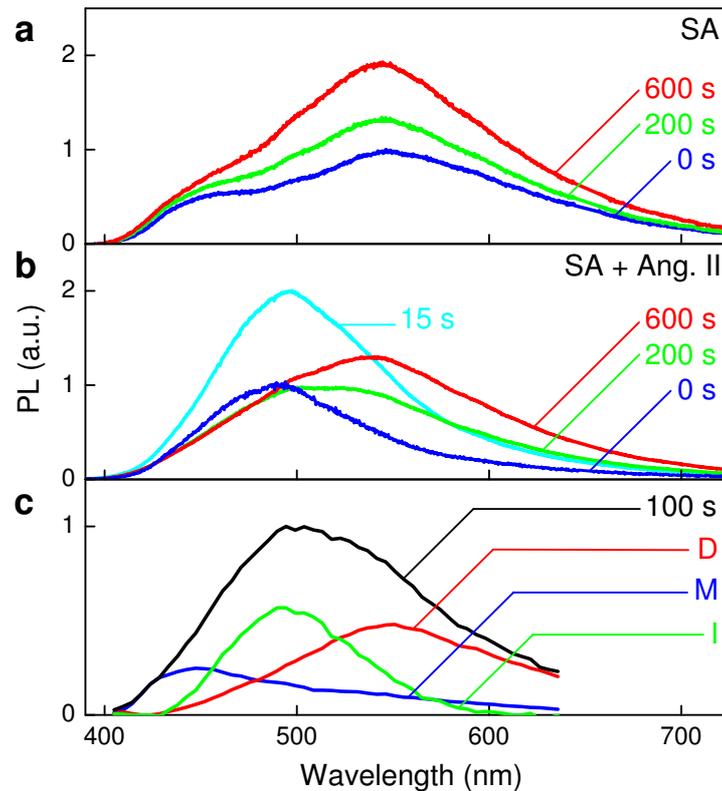


Abbildung 8.3: Fluoreszenzspektren von SA-Festkörperproben, aufgenommen nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 325 nm und der Intensität von 5 W/cm^2 . Die Zeitangaben stehen für die jeweilige Bestrahlungsdauer. (a) Reines SA: Das PL-Maximum bei $\lambda_d = 550 \text{ nm}$ resultiert vermutlich aus emittierenden SA-Dimeren. (b) SA-Peptid-Mischung: Die Zugabe von Angiotensin II erzeugt die Emission eines Photoprodukts mit einem Maximum zu Beginn der Bestrahlung. (c) Darstellung der mit einer im Text beschriebenen Näherungsroutine isolierten Spektren der Monomere (M), Dimere (D) und des 490-nm-Signals (I) einer SA-Peptid-Mischung. Die schwarze Linie ist eine Summe aus den isolierten Spektren und entspricht im Verlauf nahezu dem nach 100 s gemessenen PL-Spektrum.

ximum bei 550 nm stattfindet.

Bezüglich der Form und zeitlichen Veränderung sind die PL-Spektren der Peptid-freien α -CHC-Schichten in Abbildung 8.2(a) den in Kapitel 6 präsentierten α -CHC-Spektren recht ähnlich, welche an Kristallen mit einer Größe von etwa $20\text{--}50 \mu\text{m}$ gemessen wurden. Die Emission bei 450 nm nimmt ab, während das Signal bei 550 nm zunimmt. Bei ungefähr 530 nm wird wiederum ein quasi-isosbestischer Punkt beobachtet. Im Kapitel 6 wird diese Photoreaktion durch eine mit der Bestrahlung zunehmende Dimerisierung erklärt, d. h. die Monomeremission bei ca. 450 nm nimmt zugunsten der Dimeremission bei 550 nm ab.

Die SA-Spektren in Abbildung 8.3(a) unterscheiden sich dagegen von den Spektren, die an größeren Kristallen aufgenommen und in Kapitel 6 präsent-

tiert wurden. Die Spektren dieser deutlich größeren Kristalle änderten sich nicht während der Zeit der Bestrahlung und hatten ein Signalmaximum bei 450 nm, dem Maximum der Monomeremission. An den Spektren der gesprühten SA-Schichten wird dagegen eine weitere breite Emissionsbande mit einem kontinuierlich wachsenden Maximum bei 550 nm beobachtet. Bei 450 nm ist lediglich eine Schulter erkennbar. Außerdem zeigen die Spektren von Abbildung 8.3(a) eine leichte Schulter bei etwa 500 nm. Dass die SA-Spektren in 8.3 im Gegensatz zu den in Kapitel 6 vorgestellten ein deutliches 550-nm-Maximum aufweisen, deutet darauf hin, dass durch die Präparation nach dem Sprühverfahren die Formation von Dimeren begünstigt und/oder die Lebensdauer der Dimere erhöht wird. Dies kann durch die unterschiedlichen Kristallmorphologien mit ihren unterschiedlichen Oberflächenanteilen (siehe Abbildung 8.1) ausgelöst worden sein.

Emissionsspektren von α -CHC- und SA-Proben, die Angiotensin II mit einer Konzentration von $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ enthalten, werden in den Abbildungen 8.2(b) und 8.3(b) präsentiert. Im Vergleich zu Abbildung 8.2(a) ist die Emission aus dem α -CHC-Mischkristall bei 450 nm von Beginn der Bestrahlung an stark reduziert, während im roten Wellenlängenbereich das Signal dem Spektrum von α -CHC ohne Peptid ähnlich bleibt. Außerdem ist eine Signalschulter bei etwa 500 nm erkennbar. Das PL-Spektrum von SA mit Angiotensin II in Abbildung 8.3(b) zeigt als auffällige Abweichung zu Peptid-freien Proben kurz nach Beginn der Bestrahlung das Entstehen einer neuen PL-Bande mit einem deutlichen Maximum bei etwa 490 nm. Diese Emissionsbande kann nicht durch ein modifiziertes Verhältnis der in Kapitel 6 präsentierten Monomer- und Dimer-Spektren erklärt werden. Sie geht im Laufe der Beleuchtungszeit wieder zurück, und das Spektrum nimmt wie das der anderen in 8.2 und 8.3 eine Form mit einem im Laufe der Zeit steigenden Maximum bei 550 nm an. Schwache Signalschultern bei etwa 500 nm können auch in den Emissionsspektren der Abbildungen 8.2(a) und (b) sowie in 8.3(a) festgestellt werden. Bei SA-Proben mit geringeren Peptidkonzentrationen ist das Maximum des 490-nm-Signals kleiner.

Abbildung 8.4 zeigt weitere Ergebnisse von stationären PL-Messungen an SA-Proben mit eingebetteten Peptiden. Dargestellt wird in Abbildung 8.4(a) die PL-Intensität im Wellenlängenbereich des 490-nm-Maximums in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer. Die stärkste Intensität wird etwa 15 s nach Beginn der Bestrahlung erreicht. Ein Vergleich der nach 0 und nach 15 s aufgenommenen PL-Spektren in Abbildung 8.4(b) zeigt die relative Zunahme der Emission. Wird die 15-s-Kurve von der 0-s-Kurve abgezogen, nachdem beide Spektren so skaliert wurden, dass sie im Bereich $> 550 \text{ nm}$ nahezu deckungsgleich verlaufen, ergibt sich ein Differenzspektrum, dessen Verlauf (siehe Abbildung 8.4(c)) bezüglich Maximum und Form Ähnlichkeit mit dem PL-Spektrum aufweist, das an transparenten SA-Kristallen gemessen (siehe Abbildung 6.2(b)) und als Emission angeregter Monomere identifiziert wurde.

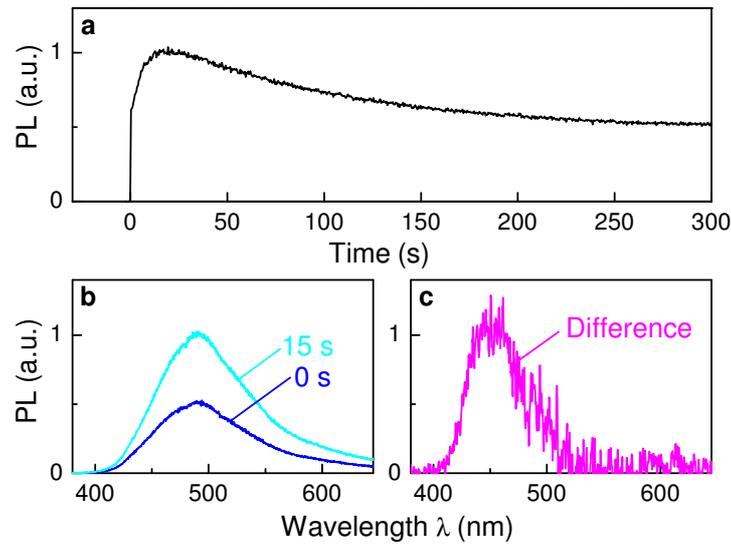


Abbildung 8.4: (a) Zeitlicher Verlauf der PL-Intensität bei 490 nm einer SA-Peptid-Mischung, (b) Fluoreszenzspektren dieser Probe nach 0 und 15 s Bestrahlung sowie (c) die normierte Differenz dieser Spektren bei Subtraktion der 15-s-Kurve von der 0-s-Kurve nach einer Anpassung im Bereich > 550 nm; aufgenommen bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 325 nm und einer Intensität von 5 W/cm^2 .

Zeitaufgelöste Photolumineszenz

Normierte PL-Abklingkurven von α -CHC und SA ohne und mit eingebetteten Peptidmolekülen werden in Abbildung 8.5 präsentiert. Sie wurden mit der TCSPC-Methode (siehe Abschnitt 3.1) nach einer Probenanregung mit 325-nm-Pikosekundenpulsen aufgenommen. Bei beiden Derivaten können die Verläufe grob als eine Kombination einer lang- mit einer kurzlebigen Zerfallskomponente betrachtet werden. Die Zunahme der langlebigen Komponente mit wachsender Beobachtungswellenlänge λ_d wird in Kapitel 6 bei Peptid-freien Proben damit erklärt, dass die Dimeremission im Vergleich zu der Monomer-PL eine höhere Lebensdauer aufweist und spektral rotverschoben liegt. Die relative Amplitude der langsam abklingenden Signalkomponente in den Kurven der Peptid-freien SA-Proben (siehe Abbildung 8.5(b)) ist sehr viel höher als in den SA-Ergebnissen im Kapitel 6.

Die Einbettung von Angiotensin II erhöht den Anteil der langlebigen PL-Abklingkomponente in beiden Zimtsäurederivaten. Im Fall von α -CHC kann dies bei Detektionswellenlängen zwischen 410 und 525 nm beobachtet werden. Bei $\lambda_d = 410$ nm und ≥ 525 nm sind die Verläufe der Proben mit und ohne Gastmoleküle dagegen fast identisch. Im Fall der α -CHC ist die Rate der detektierten Photonen in den Peptid-enthaltenden Proben immer deutlich niedriger. Bei der Sinapinsäure ist die relative Zunahme der langsamen Abklingkomponente nach Peptidzugabe noch offensichtlicher als bei α -CHC. Hier ist bei den Proben mit

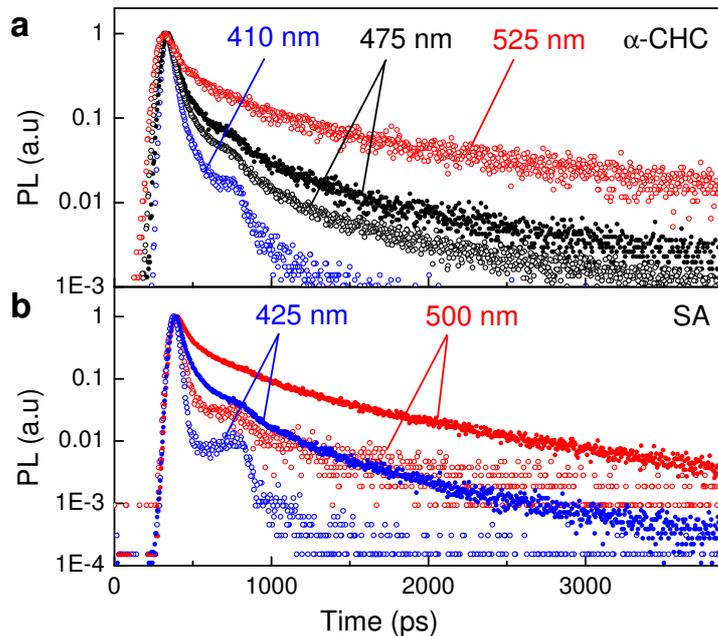


Abbildung 8.5: Normierte Fluoreszenzabklingkurven von α -CHC (a) und SA (b), gemessen bei verschiedenen Detektionswellenlängen λ_d an Proben mit (Punkte) und ohne (Kreise) Zugabe des Peptids Angiotensin II. Die Kurven wurden mit der TCSPC-Methode nach Anregung bei 325 nm mit 15-ps-Laserpulsen aufgenommen. Bei $\lambda_d = 410$ nm and 525 nm verlaufen die PL-Abklingkurven der α -CHC-Proben mit Peptiden (nicht in der Abbildung) ähnlich zu denen ohne Gastmoleküle.

Peptid die Gesamtrate der emittierten Photonen im Vergleich zu den Peptid-freien Kristallen höher. Die langlebigen PL-Signale der SA-Proben mit Peptid verlaufen etwas steiler als diejenigen in den reinen SA-Kristallen.

Die Abbildung 8.6 zeigt normierte Fluoreszenzabklingkurven von α -CHC-Proben mit verschiedenen Peptidkonzentrationen, die mit Hilfe der UPC-Technik nach Zwei-Photonen-Anregung mit 800-nm-Femtosekundenpulsen aufgenommen wurden. Die Detektionswellenlänge lag bei $\lambda_d = 485$ nm. In Übereinstimmung mit dem Ergebnis in Kapitel 6 wird ein nichtexponentieller Zerfall auf einer Zeitskala von 20 ps beobachtet. Deutlich wird eine schrittweise Verkürzung der PL-Lebensdauer bei Erhöhung der Peptiddichte von 0 auf $2,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ beobachtet.

8.3 Diskussion

Die in diesem Kapitel präsentierten Messergebnisse zeigen, dass das Relaxationsverhalten der elektronisch angeregten Zimtsäurederivate durch die Einbettung von Peptidmolekülen beeinflusst werden kann. Die Zugabe der Angiotensin II-Moleküle verändert die PL-Signatur, welche an den untersuchten Zimtsäurever-

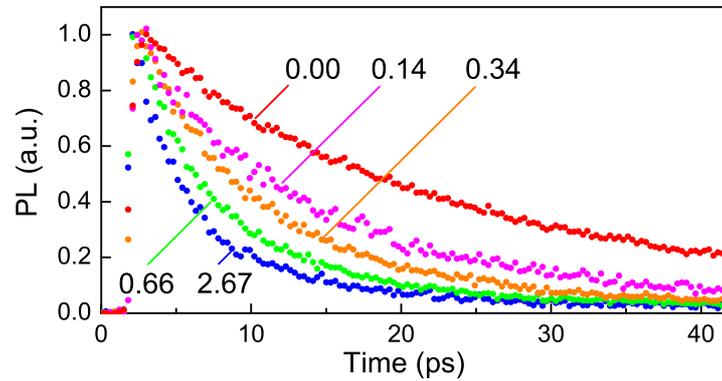


Abbildung 8.6: Normierte Fluoreszenzabklingkurven von kristallinem α -CHC bei verschiedenen Anteilen des Peptids Angiotensin II, aufgenommen mit der UPC-Anordnung. Die Daten wurden bei $\lambda_d = 485$ nm nach Zwei-Photonen-Anregung bei 800 nm aufgenommen. Die Zahlen geben die jeweilige Peptiddichte in $[10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}]$ an.

bindungen bereits ohne Peptidzugabe beobachtbar ist und anhand des in dieser Arbeit entwickelten Photodimerisierungsszenarios erklärt werden konnte [84]. In diesem Bild werden die photoinduzierten Veränderungen der stationären PL-Spektren und der Verlauf der PL-Abklingkurven Peptid-freier Zimtsäureverbindungen mit einer Relaxationsdynamik in den Kristallen erklärt, welche durch einen schnellen Abbau angeregter Monomere mit einer Dimerisierungsrate k_{MD} bestimmt wird (siehe rechte Seite in Abbildung 8.7). In dieser Diskussion wird eine Erweiterung des Photodimerisierungsmodells vorgeschlagen, die eine mögliche Erklärung der durch die Angiotensin II-Zugabe bewirkten Veränderungen der PL-Signatur darstellen soll und die Einführung einer mit k_{MD} konkurrierenden Rate k_{MI} einschließt, welche durch eine Relaxation zu einer isomeren Form der Zimtsäureverbindungen verursacht wird.

8.3.1 Stationäre Photolumineszenz

Auffälliges Kennzeichen einer Veränderung der PL-Spektren durch die Zugabe von Peptiden ist die gleich von Beginn der Bestrahlung an deutlich niedrigere Emission im kurzwelligen Bereich (Abbildungen 8.2(b) und 8.3(b)). Als Ursache für diese Reduktion kommt nicht nur eine möglicherweise reduzierte Anzahl an angeregten Monomeren in Frage, sondern insbesondere ein zusätzliches Quenchen der Monomer-Fluoreszenz in Peptid-Mischproben. Eine zweite deutliche Folge der Peptid-Einbettung ist das nach wenigen Sekunden Bestrahlung bei 490 nm erscheinende Signal im PL-Spektrum von SA-Peptid-Mischungen (Abbildung 8.3(b)). Nach genauerer Auswertung der Formen und Entwicklungen der PL-Spektren werden weitere typische auf die Peptidzugabe zurückführbare Merkmale sichtbar.

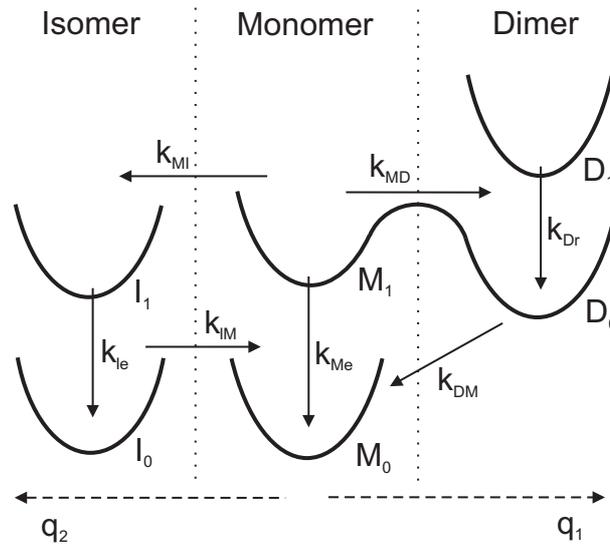


Abbildung 8.7: Schematische Darstellung der Molekülzustände und Reaktionswege des im Text vorgestellten phänomenologischen Modells, welches eine Photodimerisierung (Reaktionskoordinate q_1) und die durch Zugabe des Peptids Angiotensin II zu den Zimtsäurederivaten verursachte Generierung eines Isomers (Reaktionskoordinate q_2) berücksichtigt.

So ist in den α -CHC-Peptid-Spektren (Abbildung 8.2(b)) das Signal einer dritten emittierenden Spezies enthalten, das nicht auf den ersten Blick sicher identifiziert werden kann. Die Anwendung einer numerischen Optimierungsroutine ermöglicht jedoch eine Isolation der Emission einer solchen Spezies aus den stationären Spektren. Das Verfahren beruht auf der Ausgangsvorstellung, dass sich die PL-Spektren von reinem α -CHC lediglich aus der Überlagerung von Monomer- und Dimerspektren mit variierenden Amplituden ergeben. Ein Programm ermittelt zunächst zwei entsprechende Spektren, die mit zeitabhängigen Amplituden zusammenaddiert in der Lage sind, 50 Spektren zu beschreiben, die in äquidistanten Zeitschritten zwischen der 0-s- und der 600-s-Kurve (Abbildung 8.2(a)) aufgenommen wurden. Die Abweichungen der berechneten Spektren von den gemessenen Daten waren kleiner als 1 Prozent. Ein Versuch, die α -CHC-Peptid-Spektren ebenfalls mit diesen Monomer- und Dimerspektren wiederzugeben, resultierte in einer deutlichen Abweichung (siehe Abbildung 8.8). Sie zeigt eine Form, die dem 490-nm-PL-Maximum in den SA-Peptid-Proben ähnlich ist, und weist auf eine zusätzliche, emittierende Spezies in α -CHC-Peptid-Mischungen hin. Im Gegensatz zu dem 490-nm-Signal in SA bleibt die Amplitude dieses dritten Signals in α -CHC mit der Bestrahlungszeit nahezu konstant.¹ Abbildung 8.2(c) zeigt als Beispiel die vollständige Rekonstruktion eines Gesamtspektrums, das aus dem

¹Die in Abbildung 8.8 beobachtbaren zeitlichen Signalschwankungen werden mit großer Wahrscheinlichkeit von der fluktuierenden Intensität des Anregungslichtes verursacht.

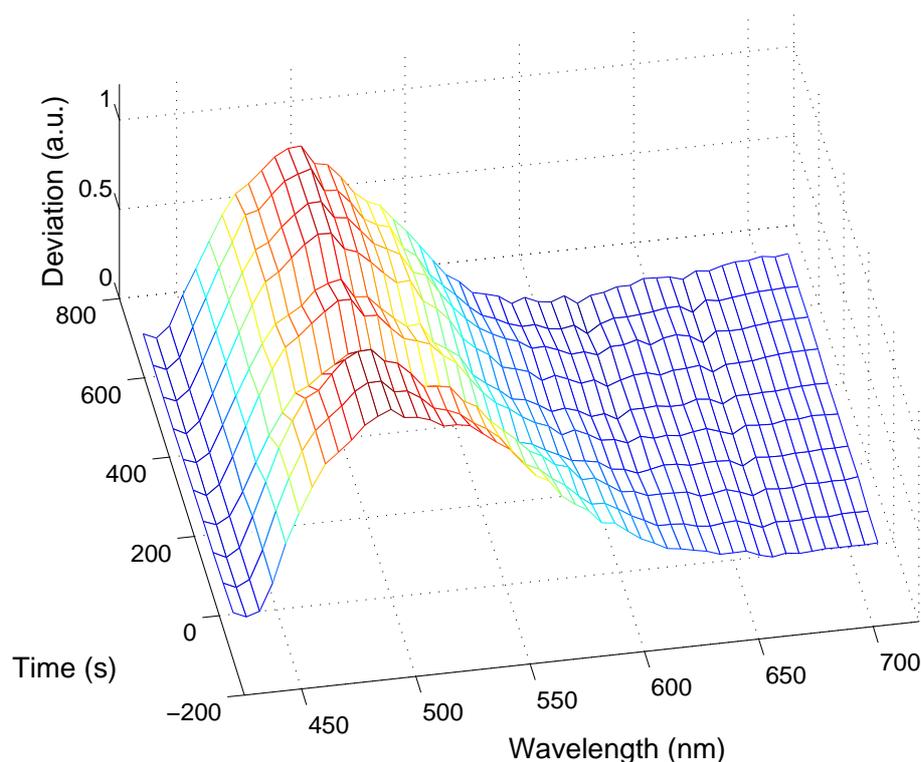


Abbildung 8.8: Zeit- und wellenlängenabhängige Darstellung der Differenz zwischen den PL-Spektren, die an α -CHC-Proben mit Peptid gemessen wurden, und den Spektren, die sich aus einer Summe aus berechneten Monomer- und Dimerspektren ergeben, deren jeweilige Amplituden durch Vorgabe einer möglichst guten Deckung an den Enden des Wellenlängenbereiches bestimmt wurden.

Monomer-, Dimer- und 490-nm-Signal-Spektrum additiv zusammengesetzt ist.

Diese numerische Auswertung ist auch auf die beobachtete Entwicklung der SA-Spektren anwendbar (siehe Abbildung 8.3(c)) mit dem Unterschied, dass wegen des schwachen Monomersignals, das Monomerspektrum nicht aus den Spektren der Peptid-freien Proben extrahiert wird, sondern aus den Messungen an transparenten, größeren SA-Kristallen stammt, bei denen eine ausschließliche Monomeremission angenommen wird (siehe Kapitel 6). Auch bei SA resultiert mit einem vergleichbaren, kleinen Fehler ein Spektrum, das der 490-nm-Bande in α -CHC ähnelt. Der Beitrag zum Gesamtsignal ist bei SA jedoch nicht zeitlich konstant, sondern zeigt ein Maximum nach etwa 15 s Bestrahlung. Die numerischen Untersuchungen der stationären Emissionsspektren unterstützen damit komplett die Annahme, dass sowohl in α -CHC als auch in SA durch Peptidzugabe eine dritte Spezies mit einer typischen Emission bei etwa 490 nm erzeugt wird.

Bei der Identifizierung des 490-nm-Signals und der Herleitung der durch die Präsenz der Gastmoleküle ermöglichten Reaktionsdynamik ist davon auszugehen, dass die Peptidmoleküle bei der Anregungswellenlänge von 325 nm keine Absorp-

tion besitzen, sondern nur die Moleküle der Zimtsäureverbindungen angeregt werden. Im Folgenden wird nun ein Szenario für die Dynamik in Mischproben aus α -CHC bzw. SA und Peptiden nach der Photoanregung der anfangs vorliegenden Monomere vorgeschlagen, welches in Abbildung 8.7 schematisch dargestellt ist. In diesem Bild bewirkt die Präsenz der Peptide die Öffnung eines weiteren effektiven Relaxationswegs für die Monomer-Anregungen in den Molekülen der CA-Verbindungen, so dass die Entleerung der M_1 -Population nicht mehr von der Photodimerisierungsrate k_{MD} dominiert wird (Reaktionskoordinate q_1), wie es in Kapitel 6 für die reinen Verbindungen vorgeschlagen wird. Eine zusätzliche Rate k_{MI} , welche für eine Relaxation zum Molekülzustand I_1 einer dritten Spezies steht, konkurriert in den Peptid-Mischproben mit k_{MD} , was eine weitere Verkürzung der Lebensdauer von M_1 zur Folge hat.² Es wird angenommen, dass die Emission aus den I_1 -Zuständen in den Mischungen – mit einer Lebensdauer von $\tau_I = 1/k_{Ie}$ – für die Strahlung bei der Wellenlänge von 490 nm verantwortlich ist.

Die Peptidmoleküle erzeugen Defekte im kristallinen Gefüge der Zimtsäurederivate. Die Ursache der Veränderung des Emissionsverhaltens durch Zugabe der Peptide können dann Transformationen in der Konfiguration der Moleküle sein, die durch Freiräume in der Umgebung der Gastmoleküle ermöglicht werden, da die normalerweise im Kristall vorliegenden sterischen Hinderungen für eine Photoreaktion wegfallen. Denkbar ist das Vorliegen oder die Erzeugung einer isomeren Form der Zimtsäureverbindungen, die eine spektral verschobene Emission aufweisen.³ Unter den Zimtsäurederivaten ist die *p*-Coumarinsäure für ihr trans-cis-Photoisomerisierungsverhalten in einer Bindungskavität des PYP-Photorezeptors gut bekannt [40, 41, 42]. In [87] wird berichtet, dass die *p*-Coumarinsäure-Strukturen in Kristallen des *p*-Hydroxyzimtsäure-thiophenylesters trans-cis-Photoisomerisierungs-Reaktionen vollzieht, wobei ebenfalls im Verlauf der UV-Bestrahlung der Kristalle eine spektrale Transformation der Photolumineszenz zu größeren Wellenlängen auftritt.

Als Reaktionen, die den Kanal k_{MI} öffnen, erscheinen zwei als besonders wahrscheinlich. Die Besetzung der I_1 -Zustände kann einerseits direkt durch die Änderung der isomeren Form eines Monomers oder andererseits durch einen Energietransfer von einem Monomermolekül zu einem bereits vorliegenden Isomer erfolgen. Die zeitliche Entwicklung der Signalhöhe in Abbildung 8.4 zeigt, dass das

²Es ist nicht ganz auszuschließen, dass k_{MI} auch eine Rate in den Grundzustand I_0 enthält und die Emission aus I_1 zumindest teilweise erst durch nachfolgende Anregungen $I_0 \rightarrow I_1$ verursacht wird.

³Konkurrenz zwischen Photoisomerisierung und -dimerisierung ist auch z. B. von Stilben-Verbindungen bekannt, die in einer Monolage über Thiolketten auf Gold-Nanopartikeln adsorbiert waren. Dabei ist offenbar der Krümmungsgrad der Oberfläche ein entscheidender Parameter [85]. Eine vergleichbare Konkurrenz tritt auch in Kokristallen einer Diol-Verbindung und der Sorbinsäure auf. Bei einer Temperatur von 90 K wurden beide Photoreaktionen und bei 280 K nur noch die Dimerisierung beobachtet [86].

Aufkommen des 490-nm-Signals in SA zumindest teilweise durch die Bestrahlung ausgelöst wird. Da die Proben zwischen der Präparation und den spektroskopischen Untersuchungen nicht immer in völliger Dunkelheit aufbewahrt wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch schon vor der UV-Bestrahlung Moleküle der dritten Spezies photogenerated wurden. Andererseits sprechen die in den Spektren der Peptid-freien Proben leicht und in den α -CHC-Peptid-Proben sofort vorhandenen Anteile des 490-nm-Signals auch für die Möglichkeit, dass die isomeren Formen zumindest teilweise auch schon bei der Probenpräparation entstanden sein könnten. Dass das 490-nm-Signal offenbar auch schon dann vorliegt, wenn der Probe keine Peptide beigemischt wurden oder eine Photoproduktion nahezu ausgeschlossen ist, spricht außerdem gegen etwaige Protontransferreaktionen zwischen den Peptid- und Zimtsäure-Molekülen als Erklärung für die Entstehung der 490-nm-Spezies.

Die Zahl der emittierenden I_1 -Zustände ist bei α -CHC zeitlich recht konstant (siehe Abbildung 8.8). Dies könnte einerseits dann auftreten, wenn zwar keine nennenswerten Raten existieren, die zu einer Bildung oder zu einem Abbau der 490-nm-Spezies führen, aber die vorhandene Konzentration der I -Form zur Erzeugung des 490-nm-Signals ausreicht. Sollte andererseits die I -Komponente dagegen zumindest teilweise aus den M_1 -Zuständen erzeugt worden sein, müsste es eine ebenso große Rückbildung der 490-nm-Spezies geben, zum Beispiel durch eine thermische Rückreaktion von I_0 zu M_0 . Der auffällige Anstieg des 490-nm-Signals nach Beginn der Laserbestrahlung von SA-Peptid-Mischungen ist jedenfalls ein deutlicher Hinweis auf eine Photogeneration der dritten spektralen Komponente (siehe Abbildung 8.4). Der nachfolgende Rückgang der I_1 -Emission spricht für die Existenz einer Rückrate. Ein Rückgang der M_1 -Population durch die Bildung stabiler Dimere würde auch die Erzeugung der 490-nm-Moleküle mit der Zeit erniedrigen und könnte so für die spätere Abnahme der 490-nm-Emission bei SA verantwortlich sein.

8.3.2 Zeitaufgelöste Photolumineszenz

In das Szenario der Reaktionsdynamik bei Anwesenheit von Peptiden (siehe Abbildung 8.7) fügen sich die PL-Zerfallskurven der Mischproben widerspruchlos ein.

Für eine quantitative Auswertung der Peptid-Einflüsse auf den PL-Abklingverlauf wurde in einem ersten Schritt versucht, die transienten Fluoreszenzdaten der reinen α -CHC- und SA-Schichten mit derselben Modellfunktion wie in Kapitel 6 zu beschreiben. Dort konnten die Abklingkurven recht gut durch eine Addition einer monoexponentiellen Funktion⁴

$$[M_1(t)] = [M_{1,0}] \exp(-t/\tau_M), \quad (8.1)$$

⁴ $[M_{1,0}]$ ist die maximale Konzentration angeregter Monomere bei $t = 0$.

welche einem schnellen Zerfall der photoangeregten Monomere zugeschrieben wurde, mit einer Abklingfunktion der Dimeranregung

$$[D_1(t)] = [D_{1,0}] \frac{\exp(-k_{Dr}t)}{2\beta_2\sqrt{\pi/k_{Dr}} \operatorname{erf}(\sqrt{k_{Dr}t}) + 1}, \quad (8.2)$$

welche eine Exziton-Exziton-Annihilation als isotropen diffusionsbegrenzten, bimolekularen Rekombinationsprozess (siehe Abschnitt 3.3.2) einschließt, wiedergegeben werden.

Die bei verschiedenen Beobachtungswellenlängen λ_d gemessenen TCSPC-Daten der Proben mit und ohne Peptide wurden mit der Funktion ($[M_1(t)] + [D_1(t)]$) verglichen. Im Fall von α -CHC durften τ_M , k_{Dr} und β_2 in einem ähnlichen Wertebereich variieren wie bei den TCSPC-Daten in Kapitel 6. Es zeigte sich, dass bei allen Beobachtungswellenlängen λ_d recht gute Annäherungen der Modellfunktion an die Messkurven mit χ_{red}^2 -Werten zwischen 1 und 2 möglich waren. Auch auf reine SA-Proben war diese Methode anwendbar. Hier wurden die gemessenen PL-Kurven in Abbildung 8.5(b) recht gut durch eine Addition von $[M_1(t)]$ mit $\tau_M = 0,4 \text{ ps}$, welches in Kapitel 6 für SA bei $\lambda_d = 430 \text{ nm}$ ermittelt wurde, mit einer Dimerfunktion $[D_1(t)]$, welche die festen Parameter $k_{Dr} = (1150 \text{ ps})^{-1}$ und $\beta_2 = 0,3 \text{ ps}^{-1/2}$ hatte, beschrieben.⁵

Mit den an reinen α -CHC-Proben ermittelten Werten für τ_M , k_{Dr} und β_2 können auch die Abklingkurven der α -CHC-Peptid-Mischungen mit einer Funktion ($[M_1(t)] + [D_1(t)]$) beschrieben werden. Im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda_d = 410 \text{ nm}$ und 525 nm war lediglich eine Erniedrigung der relativen Amplitude der Monomerabklingkomponente erforderlich, so dass bei 475 nm der zeitlich integrierte Monomeranteil am Abklingensignal von 75 auf 65 Prozent sinkt. Die Notwendigkeit der Einführung einer zusätzlich zu addierenden Funktion $I(t)$ konnte nicht festgestellt werden. Der Beitrag des 490-nm-Signals zu den Abklingkurven ist also entweder zu gering, worauf die stationären Spektren jedoch nicht hindeuten, oder/und die I_1 -Anregungen besitzen eine zu den D_1 -Zuständen ähnliche Lebensdauer. Die Ursache für den höheren Anteil der langlebigen Zerfallskomponente in den Mischungen könnte die zusätzliche Löschung der Monomeremission durch den k_{MI} -Kanal und/oder das zusätzliche 490-nm-Signal sein, das eine zur Dimeremission vergleichbar lange PL-Lebensdauer besitzt. Bei SA-Proben mit Peptid werden deutlichere Abweichungen bei dem Versuch festgestellt, die Zerfallskurven nur durch eine Variation der Amplituden bei Übernahme der Parameterwerte τ_M , k_{Dr} und β_2 zu beschreiben, denn die langsam abklingende Komponente hat in der Peptidprobe einen etwas steileren Verlauf. Jedoch sind die beobachteten Abweichungen zu gering, um sicher auf den Verlauf einer möglichen Funktion $I(t)$ schließen zu können. Auch hier sind ungefähr gleich große Lebensdauern der D_1 - und I_1 -Populationen als Erklärung denkbar.

⁵Der im Vergleich zu Kapitel 6 größere Anteil der langsamen Abklingkomponente tritt zusammen mit dem 550-nm-Maximum in Abbildung 8.3(a) auf. Diese erhöhte Dimeremission ist offenbar eine Folge der unterschiedlichen Präparationsmethoden.

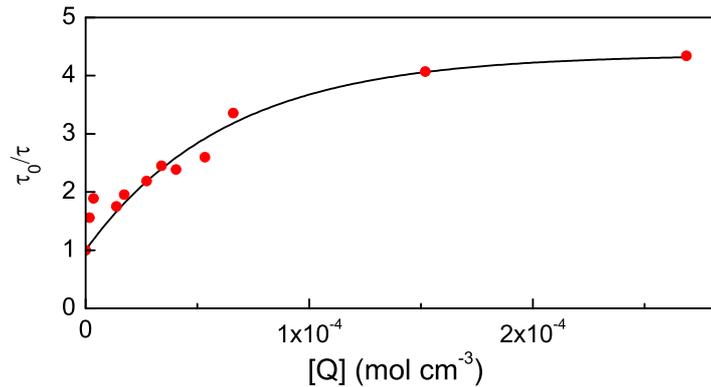


Abbildung 8.9: τ_0/τ (Punkte), berechnet aus den PL-Abklingkurven, in Abhängigkeit von der Peptidkonzentration $[Q]$. Die Ergebnisse werden mit einer im Text vorgestellten Sättigungsfunktion (Linie, Gl. (8.4)) verglichen, die sich zu kleinen $[Q]$ -Werten dem linearen Anstieg einer Stern-Volmer-Funktion annähert.

Die PL-Kurve, die mit Hilfe der UPC-Methode an reinen α -CHC-Kristallen gemessen wurde, kann ebenfalls mit der Funktion $([M_1(t)] + [D_1(t)])$ gut angefitet werden, wenn k_{Dr} auf den Wert $(1,8 \text{ ns})^{-1}$ festgelegt wird, wie er in Kapitel 6 an reinem α -CHC ermittelt wurde. Mit $[M_{1,0}]$ und $[D_{1,0}]$ als variable Parameter ergeben sich bei der Probe ohne Peptidmoleküle im Fall der besten Anpassung die Werte $\tau_M = \tau_0 = 20 \text{ ps}$ und $\beta_2 = 0,074 \text{ ps}^{-1/2}$ ($\chi_{\text{red}}^2 = 0,94$). Dieser Betrag für β_2 liegt innerhalb der in Kapitel 6 präsentierten Ergebnisse für diese Größe. Um die Verkürzung der PL-Lebensdauer in Abhängigkeit von der Peptidkonzentration zu beschreiben, wurde wiederum der Ansatz $([M_1(t)] + [D_1(t)])$ als Modellfunktion verwendet. Variable Parameter waren $\tau_M = \tau$, $[M_{1,0}]$ und $[D_{1,0}]$. Nicht variabel waren $k_{Dr} = (1,8 \text{ ns})^{-1}$ und $\beta_2 = 0,074 \text{ ps}^{-1/2}$. Typische Ergebnisse für das Verhältnis τ_0/τ lagen im Bereich zwischen 1 und 5. Es ergaben sich χ_{red}^2 -Werte zwischen 1,17 und 1,96. Die resultierenden τ_0/τ -Verhältnisse sind in Abbildung 8.9 in Abhängigkeit von der Peptidkonzentration $[Q]$ aufgetragen, welche durch den Anteil an Gastmolekülen in $[\text{mol}/\text{cm}^3]$ angegeben wird.⁶ Der Einfluss von β_2 und $[D_1(t)]$ auf den Verlauf der Daten in Abbildung 8.9 ist gering. Im Bereich $[Q] < 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^3$, also bei mehr als 50 α -CHC-Molekülen pro Gastmolekül, steigt τ_0/τ mit zunehmender Peptidkonzentration an. Bei höheren $[Q]$ -Betragen hat eine Änderung der Peptidmenge kaum noch einen Einfluss auf den Betrag von τ_0/τ .

Der Verlauf der Daten in Abbildung 8.9 kann mit einer Stern-Volmer-Funktion

$$\tau_0/\tau = 1 + \tau_0 k_{MI} [Q] \quad (8.3)$$

verglichen werden. Für die Stern-Volmer-Quenchingkonstante $\kappa = k_{MI} \tau_0$ ergibt

⁶Zur Berechnung der $[Q]$ -Werte wurde angenommen, dass ein Angiotensin II-Molekül im Kristall das Volumen von 5 α -CHC-Molekülen einnimmt.

sich eine Steigung von $\kappa = 34\,800\text{ cm}^3/\text{mol}$ als Ergebnis einer Anpassung der Gleichung (8.3) an die Daten, wobei die beiden Datenpunkte zu den höchsten Peptidkonzentrationen im Sättigungsbereich nicht berücksichtigt wurden. Mit der Gleichung

$$\tau_0/\tau = 1 + a (1 - \exp(-b[Q])) \quad (8.4)$$

können auch die Messwerte im Sättigungsbereich in eine Beschreibung des Datenverlaufs eingeschlossen werden, denn für große $[Q]$ -Werte zeigt die Gleichung (8.4) ein Sättigungsverhalten mit dem Grenzwert $(1 + a)$. Zu kleinen $[Q]$ nähert sie sich der linearen Funktion (8.3) mit der Steigung $ab = \kappa$ an. Eine Anpassung der Gleichung (8.4) an alle Datenpunkte in Abbildung 8.9 ergibt die optimalen Parameterwerte $a = 3,37 \pm 0,29$ und $b = (15\,800 \pm 2\,900)\text{ cm}^3/\text{mol}$. Die maximale Steigung von Gleichung (8.4) beträgt dann $ab = 53\,300\text{ cm}^3/\text{mol}$. Der Verlauf der angefitzten Funktion ist in Abbildung 8.9 dargestellt.

Das schnelle PL-Abklingen bei $\lambda_d = 485\text{ nm}$ innerhalb der ersten Pikosekunden nach Photoanregung wird der Relaxation angeregter Monomere zugeschrieben. Daher ist die Reduktion von τ durch Zugabe des Peptids Angiotensin II ein weiterer Hinweis auf eine Rate k_{MI} , die dann mit der Rate k_{MD} konkurriert, so wie in Abbildung 8.7 dargestellt. In diesem Szenario kann mit den hier präsentierten Ergebnissen über die Gleichung

$$k_{MI} = \frac{\kappa}{\tau_0} \quad (8.5)$$

eine Relaxationsrate k_{MI} von $2,67 \cdot 10^{15}\text{ (s mol cm}^{-3}\text{)}^{-1}$ für $\alpha\text{-CHC}$ bei geringen Peptidkonzentrationen berechnet werden. Mit der bei der höchsten Peptidkonzentration gemessenen Lebensdauer $\tau_{min} \approx 4,8\text{ ps}$ ergibt sich über die Gleichung

$$\frac{k_{MI}}{k_{Me} + k_{MD} + k_{MI}} = 1 - \frac{\tau_{min}}{\tau_0}, \quad (8.6)$$

dass im Sättigungsfall dann etwa 3 von 4 Molekülanregungen entlang der Reaktionskoordinate q_2 (siehe Abbildung 8.7) über die 490-nm-Spezies relaxieren.

Bei den Peptidkonzentrationen im Sättigungsbereich können eine starke Behinderung der Kristallisation und Zusammenballungen von Peptidmolekülen auftreten. Der Anstieg von τ_0/τ mit der Peptidkonzentration erreicht möglicherweise dann eine Sättigung, wenn die Grenzfläche zwischen den Matrix- und den Peptidmolekülen aufgrund von Peptid-Clustern nicht mehr nennenswert zunimmt oder wenn der Anteil der Peptidmoleküle so hoch ist, dass nahezu jedes angeregte Matrixmolekül sich in der unmittelbaren Umgebung eines Gastteilchens befindet.

Die Messergebnisse erlauben keine genaue Aussage zu einem möglichen Rückgang der Photodimerisierungsrate k_{MD} mit zunehmender Peptidkonzentration. Eine deutliche Minderung der Dimerzahl scheint bei den untersuchten Peptidanteilen nicht aufzutreten, denn in den PL-Spektren der Proben mit Gastmolekülen ist das entsprechende Emissionssignal weiterhin dominant.

8.3.3 Zusammenhang mit dem MALDI-Prozess

Die in diesen transienten Messungen betrachteten Zeitskalen nach der Photoanregung sind den noch wenig untersuchten ersten Schritten im MALDI-Prozess zuzuordnen. Bezüglich dieser ersten Schritte nach der Matrixanregung sind der Zustand des Analyten in der Matrix [17], der Ablauf der Primärionen-Erzeugung und möglicherweise stattfindende Wechselwirkungen zwischen den Analytmolekülen und der kristallinen Matrixumgebung nach wie vor in der Diskussion.

Die Isomer- und Dimermoleküle haben im Vergleich zu den Ausgangszuständen M_1 niedrigere Anregungsenergien. Sie können daher im Fall einer ausreichend hohen Mobilität der Anregungen die Rolle von Akzeptormolekülen einnehmen, die Anregungen binden. Die Folge wäre eine Konzentration von Anregungsenergie im Bereich der Peptidmoleküle und Matrix-Oberflächen. Eine durch diesen „Antenneneffekt“ erhöhte Anregungsdichte in der Nachbarschaft kann einen wichtigen Einfluss auf den Ablauf des MALDI-Prozesses haben. Eine zumindest teilweise stattfindende direkte Photoisomerisierungsreaktion würde zudem einen schnellen Transfer von Anregungsenergie in molekulare Bewegung darstellen, die in diesem Bild insbesondere in der Umgebung der Peptide stattfände.

Diese skizzierte räumliche Konzentration von Anregungsenergie kann eine weitere Erklärung für die hohe Empfindlichkeit der MALDI-Massenspektrometrie sein, bei der bereits sehr geringe Analytkonzentrationen im Femtomol-Bereich ausreichend sein können. Die durch eine gerichtete Relaxation höhere Zahl an angeregten Matrixmolekülen in der unmittelbaren Nachbarschaft von Analytmolekülen kann auch die Wahrscheinlichkeit von Ladungstransferprozessen erhöhen, die zu Generierung von Analytationen führen, wie etwa durch Protonenübergänge an Wasserstoffbrückenbindungen. Außerdem können Änderungen der Molekülkonfiguration durch photoinduzierte Matrixisomerieprozesse Ladungsübertragungen auslösen, ähnlich zu Ladungstransferreaktionen, die im Photozyklus des Photorezeptor-Proteins PYP durch eine anfängliche Isomeriereaktion verursacht werden. Die Ionisierung der Matrixmoleküle im Kristall, die als Voraussetzung für die Bildung von Analytationen gilt, ist nach einem gängigen Modell die Folge einer Pooling-Reaktion von mobilen Matrix-Anregungszuständen (siehe Abschnitt 2.1 und [1]), so dass auch in diesem Zusammenhang eine unterstützende Rolle von Energiefallen vorstellbar ist. Eine höhere Energiedichte im Grenzflächenbereich zwischen Matrix und Peptid kann eventuell außerdem zu einem Effekt des „Herauslösens“ und somit zu der wichtigen Eigenschaft der MALDI beitragen, große Analytmoleküle unfragmentiert in die Gasphase zu überführen.

Kapitel 9

Diskussion eines erweiterten MALDI-Szenarios

In diesem Kapitel wird versucht, aus den Beobachtungen und diskutierten Vorstellungen dieser Arbeit Rückschlüsse auf den Ablauf der MALDI abzuleiten. Hierbei ist zu beachten, dass die Messungen unter experimentellen Umständen aufgenommen wurden, die von den in der MALDI üblichen abweichen. So waren bei den Experimenten dieser Arbeit die Dauern der anregenden Laserpulse deutlich kürzer als in der typischen MALDI-Anwendung, es reichten, wie in Abschnitt 8.2 beschrieben, die optischen Anregungsbedingungen nicht zu einer Auslösung des typischen MALDI-Prozesses aus, und die verwendeten Peptidanteile lagen meistens deutlich über den in der MALDI-Massenspektrometrie üblichen Analytkonzentrationen mit typischerweise 1 000–10 000 Matrixmolekülen pro Analytmolekül.

Die Dauer der Laserpulse zur Probenanregung beträgt in der UV-MALDI typischerweise etwa 4 ns, während in dieser Arbeit fs- und ps-Pulse eingesetzt wurden. In der üblichen MALDI-Anwendung kann es daher geschehen, dass Moleküle während eines Pulses mehrfach angeregt werden. Dieser Vorgang war bei den eigenen Experimenten aufgrund der kurzen Pulsdauer und der relativ niedrigen Fluenz sehr unwahrscheinlich.

Vorstellbar ist, dass sich die nachfolgend als Teil der Relaxationsdynamik erwogenen Abläufe auch in Matrixkristallen mit niedriger Analytkonzentration vollziehen. Der Unterschied wäre lediglich, dass sie diesem Fall nicht nahezu im gesamten Kristall, sondern nur in der Umgebung der Gastmoleküle geschähen. Ein Hinweis darauf, dass sich bei kleineren Analytanteilen der Einfluss des Analyten auf die Matrixrelaxation nicht wesentlich mit der Analytkonzentration ändert, ist der nahezu lineare Verlauf bei kleinen Konzentrationen in der modifizierten Stern-Volmer-Funktion in Abbildung 8.9 und die Tatsache, dass die Analytbedingten Veränderungen in den Emissionsspektren von α -CHC und SA (siehe Abbildung 8.2 und 8.3) mit dem Analytanteil in der Probe skalieren.

Eine kritischere Abweichung der Messbedingungen dieser Arbeit von denen

in der MALDI-Anwendung scheint die niedrigere Anregungsdichte in den eigenen Messungen zu sein. Die im Folgenden diskutierten Relaxationsprozesse (mit den Relaxationskonstanten k_{MD} und k_{MI}) können nur dann eine wesentliche Rolle im MALDI-Prozess spielen, wenn nicht bei höheren Anregungsdichten der Rückgang der Matrixanregungen durch eine gegenseitige Annihilation der Monomeranregungszustände mit einer Rate k_{SSA} dominiert wird. Für die Änderung der Anzahl an Monomeranregungen gilt bei Berücksichtigung eines solchen Annihilationssterms:

$$d[M_1(t)]/dt = -(k_{MD} + k_{MI}[Q] + k_e)[M_1(t)] - k_{SSA}[M_1(t)]^2 \quad (9.1)$$

Es kann abgeschätzt werden, mit welchen Anteilen die jeweiligen Relaxations-Terme am Abbau der Matrixanregungen einer Probe beteiligt sind. Hierzu wird eine in der MALDI-Anwendung typische anfängliche Anregungsdichte von $[M_{1,0}] = 3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ angenommen. Dann ergibt sich bei einem k_{MD} von $5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (siehe Kapitel 6) der Wert $(k_{MD} [M_{1,0}]) \approx 1,75 \cdot 10^{31} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Mit einem k_{MI} von $2,7 \cdot 10^{15} (\text{s mol cm}^{-3})^{-1}$, welcher im Unterkapitel 8.3.2 für α -CHC-Peptid-Mischproben ermittelt wurde, resultiert ein Betrag $(k_{MI} [M_{1,0}]) \approx 0,05 \cdot 10^{31} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$, wenn eine Analytkonzentration von $[Q] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ angenommen wird.¹ Diese beim anfänglichen Abbau der M_1 -Population vorliegenden Werte können mit einem Annihilationsbeitrag von $(k_{SSA} [M_{1,0}]^2) \approx 4,66 \cdot 10^{31} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ verglichen werden, welcher auf einer von H.-C. Lüdemann *et al.* [19] an 2,5-DHB-Proben bestimmten Singulett-Singulett-Annihilationsrate $k_{SSA} = 3,80 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ beruht.

Auf den ersten Blick erscheint die Konstante k_{MI} zu klein, um einen nennenswerten Einfluss auf die Matrix-Analyt-Wechselwirkung besitzen zu können. Es wurde jedoch nicht berücksichtigt, dass die Konstanten der verschiedenen Relaxationsprozesse durch inhomogene Bedingungen im Festkörper räumlich variieren und in der Umgebung von Analytmolekülen systematisch andere Beträge aufweisen können. So ist beispielsweise denkbar, dass eine Dimerisierung von Monomeren unwahrscheinlicher wird, wenn die Kristallordnung durch die Anwesenheit eines Analytmoleküls lokal gestört ist. An diesem Ort läge dann ein kleineres k_{MD} vor. In der obigen Abschätzung der Zerfallsanteile wurden *alle* Matrixmoleküle der Probe rechnerisch einbezogen. Bei der gewählten Konzentration liegen jedoch im Fall einer α -CHC-Angiotensin II-Mischung die überwiegenden Matrixmoleküle nicht in unmittelbarer Nachbarschaft von Analytmolekülen. Diesen Matrixmolekülen steht nach dem in Unterkapitel 8.3 entwickelten Bild die Möglichkeit einer Relaxation über den k_{MI} -Kanal gar nicht zur Verfügung. Für eine Abschätzung einer möglichen Relevanz des k_{MI} -Prozesses bei typischen MALDI-Bedingungen müsste daher der betrachtete Bereich auf die Umgebung eines Analytmoleküls eingegrenzt werden.

¹Diese Konzentration entspricht ungefähr einem Analytmolekül pro 10 000 Matrixmolekülen bei einer Matrixmoleküldichte von $3,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Dies kann in einer Berechnung der jeweiligen Anteile der Terme an $d[M_1(t)]/dt$ in Gleichung (9.1) näherungsweise durch eine Erhöhung der Konzentration ausgedrückt werden. Bei einer α -CHC-Angiotensin II-Mischprobe kann bei einem Molekülverhältnis von 1:10 000 angenommen werden, dass sich beispielweise nur jedes 100. Matrixmolekül in einer Festkörperumgebung befindet, die durch die Anwesenheit eines Peptidmoleküls von der Kristallstruktur reiner Matrices abweicht. Dann tragen 99 % der Matrixmoleküle nicht zum k_{MI} -Relaxationskanal bei. Werden diese Matrixmoleküle ausgeklammert, indem die Analytkonzentration $[Q]$ um einen Faktor 100 zu einer Art effektiven Konzentration erhöht wird, wächst entsprechend der $(k_{MI}[Q][M_1(t)])$ -Term in Gleichung (9.1) um den gleichen Faktor und läge dann mit $[M_{1,0}] = 3,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ in der gleichen Größenordnung wie die Beträge der Terme $(k_{MD}[M_{1,0}])$ und $(k_{SSA}[M_{1,0}]^2)$. Ein Vergleich der einzelnen Terme ergäbe in diesem Fall, dass die k_{MI} -Reaktion in der Analytumgebung durchaus mit den anderen Relaxationskanälen konkurrieren kann. Der Anteil des k_{SSA} -Kanals am Zerfall hängt darüberhinaus quadratisch von $[M_{1,0}]$ ab, so dass bei einem Rückgang von $[M_{1,0}]$ der Anteil der anderen Zerfallswege mit der Zeit deutlich zunimmt.

Die Beobachtungen aus [19], wonach in reinen Matrixproben nach Photoanregung Relaxationsprozesse mit PL-Abklingdauern unter 1 ns stattfinden, können durch die eigenen Experimente an denselben und weiteren Matrixsubstanzen weitgehend bestätigt sowie durch höhere spektrale und zeitliche Auflösungen präzisiert werden. Alle zeitaufgelösten PL-Messungen an reinen Matrixsubstanzen zeigen deutlich unterscheidbar eine vergleichsweise schnell zurückgehende Emission auf der blauen Seite des Spektrums mit Anregungsdauern von $< 0,7 \text{ ns}$ und eine langsamer abklingende im roten Spektralbereich sowie entsprechend kombinierte Zerfallskurven im mittleren Spektralbereich. Hieraus kann geschlossen werden, dass in den Kristallen offenbar mindestens zwei verschiedene Modifikationen vorliegen, welche wesentlich zur Emission beitragen. In diesem Abschnitt wird die im Blauen schnell abklingende Spezies A und die andere B genannt. Bei stationären PL-Spektren der reinen Matrices α -CHC und SA konnten als weitere Hinweise auf die Existenz mindestens zweier molekularer Modifikationen zwei spektral verschobene Banden beobachtet werden. Als Ursache für die vergleichsweise schnelle Relaxation der elektronisch angeregten Zustände von A werden (photoinduzierte) Änderungen der Matrixkristallstruktur diskutiert. Während es bei den Zimtsäurederivaten deutliche Anzeichen für die Bildung von Photodimeren im Kristall gibt, ist die Identität von B in 2,5-DHB und 3-HPA bislang noch recht offen.

Die B-Moleküle besitzen Abklingzeiten, die über 1 ns liegen. Aufgrund ihrer geringeren Anregungsenergie können sie daher die Eigenschaft besitzen, diffundierende Anregungen „einzusammeln“ und als eine Art Energiespeicher im Kristall zu fungieren. Auf diese Weise kann möglicherweise eine höhere Anregungsdichte erzielt werden. Die Beobachtung, dass zum Start des MALDI-Prozesses eher eine Mindest-Fluenz, als eine Mindest-Intensität erforderlich ist, spricht für das Vorliegen einer Art Zwischenspeicherung von Anregungsenergie im Matrixkristall.

Die rotverschoben emittierende Spezies mit ihren höheren PL-Lebensdauern scheint die bessere Voraussetzung für Pooling-Reaktionen aufzuweisen, wie sie im Zusammenhang mit der Matrixionenbildung in der MALDI diskutiert werden. An Sinapinsäure wurde festgestellt, dass die Präparation der Proben offenbar Auswirkungen auf das Mengenverhältnis zwischen A und B hat. Sollte dieser Zusammenhang auch bei MALDI-Anwendungen eine Rolle spielen, kann dies ein weiterer Ansatz zur Erklärung der Existenz von sogenannten „Sweet-Spots“ sein, womit Bereiche auf einer nach der Dried-Droplet-Methode präparierten MALDI-Probe bezeichnet werden, aus denen besonders „gut“ Massenspektren gewonnen werden können.

Während die im vorangehenden Abschnitt erwogenen Abläufe eher die Ablösung von Matrixmolekülen und deren Überführung in die Gasphase betreffen, setzen die folgenden Betrachtungen das Vorhandensein von Analytmolekülen voraus und betreffen die Isolierung und Ionisation unfragmentierter Analytmoleküle. Die mit der Peptideinbettung in α -CHC und SA einhergehenden Löschungen der Emissionssignale im blauen Spektralbereich weisen darauf hin, dass sofort mit der Photoanregung der Matrix Wechselwirkungsreaktionen zwischen den Matrix- und Analytmolekülen möglich sind. Die Resultate weisen auf die Existenz einer dritten Spezies hin. Sie emittiert bei 490 nm und besitzt also eine geringere elektronische Anregungsenergie als die Matrixmonomere, so dass auch diese im Kristall als „Energiefalle“ wirken kann. Da in dem entwickelten Szenario die dritte Komponente in direkter Nachbarschaft zu den Gastmolekülen vorliegt, würde dies, wie schon in Kapitel 8 beschrieben, zu einer Konzentration mobiler Anregungen im unmittelbaren Umfeld der Peptide führen. Der Ladungstransfer und die Trennung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Matrix- und Analytmolekül wird dann durch diese Antennenwirkung der Peptidumgebung unterstützt. Sollte die 490-nm-Spezies das Resultat einer Isomerisierungsreaktion von Matrixmolekülen sein, fände außerdem eine sehr schnelle Umwandlung der Matrixanregung in Bewegungsenergie statt. Die Folgen dieser Prozesse wären möglicherweise auch eine Art „Herauslösungseffekt“, der einen begünstigenden Einfluss auf die unfragmentierte Freisetzung von Analytmolekülen bei der MALDI hat und eine weitere Erklärung für die Sensitivität der MALDI bietet.

Diskussion des zeitlichen Ablaufs bei der UV-MALDI

Im Folgenden wird der zeitliche Ablauf eines UV-MALDI-Prozesses dargestellt, wobei versucht wird, mögliche Einflüsse der in dieser Arbeit erwogenen photo- und Peptid-induzierten Prozesse in den Proben zu berücksichtigen.

Bei Matrixmolekülen, welche photoangeregt wurden, liegt im Allgemeinen ein anderer Gleichgewichtsabstand der Atomkerne vor, so dass sie sofort zu schwingen beginnen. Die Moleküle beanspruchen dann im zeitlichen Mittel ein größeres Volumen. Nach wenigen Schwingungen befindet sich ein Molekül im thermischen Gleichgewicht mit den Nachbarmolekülen, also nach wenigen 10 ps.

Die Lebensdauern der elektronischen Anregungen in den untersuchten Molekülen liegen im Fall der schnell abklingenden PL im blauen Spektralbereich $< 0,7$ ns. Diese relativ kurzen Lebensdauern werden durch hohe Zerfallsraten aufgrund von verschiedenen Reaktionen verursacht. In Zimtsäurederivaten treten beispielsweise Photodimerisierungen auf, welche wie photoinduzierte Isomerieprozesse eine schnelle Transformation von elektronischer Anregungsenergie zu kinetischer Energie bedeuten. Insbesondere in Gegenwart von Analytmolekülen im Matrixkristall können zusätzlich noch weitere Reaktionskanäle entstehen, so dass die Gesamtzerfallsrate dann nochmals höher liegt. Bei Laserpulsen mit Dauern im ns-Bereich können die gerade gebildeten Photodimere und weitere Produkte wiederum noch mit demselben Puls elektronisch angeregt werden.

In den rotverschoben emittierenden Spezies wird die Energie für einige ns gespeichert, bis das Molekül relaxiert. Die langsam abklingende PL auf der roten Seite des Emissionsspektrums hat Lebensdauern zwischen 1,4 und 3,2 ns. Hier treten also Anregungszeiten auf, wie sie in frühen Überlegungen zum MALDI-Prozess angenommen wurden. Wird die Anregungsenergie als eine Änderung der Konformität der Kristallstruktur gespeichert, beispielsweise als Dimerform, dann kann die Speicherdauer noch wesentlich größer sein.

Die elektronischen Anregungen können durch Transferprozesse von einem Molekül zu einem anderen überspringen, etwa durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die eigenen Ergebnisse geben Hinweise darauf, dass solche Transferprozesse auch in Photodimeren stattfinden können. In 2,5-DHB liegt nach [20] die mittlere Zeit für jeden „Hopping“-Schritt einer Anregung bei 50 ps. Wird ein kritischer Abstand zwischen zwei Anregungen unterschritten, können bimolekulare Annihilationsprozesse stattfinden, bei dem ein Molekül noch höher angeregt und das zweite in den Grundzustand überführt wird. Eine Abfolge solcher Prozesse wird als Quelle für die Matrixionen diskutiert. Aus Experimenten mit zwei aufeinanderfolgenden 40-ps-Laserpulsen, von denen einer allein keine Matrixionensignale erzeugen konnte, ergab sich, dass ein Maximum der Matrixionenausbeute in Massenspektren erzielt wird, wenn der Abstand der Pulse 2–3 ns beträgt. Für 2,5-DHB wird in [20] abgeschätzt, dass eine Anregung im Mittel in dieser Zeit 17 Moleküldurchmesser passiert und somit knapp 10 nm weit wandert.

Das gleichzeitige Vorliegen von Ausgangsmolekülen, Photodimeren und Isomeren in der Matrix macht die Bandbreite an Anregungsenergien größer, als man aufgrund der bislang veröffentlichten spektroskopischen Daten vermuten könnte. Nach den entwickelten Vorstellungen kann eine nennenswerte Energietransferrate von den elektronisch angeregten Zuständen der Ausgangsmoleküle zu Zuständen mit etwas niedrigerer Anregungsenergie existieren. Eine Diffusion von Anregungen kann dann auch vorzugsweise zu den Oberflächen und in die Nachbarschaft der Analyte stattfinden, da hier möglicherweise die Dimere stabiler sind und die Existenz von isomeren Formen der Matrixmoleküle wahrscheinlicher ist. Solche Vorgänge unterstützen den MALDI-Prozess, sofern dieser durch eine zunehmende Zahl und Nähe der Matrixanregungen zu den Analytmolekülen begünstigt

wird.

Die im Festkörper gebildeten Photodimere oder Isomere existieren bei einigen Matrices nur für eine begrenzte Zeit. Eine Abschätzung der Lebensdauer von instabilen Dimeren im Sinapinsäurekristall in dieser Arbeit ergab eine Zeitspanne von $100 \mu\text{s}$. Somit findet jedoch selbst im Fall der wenig stabilen Sinapinsäure-Dimere der Zerfall nicht vor dem Abschluss des MALDI-Prozesses statt. Denn der Ablöseprozess der Teilchen vom Festkörper beginnt spätestens nach etwa 10 ns, und die Sekundärionenerzeugung, welche nach verbreiteter Vorstellung überwiegend in der expandierenden Plume abläuft, hält für wenige μs an (siehe Abschnitt 2.1). Die Frage, als welche molekularen Modifikationen die abgelösten Matrixmoleküle vorliegen, kann beispielsweise bei der Diskussion der inneren Energien im Zusammenhang mit der Vereinzelung der Probenbestandteile und Sekundärionenerzeugung eine Rolle spielen.

Kapitel 10

Anwendung des UPC-Verfahrens zum LadungstransfERNACHWEIS in Polymer:Fulleren-Kompositen

10.1 Einleitung

Die erfolgreichen UPC-Messungen zur zeitaufgelösten Photolumineszenz bis in den fs-Bereich von festen Matrixproben führten dazu, die Eignung dieser experimentellen Methode für den Nachweis der Ladungstransferprozesse in Polymer:Fulleren-Kompositen zu erproben [67, 88]. Diese Messungen der Photolumineszenz von reinen P3HT-Proben und einer P3HT:PCBM-Mischung im Gewichtsverhältnis von 1:1 mit einer Zeitauflösung bis in den Sub-Pikosekundenbereich werden hier vorgestellt. Auch die Modellfunktionen zur Beschreibung des nichtlinearen PL-Abklingverhaltens können übertragen werden. In der Auswertung der PL-Signale werden sowohl Exziton-Exziton-Annihilation als auch Donor-Akzeptor-Ladungstransferprozesse im Grenzfall schwacher Diffusion berücksichtigt.

10.2 Messungen und Ergebnisse

Stationäre Absorption und Photolumineszenz

Zur Aufnahme der stationären PL-Spektren von P3HT wurden nach dem in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Verfahren 15-ps-Laserpulse mit einer Wellenlänge von 327 nm und einer Wiederholrate von 4 MHz auf die Probe fokussiert. Der Durchmesser des Fokus betrug etwa 100 μm . Die Anregungspulse hatten am Probenort Energien von ungefähr 100 pJ. Die stationären Absorptionsspektren wurden mit einem Varian Cary 100 Scan-Absorptionsspektrometer aufgenommen.

Die stationären Absorptions- und Emissionsspektren von 200-nm-dicken Filmen aus reinem P3HT zeigen charakteristische Banden mit aufeinanderfolgenden

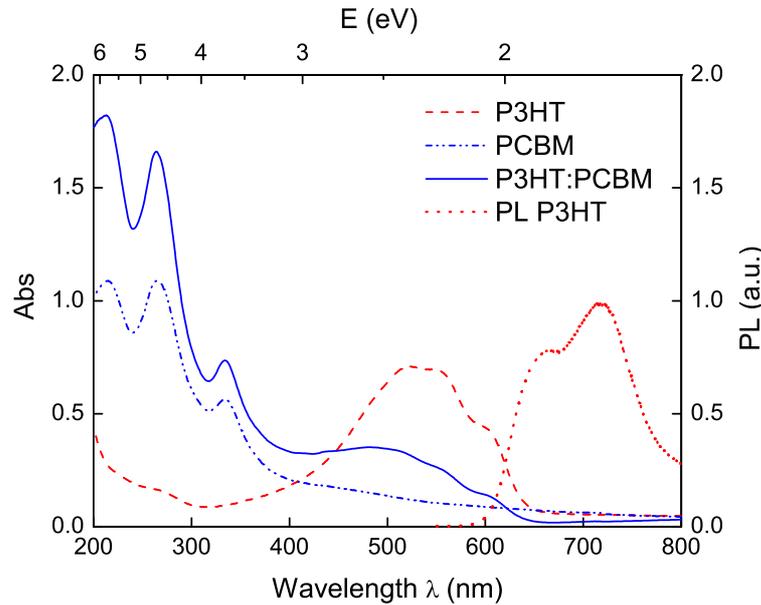


Abbildung 10.1: Absorptionsspektren von dünnen Filmen aus P3HT, PCBM und einem P3HT:PCBM-Gemisch mit einem Gewichtsverhältnis von 1:1 (Messdaten von Stefan Trotzky zur Verfügung gestellt [67]). Ebenfalls dargestellt ist das Emissionsspektrum eines reinen P3HT-Films (gepunktete Linie, Messdaten von Sarah M. Falke zur Verfügung gestellt [89]) aufgenommen nach einer Anregung mit 15-ps-Laserpulsen bei einer Wellenlänge von 327 nm.

vibronischen Strukturen (siehe Abbildung 10.1). Die Form und Lage dieser Banden ist für dünne P3HT-Schichten in der Literatur bekannt und weist auf die Existenz einer schwachen Kopplung zwischen den Polymerketten hin [90, 91]. Außerdem zeigt Abbildung 10.1 stationäre Absorptionsspektren von Filmen aus PCBM und einem P3HT:PCBM-Gemisch mit einem Gewichtsverhältnis von 1:1. Das Spektrum der Mischproben entspricht ungefähr der Summe aus den Absorptionsspektren der beiden Bestandteile. P3HT und PCBM zeigen bei der Zwei-Photonen-Energie von 3,125 eV – entsprechend einer 400-nm-Anregung – nahezu gleiche Extinktionswerte.

Zeitaufgelöste Photolumineszenz

Die Photolumineszenz von P3HT und P3HT:PCBM-Kompositen mit einem 1:1-Massenverhältnis wurde nach Zwei-Photonen-Anregung mit 800-nm-Femtosekundenpulsen über einen Zeitbereich von etwa 14 ps durch Anwendung der UPC-Methode (siehe Abschnitt 3.2) bei einer Wellenlänge von $\lambda_d = 650$ nm zeitaufgelöst detektiert. Die festen Probenschichten wurden zur Vermeidung einer Degradation vor und während der Messung in einer Stickstoff-gefüllten Küvette mit Quarzglasfenstern aufbewahrt, welche während der Bestrahlung der Probe mit Laserlicht rotierte (siehe Abschnitt 4.2.2).

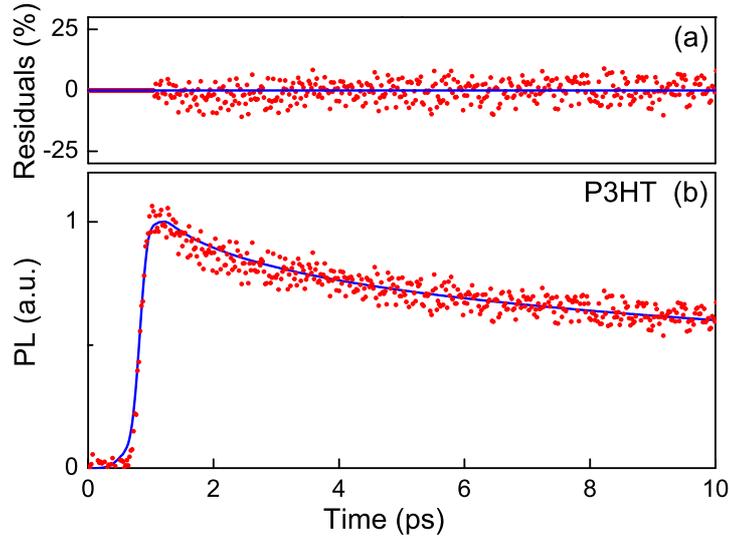


Abbildung 10.2: PL-Abklingkurve einer reinen P3HT-Probe (Punkte in (b)), aufgenommen nach einer Zwei-Photonen-Anregung mit 800-nm-Laserpulsen bei einer Detektionswellenlänge von 650 nm. Die durchgezogene Linie in (b) repräsentiert eine an die Daten angefitzte theoretische PL-Abklingfunktion. Das entsprechende Modell wird im Text vorgestellt und berücksichtigt eine Mobilität und Annihilation von Exzitonen. Die gewichteten Residuen dieses Fits sind in (a) aufgetragen.

In den Abbildungen 10.2 und 10.3 werden PL-Abklingkurven gezeigt, die aus diesen Messungen resultieren. Sowohl in den Proben mit als auch in denen ohne PCBM ist das Abklingen deutlich nicht-exponentiell. Bei der Mischprobe ist zudem eine deutliche Löschung der Photolumineszenz erkennbar, welche einen schnellen Signalarückgang innerhalb der ersten 1–2 ps bewirkt. Aber auch zu späteren Zeiten, ab etwa 4 ps nach der Anregung, ist bei der Mischprobe der Zerfall etwas schneller als bei dem reinen Polymer.

Abschätzung der Anregungsdichte in P3HT:PCBM-Kompositen

Im Folgenden wird für die Messungen der P3HT:PCBM-Mischungen die nach der Zwei-Photonen-Absorption vorherrschende anfängliche Anregungsdichte N_0 abgeschätzt. Betrachtet wird eine Probenschicht mit einer Dicke von $z_d = 1 \mu\text{m}$ direkt an der Oberfläche. Da die Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten β oder -querschnitte σ_{TPA} für P3HT- und PCBM-Festkörper nicht bekannt sind, werden für die Berechnung von N_0 mit den im Unterkapitel 3.2.2 vorgestellten Gleichungen zwei Annahmen getroffen: (i) Der Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt ist bei beiden Substanzen gleich groß und (ii) beträgt $0,168 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^4 \text{ GW}^{-1}$. Dieser Wert wurde an dem Polymer MEH-PPV mit 800-nm-fs-Laserpulsen ermittelt [92]. Über die Monomerdichte von $\rho = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$ (siehe Kapitel 4) ergibt sich nach Gleichung (3.3) für P3HT $\beta = 8 \text{ cm GW}^{-1}$. Wird angenommen, dass auf einer Fokusfläche mit einem Durchmesser $d_F = 3 \mu\text{m}$ Laserpulse mit einer Ener-

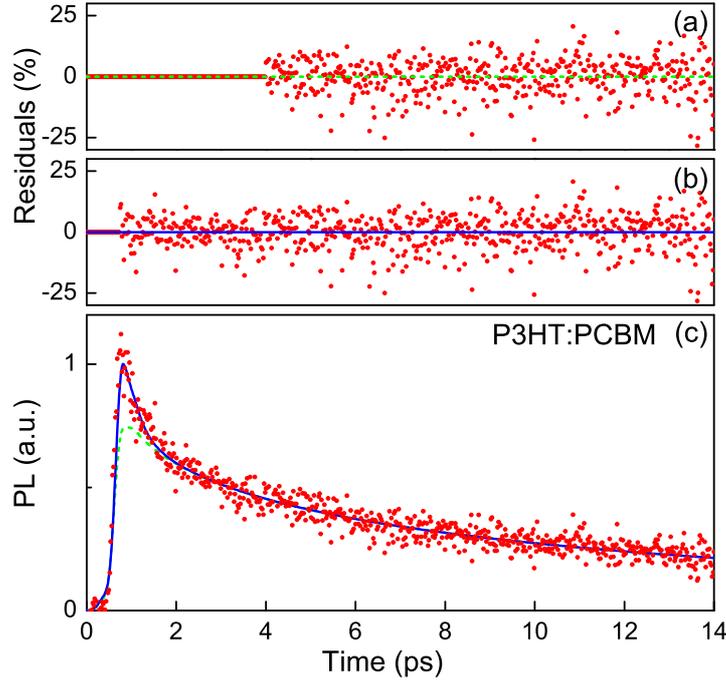


Abbildung 10.3: PL-Abklingkurve einer P3HT:PCBM-Mischprobe mit einem Massenverhältnis von 1:1 (Punkte in (c)), aufgenommen nach einer Zwei-Photonen-Anregung mit 800-nm-Laserpulsen bei einer Detektionswellenlänge von 650 nm. Die Linien in (c) zeigen an die Messdaten angefitzte Modellfunktionen zum PL-Abklingen, die im Text vorgestellt werden. Im Fall der gestrichelten Linie wird im Modell eine zusätzliche, sehr schnelle PL-Löschung, die einem spontanen Ladungstransfer zugeschrieben wird, ausgeschlossen. Bei der durchgezogenen Linie wird sie berücksichtigt. Ebenfalls gezeigt werden die entsprechenden Residuen für den Fall einer Anwesenheit (a) und einer Abwesenheit (b) einer sehr schnellen PL-Löschung im Zerfallsmodell.

gie von $E_P = 0,5 \text{ nJ}$ und einer Pulsdauer von $t_P = 150 \text{ fs}$ auftreten, folgt nach der Berechnungsmethode in Unterkapitel 3.2.2 für die eingestrahlte Intensität I_0 ein Wert von ungefähr 47 GW cm^{-2} .¹ Knapp 4 Prozent von I_0 werden nach Gleichung (3.4) im betrachteten Volumen absorbiert, woraus nach Gleichung (3.6) $4 \cdot 10^7$ Zwei-Photonen-Anregungen und damit eine Anfangs-Anregungsdichte von etwa $N_0 = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ resultieren.

Es kann abgeschätzt werden, welcher Anteil der Polymerketten bzw. Fullere-ne bei einer Anfangs-Anregungsdichte von $N_0 = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ angeregt ist. Mit einer mittleren molaren Masse von $50\,000 \text{ g/mol}$ bei den Polymerketten und der molaren Masse des Methanofullerens von 911 g/mol ergibt sich für das Gemisch ein molares Verhältnis von 1:55. Hieraus folgt, dass bei den nach der Drop-Cast-Methode (siehe Abschnitt 4.2.2) präparierten Proben innerhalb einer $1\text{-}\mu\text{m}$ -dicken

¹ $E_P = 0,5 \text{ nJ}$ entspricht der Energie von etwa $2 \cdot 10^9$ 800-nm-Photonen. Der Betrag von E_P beruht auf der Annahme, dass die Hälfte der Photonen pro Puls nicht auf den für die Zwei-Photonen-Absorption relevanten Fokusbereich mit dem Durchmesser d_F auftrifft.

Schicht unter der bestrahlten Oberfläche weniger als 0,25 Prozent der Fullerene, aber etwa 10 Prozent der Polymerketten bei den UPC-Messungen angeregt werden. Unter den Polymerketten ist der Anteil der angeregten Moleküle demnach deutlich größer als bei den Fulleren-Molekülen.

10.3 Diskussion

Die an den P3HT- und P3HT:PCBM-Festkörperproben gemessenen PL-Abklingkurven stehen mit ihrem deutlich nicht-monoexponentiellen Verlauf im Gegensatz zu den monoexponentiellen Emissionskurven, welche an dünnen P3HT-Lösungen nach Photoanregung beobachtet werden. Im letzteren Fall kann von einzelnen, isolierten Polymerketten in einer Lösungsumgebung ausgegangen werden, in denen Exzitonen als Anregungen weitgehend ohne äußere Störungen vorliegen. Die Population der Anregungszustände zerfällt hier mit einer Lebensdauer von $\tau_0 = 575$ ps, wie zeitaufgelöste Messungen nach der TCSPC-Methode an dünnen P3HT-Lösungen ergaben.

In einer Festkörperumgebung, wie sie bei den Proben dieser Arbeit vorliegt, sind Anregungen mobil und haben die Möglichkeit auf benachbarte Moleküle überzugehen. Die daraus resultierende Diffusion der Exzitonen und die große Wahrscheinlichkeit einer äußeren Beeinflussung der Anregungen im Festkörper führt zu zusätzlichen Relaxationskanälen, die eine Löschung der Photolumineszenz bewirken können. Bereits in reinen Proben kann Exziton-Exziton-Annihilation die Ursache für nicht-monoexponentielles PL-Abklingen sein. Bei Donor-Akzeptor-Gemischen kann zudem ein Exziton durch einen Ladungs- oder Energietransfer zu einem benachbarten Akzeptormolekül zerfallen. Eine Einbeziehung dieser Prozesse in Modellfunktionen zur Beschreibung der Exziton-Zerfallsdynamik ist eine wichtige Voraussetzung um eine gute Übereinstimmung von berechneten Zerfallskurven mit dem Verlauf der gemessenen PL-Abklingkurven von reinen P3HT- und P3HT:PCBM-Mischungen zu erzielen. Eine auf den Modellvorstellungen beruhende numerische Auswertung der experimentellen Ergebnisse ist damit noch kein vollständiges Modell zur Relaxationsdynamik in organischen Photovoltaik-Materialien, sondern soll nur ein Ansatz zur Auswertung der zeitaufgelösten PL-Daten.

Für reine Polymerproben wird angenommen, dass nach dem in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten Formalismus eine Exziton-Exziton-Annihilation instantan dann auftritt, wenn sich ein Exziton im Verlauf einer Diffusionsbewegung einem anderen auf einen Abstand $\leq R_0$ annähert. Nach der in Unterkapitel 10.2 abgeschätzten anfänglichen Zwei-Photonen-Anregungsdichte N_0 von ungefähr $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ liegen in reinen Polymerproben die Exzitonen zu diesem Zeitpunkt mit einem mittleren Abstand von 5,5 nm vor. Daher wird angenommen, dass in den untersuchten Proben Exziton-Exziton-Annihilationsprozesse auftreten und eine entsprechende zeitabhängige Zerfallsrate $k_{\text{EEA}}(t)$ nennenswert zum Rückgang der Exzitonpopu-

lation beiträgt. Mit Einbeziehung dieser Rate wird die zeitliche Entwicklung der Exzitonendichte $N(t)$ durch die Differentialgleichung (3.18) bestimmt, mit einer quadratischen Abhängigkeit von der Anregungsdichte $N(t)$.

Bezüglich der Mobilität der Exzitonenanregungen wird davon ausgegangen, dass die Diffusion isotrop ist und innerhalb der untersuchten Zeitskala so langsam abläuft, dass das Modell einer Annihilation im diffusionslimitierten Grenzfall angewandt werden kann. Die bessere Eignung dieses Modells im Vergleich zu einem Ansatz mit einer starken Exzitondiffusion (siehe Abschnitt 3.3.2) wurde häufig in früheren Untersuchungen an Polymerproben festgestellt [79]. Als Lösung der Differentialgleichung (3.18) steht damit Gleichung (3.23) zur Verfügung. Der Rekombinationsparameter β_2 in Gleichung (3.23) ist in diesem Fall zeitabhängig ($\beta_2 = k_{\text{EEA}}(t) \sqrt{t}$) und hängt über die Beziehung $k_{\text{EEA}}(t) = 4\pi R_0^2 N_0 \sqrt{\pi D/t}$ von R_0 , N_0 und von der Diffusionskonstante D ab.

Wird die Abklingzeit τ_0 in der Gleichung (3.23) auf den in Lösung gemessenen Wert 575 ps festgesetzt und β_2 in einer Optimierungsrechnung variiert, kann mit $\beta_2 = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1/2}$ ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,09$) eine recht gute Übereinstimmung zwischen der Modellkurve und dem PL-Abklingen reiner P3HT-Proben gefunden werden. Eine Auftragung beider Kurven und der entsprechenden Residuen in Abbildung 10.2 zeigt im Zeitbereich ab 3 ps hinter dem zeitlichen PL-Maximum die recht gute Anpassung. Zu Zeiten ≤ 3 ps nach der Photoanregung beschreibt die Fitkurve den Verlauf der Messdaten nicht so optimal. Diese Abweichung ist offenbar auf Annihilationsereignisse zurückzuführen, die in der Beschreibung nach Unterkapitel 3.3.2 nicht enthalten sind. So wird in diesem Modell nicht berücksichtigt, dass gleich nach der Photoanregung Exzitonpaare entstehen können, deren Abstand $\leq R_0$ beträgt. In diesen Fällen kann es also zu spontanen Annihilationsprozessen kommen, wodurch sich das PL-Abklingen gleich nach der Anregung nochmals verkürzt. Die Ergebnisse der nachfolgenden Auswertung des PL-Abklings von P3HT:PCBM-Gemischen unterstützt diese Annahme.

Die P3HT:PCBM-Komposite stellen Donor-Akzeptor-Gemische dar, bei denen Ladungstransferreaktionen erwartet werden. In der Modellvorstellung finden sie statt, wenn diffundierende Exziton die kritische Distanz R_A zu Akzeptormolekülen unterschreiten. Die daraus resultierende Löschung von Anregungen kann nach dem in Abschnitt 3.3.1 vorgestellten Modell beschrieben werden. Dieses Modell geht ebenfalls von einer schwachen Diffusion der Exziton aus. Daher ergeben sich zur Exziton-Exziton-Annihilation analoge Zusammenhänge: Die Löschrage ändert sich über $k_{\text{CT}}(t) = \beta_1/\sqrt{t}$ mit der Zeit, und der Rekombinationsparameter β_1 hängt von R_A , D und der Akzeptordichte n_A nach Gleichung (3.12) ab, die bis auf die Ersetzungen von N_0 durch n_A und R_0 durch R_A der Gleichung (3.21) entspricht.

Da jedoch auch in den Gemischen Exziton-Exziton-Annihilationen auftreten können, ist die Berücksichtigung beider Löschraten nach dem Formalismus in Abschnitt 3.3.3 erforderlich. Aus der Differentialgleichung, welche sowohl Annihilations- als auch Transferprozesse kombiniert berücksichtigt, ergibt sich ein

theoretischer Verlauf der Anregungsdichte $N(t)$ entsprechend Gleichung (3.25), der von β_1 , β_2 und τ_0 abhängt, wobei jedoch die letzten beiden Parameter – wie oben gezeigt wurde – bereits an reinen P3HT-Proben ermittelbar sind. Zur Auswertung des PL-Abklingens der Gemische wurde daher die Gleichung (3.25) an die Messdaten angefitet, die oben bestimmten Werte für τ_0 und β_2 übernommen und nur der Parameter β_1 variiert. Wird ein Anpassungsbereich gewählt, der 3 ps hinter dem zeitlichen PL-Maximum des Messsignals beginnt, kann eine recht gute Übereinstimmung mit der Modellkurve erzielt werden (siehe grün und gestrichelt dargestellte Kurve in Abbildung 10.3). Die geringsten Abweichungen liegen bei $\beta_1 = 6,24 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1/2}$ ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,10$) vor.

Zu kürzeren Zeiten nach der Photoanregung ist der Rückgang des gemessenen PL-Abklingens erheblich schneller als in der theoretischen Beschreibung, so dass es in diesem Zeitbereich zu Abweichungen kommt, die nochmal erheblich deutlicher als diejenigen in reinen P3HT-Proben sind. Die Ursache für die hohe Differenz innerhalb der ersten 3 ps nach der Photoanregung sind offenbar spontane Ladungstransferprozesse, die unmittelbar nach der Laseranregung von den Polymerketten zu den PCBM-Molekülen stattfinden, wenn der Abstand der gebildeten Exzitonen zu den Akzeptormolekülen unter der charakteristischen Wechselwirkungsdistanz R_A liegt. Auf die gleiche Weise können spontane Exziton-Exziton-Annihilationsprozesse innerhalb des entsprechenden Radius R_0 auftreten und eine Erklärung für die Abweichung der Modellkurve von den Messdaten des reinen P3HT sein, die innerhalb der ersten 3 ps nach Photoanregung auftritt.

Das PL-Abklingen der Polymer:Fulleren-Mischprobe kann in seinem *gesamten* Verlauf zufriedenstellend beschrieben werden, wenn eine zusätzliche Exponentialfunktion mit einer Lebensdauer τ_p und der relativen Amplitude A_p zu der rechten Seite der Gleichung (3.25) hinzuaddiert wird (siehe blau und gestrichelt dargestellte Kurve in Abbildung 10.3). Dieser zusätzliche Term stellt in diesem Modell die Berücksichtigung des Einflusses spontaner Transferprozesse auf die Zeitabhängigkeit der Exzitonendichte $N(t)$ dar, und τ_p repräsentiert die Zeitkonstante des spontanen Transfers. In einer Optimierungsrechnung wurde die beste Übereinstimmung zwischen der so erweiterten Modellfunktion und dem Messsignal bei Variation der Parameter τ_p , A_p und β_1 gesucht. Es ergaben sich als optimale Parameterwerte $\beta_1 = 6,57 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1/2}$, $\tau_p = 155 \text{ fs}$ und eine relative Amplitude A_p von 50 Prozent ($\chi_{\text{red}}^2 = 1,12$). Hieraus folgt, dass bei der geschätzten anfänglichen Anregungsdichte von $N_0 = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ etwa für die Hälfte der photoinduzierten Exzitonen offenbar kein nennenswerter Diffusionsablauf beginnt, sondern ein Ladungstransfer zu Akzeptoren unmittelbar nach der Photoanregung stattfindet. Da der ermittelte τ_p -Wert von 155 fs im Bereich der Auflösungsgrenze der UPC-Messapparatur liegt, wird davon ausgegangen, dass aufgrund einer damit verbundenen hohen relativen Ungenauigkeit die Halbwertsbreite der UPC-Apparatfunktion von 250 fs für die Lebensdauer der ultraschnellen Zerfallskomponente eine Obergrenze darstellt.

Insgesamt wurde damit gezeigt, dass durch Messungen mit der UPC-Methode eine PL-Löschung in Polymer:Fulleren-Mischproben auf einer Sub-Pikosekunden-Zeitskala beobachtet werden kann und die hier eingesetzte experimentelle Anordnung somit eine Möglichkeit bietet, Ladungstransferprozesse in diesen Proben zeitaufgelöst direkt nachzuweisen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass Fits von Modellkurven an die beobachteten PL-Abklingsignale möglich sind, wenn einerseits nichtlineare Relaxationsdynamiken sowohl durch Exziton-Exziton-Anihilation als auch durch Donor-Akzeptor-Ladungstransfer und andererseits ein zusätzliches Abklingen mit einer Zeitkonstante im Bereich < 250 fs berücksichtigt werden. Dieses zusätzliche, hier nicht vollständig zeitaufgelöste PL-Abklingen deutet zweifellos darauf hin, dass etwa die Hälfte der Exzitonpopulation durch spontane Donor-Akzeptor-Transferprozesse direkt nach der Anregung zerfällt.

Kapitel 11

Zusammenfassung und Ausblick

11.1 Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit war die Erkundung und Analyse ultraschneller Photoreaktionen in Festkörperproben, die für die MALDI (Matrix-unterstützte Laserdesorption/-ionisation) oder für die organische Photovoltaik von besonderer Bedeutung sind. Dazu sollte sowohl an reinen Substanzen als auch an Mischproben die Photolumineszenz (PL) mit spektraler und möglichst hoher zeitlicher Auflösung gemessen werden. Die Arbeit soll damit zur Aufklärung darüber beitragen, welche photophysikalischen Prozesse bei der MALDI direkt nach der Laserpulsanregung stattfinden und welchen potentiellen Einfluss diese auf die Bildung oder Ablösung großer Moleküle besitzen. An dem für die Photovoltaik interessantesten Polymer:Fulleren-Gemisch P3HT:PCBM¹ sollte insbesondere der Nachweis erbracht werden, dass in diesen Donor-Akzeptor-Systemen der photoinduzierte Ladungstransfer durch eine zeitaufgelöste Messung der PL-Löschung beobachtet und analysiert werden kann.

Die Proben wurden mit einem Sprüh- oder Drop-Cast-Verfahren als dünne, mikrokristalline oder amorphe Schichten ($< 250 \mu\text{m}$) präpariert. Die Messung quasi-stationärer PL-Spektren erfolgte mit einer Stickstoff-gekühlten CCD-Kamera, die an den Lichtausgang eines 0,5-m-Monochromators montiert war und die Aufnahme mehrerer Spektren pro Sekunde erlaubte. Für zeitaufgelöste PL-Messungen im Pikosekundenbereich wurde die Methode des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählens (TCSPC) angewandt. In diesen Messungen dienten 15-ps-Pulse mit Wellenlängen bei etwa $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$ zur Photoanregung der Proben. PL-Abklingkurven mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich wurden mit einer Up-Conversion-Messanordnung (UPC) gemessen. Hier erfolgte die Anregung der Proben über Zwei-Photonen-Absorption mit 800-nm-Femtosekunden-Laserpulsen. Als maximale Zeitauflösung wurde mit diesen beiden Anordnungen $< 50 \text{ ps}$ bzw. 150 fs erreicht. Zur Vermeidung einer Beeinträchtigung der

¹P3HT: poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), PCBM: [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methylester

PL-Signale durch Probandegradation und -inhomogenitäten wurde bei den UPC-Messungen der im Laserfokus erprobte Bereich während der Messungen durch eine Rotation der Probe fortlaufend erneuert. Die Polymerproben wurden außerdem in einer Stickstoffatmosphäre präpariert und befanden sich für die PL-Messungen in einer abgeschlossenen, Stickstoff-gefüllten Küvette.

Für die Untersuchung der MALDI-Proben wurde in Anbetracht ihrer bekannten Eigenschaft, im Kristall über Photocycloaddition Dimere bilden zu können, zunächst die PL-Signatur der CA ermittelt. Für die weiteren Untersuchungen wurden dann die Zimtsäureverbindungen α -CHC, SA und FA ausgewählt, über deren Photoreaktivität im kristallinen Zustand bisher keine publizierten Ergebnisse vorlagen. Die Messungen konzentrierten sich dabei exemplarisch auf α -CHC und SA, die wegen ihrer verschiedenen Eigenschaften auch für die Untersuchung von Mischproben, die als Beimischung für die Rolle eines Standardanalyten das Peptid Angiotensin II enthielten, eingesetzt wurden. Zum weiteren Vergleich wurde auch das PL-Abklingen der oft verwendeten MALDI-Matrices 2,5-DHB und 3-HPA vermessen. Die numerische Auswertung der Messergebnisse wurde auf der Basis phänomenologischer Modellvorstellungen entwickelt, die wegen der im Festkörper vorhandenen intermolekularen Wechselwirkungen auch typische Exzitonprozesse wie Diffusion oder Annihilation berücksichtigten. Insgesamt ergaben sich für die MALDI-Proben die folgenden wesentlichen Resultate:

- Die gemessenen quasi-stationären PL-Spektren und PL-Abklingkurven der Zimtsäureverbindungen ergeben eine einheitliche Signatur, die ihren Ursprung in der photoinduzierten Bildung von Dimeren im kristallinen Gefüge der festen Proben hat. Angeregte Monomer-Moleküle relaxieren überwiegend durch eine Cycloadditions-Reaktion mit nichtangeregten Nachbarmolekülen und es entstehen Dimer-Moleküle in ihrem elektronischen Grundzustand. Die Rate dieser ultraschnellen Photoreaktion k_{MD} und die Lebensdauer τ_D dieser Photodimere variieren je nach Verbindung oder auch Präparation bzw. Größe der Mikrokristalle. So ist z. B. $k_{MD} = 5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $\tau_D > 1 \text{ h}$ bei α -CHC im Vergleich zu $k_{MD} = 2,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und $\tau_D \approx 100 \mu\text{s}$ bei den größeren SA-Kristalliten.
- Ein Hauptmerkmal dieser PL-Signatur ist das nahezu biexponentielle Abklingen mit ultraschnellen Zeiten bis in den Bereich von wenigen 100 fs im blauen und mit fast konstanten Abklingzeiten von 1–2 ns im roten Bereich des PL-Spektrums. Im Verlauf der Bestrahlung nimmt im Allgemeinen die Intensität im blauen zugunsten der Intensität im roten Spektralbereich ab. Diese Beobachtungen weisen eindeutig auf eine Abnahme der Monomerkonzentration und eine entsprechende Zunahme der Dimerkonzentration hin. Auch das ermittelte Spektrum der Dimere mit seinem signifikanten Maximum bei 550 nm ist ein eindeutiges Merkmal dieser Signatur. Allerdings ist die Lebensdauer der SA-Dimere in den größeren Kristalliten mit

$\tau_D \approx 100 \mu\text{s}$ zu klein, um unter den eingesetzten experimentellen Bedingungen eine ausreichende quasi-stationäre Dimerkonzentration zur Registrierung eines sicheren SA-Dimerspektrum für die größeren Kristallite aufzubauen.

- Auch in den PL-Abklingkurven der Matrices 2,5-DHB und 3-HPA sind wesentliche Merkmale dieser Signatur enthalten. Das Abklingen im blauen Spektralbereich ist auffällig monoexponentiell mit Zeiten von 670 ps bzw. 85 ps, während bei längeren Wellenlängen eine zweite Komponente mit Zeiten im Bereich einiger ns auftritt. Deshalb wird auch bei diesen Matrices angenommen, dass eine ultraschnelle Photoreaktion die PL dieser MALDI-Proben bestimmt. Das Produkt wurde nicht näher identifiziert und ist wahrscheinlich ebenfalls das Ergebnis einer morphologischen Änderung der kristallinen Struktur.
- In den untersuchten Matrix-Peptid-Mischproben erfolgt ein effektiver, von der zugegebenen Peptidmenge signifikant abhängiger und in Konkurrenz zur Photodimerisierung stehender PL-Quenchprozess der Matrix-Monomere. Er wird der photoinduzierten Bildung bzw. dem Energietransfer zu einer isomeren Form der betreffenden Zimtsäureverbindung zugeordnet. Eine vergleichbare Photoisomerisierung ist einerseits von Zimtsäuremolekülen in Lösung, aber auch von dem Zimtsäure-Chromophor des PYP wohlbekannt. Das PL-Spektrum der quencheden Spezies ist im Vergleich zur regulären Monomer-Emission deutlich rotverschoben und hat ein Maximum bei 500 nm. Bei geringen und damit MALDI-typischen Peptidkonzentrationen beträgt in α -CHC die Quenchrates $k_{MI} = 2,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Bei höheren Konzentrationen tritt eine Sättigung des Quenchens auf, die wahrscheinlich auf eine nicht mehr ausreichende Vermischung der beiden Komponenten in der Mischprobe zurückzuführen ist.

Mit diesen erzielten Resultaten ist es erstmalig gelungen, ultraschnelle Photoreaktionen in MALDI-Proben nachzuweisen und zu analysieren. Aus der Literatur sind vergleichbare Untersuchungen nicht bekannt, so dass mit den in dieser Arbeit beschriebenen Methoden der PL-Spektroskopie eine neue Grundlage geschaffen werden konnte, diese photoinduzierten Veränderungen der mikroskopischen Struktur im kristallinen Gefüge und deren ultraschnelle Dynamik zu studieren. Diese Arbeit konzentrierte sich vor allem auf die Zimtsäureverbindungen und sind deshalb für künftige Erkundungen der Festkörper-Photoreaktivität dieser Substanzklasse von besonderer Bedeutung. Die Resultate dieser Arbeit führten auch zur Beschreibung eines erweiterten Szenarios bezüglich der Energiespeicherung und Relaxationsdynamik in MALDI-Matrices. So ist in Anbetracht des Quenchens durch die isomere Form und einem damit verbundenen „Antenneneffekt“ davon auszugehen, dass sich ein Teil der vom Laserpuls deponierten Energie in die unmittelbare Umgebung der Analyte konzentrieren kann. Das könnte dann

sowohl beim Herauslösen aus dem umgebenden Material als auch bei der Ionisierung der großen Moleküle ein wichtiger unterstützender Schritt sein.

Für die Untersuchung der Solarzellenproben wurden reine P3HT-Schichten und P3HT:PCBM-Mischproben vermessen. In Anbetracht der bekannt ultraschnellen Elektron-Transferzeiten in Systemen der organischen Photovoltaik wurden für die zeitaufgelösten Messungen das fs-Lasersystem und der Up-Conversion-Aufbau eingesetzt. Das besondere Ziel war, den photoinduzierten Elektronentransfer vom P3HT zum PCBM durch das Quenchen der P3HT-PL zeitaufgelöst nachzuweisen und damit die Anwendbarkeit dieser PL-Methode bis in den Bereich von 100–200 fs erstmalig zu demonstrieren. Die Anregung erfolgte über Zwei-Photonen-Absorption bei $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$, die Detektion bei $\lambda_d = 650 \text{ nm}$. Zur Auswertung der Abklingkurven wurden wie bei den MALDI-Proben bekannte Modellvorstellungen zur Exzitonendynamik eingesetzt, die für diese Proben aber um den Prozess des Diffusions-kontrollierten Donor-Akzeptor-Übergangs zu erweitern waren. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

- Der photoinduzierte Elektronentransfer zum PCBM kann mit dieser Anordnung über das Quenchen der PL des P3HT zeitaufgelöst registriert werden. Die Transferzeit in der untersuchten 1:1-Mischung beträgt 150 fs.
- Die Analyse der gemessenen Abklingkurven ergibt außerdem, dass etwa 50 Prozent aller P3HT-Anregungen in dieser Mischung durch spontanen Elektronentransfer relaxieren, d. h. ohne Diffusionsschritte.

Bezüglich der Zielsetzung dieser Arbeit zeigt diese Zusammenfassung der Ergebnisse insgesamt, dass die beschriebenen Methoden der PL-Spektroskopie sehr gut geeignet sind, ultraschnelle Photoreaktionen in den MALDI- und Solarzellenproben zu erkunden und zu analysieren.

11.2 Ausblick

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit bieten sich für ein weiteres Studium und eine genauere Kontrolle der photoinduzierten Festkörperreaktionen eine ganze Reihe neuer Ansätze an. So sollte zunächst die ermittelte PL-Signatur der Photodimerisierung in Kristallen der Zimtsäureverbindungen durch eine gezielte Auswahl weiterer Verbindungen und einer damit verbundenen Variation der intermolekularen Wechselwirkungen überprüft bzw. erweitert werden. Sowohl die Art als auch die Anzahl der Substituenten haben in dieser Arbeit einen signifikanten Einfluss auf die Dimerisierungsrate und Stabilität der Dimere gezeigt, so dass eine Systematisierung einen großen Beitrag zur grundlegenden Aufklärung des Wechselspiels zwischen Mikrostruktur und Funktion bei diesen Photoreaktionen liefern wird. Der Einsatz weiterer Untersuchungsmethoden mit ultrahoher Zeitauflösung, wie z.B. Röntgenbeugung oder IR-Spektroskopie, wäre dabei sehr wünschenswert. Die

beobachtete Stabilität der α -CHC-Dimere sollte sogar für den Einsatz stationärer Strukturaufklärungs-Methoden ausreichend sein.

Die beobachtete Wirkung einer Peptid-Zugabe auf die PL der Zimtsäureverbindungen lässt weiterführende Arbeiten außerordentlich lohnenswert erscheinen. Eine genaue Bestimmung der Mischproben-Struktur und eine damit verbundene zweifelsfreie Aufklärung der Identität der quencheden Spezies wäre eine gute Voraussetzung für diese Arbeiten. Die systematische Variation der funktionellen Gruppen in der molekularen Struktur der Zimtsäureverbindungen wäre auch hier von großem Nutzen. Das unterschiedliche Auftreten der 490-nm-Spezies in α -CHC- und SA-Mischproben ist dafür ein unübersehbarer Hinweis. Für künftige PL-Messungen an diesen Mischproben wäre eine schnelle Registrierung der Abklingkurven nach genau definierten Bestrahlungszeiten unbedingt anzustreben. Auch an eine Untersuchung von Kristallen verschiedener isomerer Formen der Zimtsäure wäre bei diesen Messungen zu denken. Ein anderer Vorschlag bezüglich einer veränderten molekularen Struktur ist, die Photoisomerisierungs-Reaktion durch z. B. eine Veresterung der Carboxylgruppe stark zu behindern und so in die Konkurrenz der Photoreaktionen einzugreifen. In diesem Zusammenhang wären möglichst begleitend massenspektrometrische MALDI-Messungen zur Überprüfung des erweiterten Szenarios, insbesondere des in dieser Arbeit beschriebenen Antenneneffekts, sehr wünschenswert. Ein aussichtsreicher Aspekt für weiterführende Arbeiten ist außerdem, die Methoden dieser Arbeit auch zur Untersuchung anderer nm-skaliger Zwischen- oder Hohlräume, wie sie z. B. auf strukturierten Oberflächen [85] oder in anderen Mischproben [86] auftreten, anzuwenden.

Die Untersuchung der Matrices 2,5-DHB und 3-HPA sollte unbedingt intensiviert werden. Aus Zeitgründen waren die vergleichenden Messungen an diesen beiden Substanzen nicht ausführlich genug, um eine umfassende Vorstellung über die beobachtete Photoreaktion zu entwickeln. Die Vermutung, dass ein Dimorphismus die Ursache für die verschiedenen Abklingkomponenten sein könnte, kann vielleicht durch PL-Untersuchungen gezielt gezüchteter Kristalle mit unterschiedlicher Morphologie erhärtet werden. Es sollte dazu auch die PL-Signatur des bei Salicylsäure-Kristallen nachgewiesenen *excited state intramolecular proton transfer*-Prozesses [83] ermittelt und mit der Signatur der strukturell verwandten 2,5-DHB verglichen werden. Außerdem scheint die Untersuchung von Proben, denen ein Peptid als Analyt beigegeben wurde, auch für 2,5-DHB und 3-HPA sehr lohnenswert zu sein. Eine spannende Frage wäre hier, ob auch in diesen Mischproben eine Veränderung der Reaktionsdynamik beobachtet wird und dann das MALDI-Szenario für die Zeit unmittelbar nach der Pulsanregung weiterentwickelt werden kann.

Nachdem in dieser Arbeit gezeigt wurde, dass mit der UPC-Methode die PL von P3HT:PCBM-Kompositen mit ultrahoher Zeitauflösung gemessen und damit der photoinduzierte Elektronentransfer vom P3HT zum PCBM erkundet und analysiert werden kann, sollten nun Experimente durchgeführt werden, die die

Möglichkeiten der eingesetzten Techniken voll ausschöpfen. Mit geringen Veränderungen der Messanordnung wird es auch möglich sein, die PL von Proben zu messen, die mit dem üblichen Spin-Coating-Verfahren hergestellt werden. In weiteren P3HT:PCBM-Untersuchungen sollte unbedingt erkundet werden, wie sich eine Variation des Mischungsverhältnisses auf die Effizienz der Ladungstrennung auswirkt und welchen Effekt veränderte Bedingungen bei der Herstellung der Schichten zeigen, z. B. das Annealen. Durch Variation der Anregungsintensität ist es auch möglich die Exzitonendynamik weiter zu erkunden, allerdings wäre für quantitativ abgesicherte Messungen die Ein-Photon-Anregung vorzuziehen. Nimmt man in den Ausblick auch die Variation der Polymere und Akzeptoren mit auf, ergibt sich sofort eine Vielzahl weiterer Untersuchungen, die für die organische Photovoltaik von besonderem Interesse sein können.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Knochenmuss: *Ion formation mechanisms in UV-MALDI* Analyst 131 (2006) 966
- [2] K. Dreisewerd: *The Desorption Process in MALDI* Chem. Rev. 103 (2003) 395
- [3] I. G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits, V. Gulbinas und V. Sundström: *Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers* J. Phys. Chem. B 111 (2007) 6303
- [4] S. Günes, H. Neugebauer und N. S. Sariciftci: *Conjugated polymer-based organic solar cells* Chem. Rev. 107 (2007) 1324
- [5] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt und F. I. Sonntag: *Topochemistry. Part II. The Photochemistry of trans-Cinnamic Acids* J. Chem. Soc. (1964) 2000
- [6] M. Karas und F. Hillenkamp: *Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10 000 Daltons* Anal. Chem. 60 (1988) 2299
- [7] S. F. Wong, C. K. Meng und J. B. Fenn: *Multiple Charging in Electrospray Ionization of Poly(ethylene glycols)* J. Phys. Chem. 92 (1988) 546
- [8] R. D. Macfarlane und D. F. Torgerson: *Californium-252 plasma desorption mass spectroscopy* Science 191 (1976) 920
- [9] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida und T. Yoshida: *Protein and Polymer Analyses up to m/z 100 000 by Laser Ionization Time-of flight Mass Spectrometry* Rapid Commun. Mass Spectrom. 2 (1988) 151
- [10] A. Vertes, R. Gijbels und R. D. Levine: *Homogeneous Bottleneck Model of Matrix-assisted Ultraviolet Laser Desorption of Large Molecules* Rapid Commun. Mass Spectrom. 4 (1990) 228
- [11] A. Koubenakis, V. Frankevich, J. Zhang und R. Zenobi: *Time-Resolved Surface Temperature Measurement of MALDI Matrices under Pulsed UV Laser Irradiation* J. Phys. Chem. A 108 (2004) 2405

- [12] I. Fournier, J.C. Tabet und G. Bolbach: *Irradiation effects in MALDI and surface modifications – Part I: Sinapinic acid monocrystals* Int. J. Mass. Spectrom. 219 (2002) 515
- [13] L. V. Zhigilei, P. B. S. Kodali und B. J. Garrison: *Molecular Dynamics Model for Laser Ablation and Desorption of Organic Solids* J. Phys. Chem. B 101 (1007) 2028
- [14] L. V. Zhigilei, P. B. S. Kodali und B. J. Garrison: *On the threshold behavior in laser ablation of organic solids* Chem. Phys. Lett. 276 (1997) 269
- [15] L. V. Zhigilei und B. J. Garrison: *Microscopic mechanisms of laser ablation of organic solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes* J. Appl. Phys. 88 (2000) 1281
- [16] K. Dreisewerd, M. Schürenberg, M. Karas und Franz Hillenkamp: *Influence of the laser intensity and spot size on the desorption of molecules and ions in matrix-assisted laser desorption/ionization with a uniform beam profile* Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 141 (1995) 127
- [17] M. Karas und R. Krüger: *Ion Formation in MALDI: The Cluster Ionization Mechanism* Chem. Rev. 103 (2003) 427
- [18] Q. Lin und R. Knochenmuss: *Two-photon ionization thresholds of matrix-assisted laser desorption/ionization matrix clusters* Rapid Commun. Mass Spectrom. 15 (2001) 1422
- [19] H.-C. Lüdemann, R. W. Redmond und F. Hillenkamp: *Singlet-singlet annihilation in ultraviolet matrix-assisted laser desorption/ionization studied by fluorescence spectroscopy* Rapid Commun. Mass Spectrom. 16 (2002) 1287
- [20] P. D. Setz und R. Knochenmuss: *Exciton Mobility and Trapping in a MALDI Matrix* J. Phys. Chem. 109 (2005) 4030
- [21] E. R. Hilf, F. Kammer und K. Wien: *PDMS and Clusters* Springer-Verlag GmbH (1987)
- [22] R. Knochenmuss und A. Vertes: *Time-delayed 2-Pulse Studies of MALDI Matrix Ionization Mechanisms* J. Phys. Chem. B 104 (2000) 5406
- [23] R. Knochenmuss: *A quantitative model of ultraviolet matrix-assisted laser desorption/ionization* J. Mass Spectrom. 37 (2002) 867
- [24] E. Moskovets und A. Vertes: *Fast Dynamics of Ionization in Ultraviolet Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization of Biomolecules* J. Phys. Chem. B 106 (2002) 3301

- [25] H. Ehring und B.U.R. Sundqvist: *Excited state relaxation processes of MALDI-matrices studied by luminescence spectroscopy* Appl. Surf. Sci. 96–98 (1996) 577
- [26] G. M. J. Schmidt: *Photodimerization in the solid state* Pure Appl. Chem. 27 (1971) 647
- [27] T. Frišćić und L. R. MacGillivray: *Single-crystal-to-single-crystal [2+2] photodimerizations: from discovery to design* Z. Kristallogr. 220 (2005) 351
- [28] M. Hasegawa: *Photopolymerization of Diolefin Crystals* Chem. Rev. 83 (1983) 507
- [29] K. Tanaka und F. Toda: *Solvent-Free Organic Synthesis* Chem. Rev. 100 (2000) 1025
- [30] V. Enkelmann: *Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformations : The long wavelength tail irradiation technique* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 313 (1998) 15
- [31] J. Davaasambu, G. Busse und S. Techert: *Aspects of the Photodimerisation Mechanism of 2,4-Dichlorocinnamic Acid Studied by Kinetic Photocrystallography* J. Phys. Chem. A 110 (2006) 3261
- [32] S. D. M. Atkinson, M. J. Almond, G. A. Bowmaker, M. G. B. Drew, E. J. Feltham, P. Hollins, S. L. Jenkins und K. S. Wiltshire: *The photodimerisation of the chloro-, methoxy-, and nitroderivates of trans-cinnamic acid: a study of single crystals by vibrational microspectroscopy* J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (2002) 1533
- [33] S. D. M. Atkinson, M. J. Almond, S. J. Hibble, P. Hollins, S. L. Jenkins, M. J. Tobin und K. S. Wiltshire: *An in situ time-dependent study of the photodimerisation of chloro-derivatives of trans-cinnamic acid using infrared microspectroscopy with a synchrotron radiation source* Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 4
- [34] M. Gosh, S. Chakrabarti und T. N. Misra: *Crystalline State Photoreaction in 4-Methylcinnamic Acid: a Raman Phonon Spectroscopic Study* J. Raman Spectrosc. 29 (1998) 263
- [35] V. Enkelmann, G. Wegner, K. Novak und K. B. Wagener: *Single-Crystal-to-Single-Crystal Photodimerization of Cinnamic Acid* J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 10390
- [36] G. Kaupp: *Photodimerization of cinnamic acid in the solid state: new insights on application of atomic force microscopy* Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31 (1992) 592

- [37] G. Busse, T. Tschentscher, A. Plech, M. Wulff, B. Frederichs und S. Techert: *First investigations of the kinetics of the photochemical reaction of p-formyl-trans-cinnamic acid by time-resolved X-ray diffraction* Faraday Discuss. 122 (2002) 105
- [38] J. L. P. Lustres, V. M. Farztdinov und S. A. Kovalenko: *Femtosecond $S_3 \rightarrow S_1$ Conversion and Structural Reorganisation of trans-3-Phenylprop-2-enaldehyde and Derivatives in Solution* ChemPhysChem 6 (2005) 1590
- [39] G. Kaupp: *Hula-twist within the confinement of molecular crystals* Photochem. Photobiol. 76 (2002) 590
- [40] H. Ihee, S. Rajagopal, V. Šrajer, R. Pahl, S. Anderson, M. Schmidt, F. Schotte, P. A. Anfinrud, M. Wulff und K. Moffat: *Visualizing reaction pathways in photoactive yellow protein from nanoseconds to seconds* PNAS 102 (2005) 7145
- [41] G. Groenhof, M. F. Lensink, H. J. C. Berendsen, J. G. Snijders und A. E. Mark: *Signal Transduction in the Photoactive Yellow Protein. I. Photon Absorption and the Isomerization of the Chromophore* Proteins 48 (2002) 202
- [42] R. Cordfunke, R. Kort, H. Vonk, X. Xu, W. D. Hoff, W. Crielgaard und K. J. Hellingwerf: *trans/cis (Z/E) photoisomerization of the chromophore of photoactive yellow protein is not a prerequisite for the initiation of the photocycle of this photoreceptor protein* FEBS Letters 382 (1996) 73
- [43] R. Roelandts: *Shedding light on sunscreens* Clinical and Experimental Dermatology 23 (1998) 147
- [44] J. Hoogboom, T. Rasing, A. E. Rowan und R. J. M. Nolte: *LCD alignment layers. Controlling nematic domain properties* J. Mater. Chem. 16 (2006) 1305
- [45] F. Natella, M. Nardini, M. Di Felice und C. Scaccini: *Benzoic and cinnamic acid derivatives as antioxidants: structure-activity relation* J. Agric. Food Chem. 47 (1999) 1453
- [46] J. Zhu, M. Majikina und S. Tawata: *Syntheses and Biological Activities of Pyranil-substituted Cinnamates* Biosci. Biotechnol. Biochem. 65 (2001) 161
- [47] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa und E. J. Louis: *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene* Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1098
- [48] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci und J. C. Hummelen: *Plastic Solar Cells* Adv. Funct. Mater. 11 (2001) 15

- [49] H. Neugebauer, C. Brabec, J. C. Hummelen und N. S. Sariciftci: *Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells* Sol. Energy Mater. Sol. Cells 61 (2000) 35
- [50] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger und F. Wudl: *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene* Science 258 (1994) 1474
- [51] F. Padinger, R. S. Rittberger und N. S. Sariciftci: *Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells* Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 85
- [52] D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen und V. Dyakonov: *Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites* Nanotechnology 15 (2004) 1317
- [53] H. Hoppe und N. S. Sariciftci: *Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells* J. Mater. Chem. 16 (2006) 45
- [54] S. C. J. Meskers, P. A. van Hal, A. J. H. Spiering, J. C. Hummelen, A. F. G. van der Meer und R. A. J. Janssen: *Time-resolved infrared-absorption study of photoinduced charge transfer in a polythiophene-methanofullerene composite film* Phys. Rev. B 61 (2000) 9917
- [55] D. Moses, A. Dogariu und A. J. Heeger: *Ultrafast photoinduced charge generation in conjugated polymers* Chem. Phys. Lett. 316 (2000) 356
- [56] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen und S. Sariciftci: *Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time* Chem. Phys. Lett. 340 (2001) 232
- [57] V. I. Arkhipov, H. Bässler, M. Deussen, E. O. Göbel, R. Kersting, H. Kurz, U. Lemmer und R. F. Mahrt: *Field-induced exciton breaking in conjugated polymers* Phys. Rev. B 52 (1995) 4932
- [58] M. Gailberger und H. Bässler: *dc and transient photoconductivity of poly(2-phenyl-1,4-phenylenevinylene)* Phys. Rev. B 44 (1991) 8643
- [59] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin und T. M. Miller: *Spatially indirect excitons as primary photoexcitations in conjugated polymers* Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 1104
- [60] V. Dyakonov und E. Frankevich: *On the role played by polaron pairs in photophysical processes in semiconducting polymers* Chem. Phys. 227 (1998) 203

- [61] D. K. O'Connor und D. Philipps: *Time-correlated Single Photon Counting* Academic Press London (1984)
- [62] S. Bleil: *Zwei-Photonen-angeregte Fluoreszenz im Femtosekunden-Zeitfenster als neues Meßverfahren für die konfokale Mikroskopie* Dissertation an der Fakultät V der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (2005)
- [63] J.-C. Diels und W. Rudolph: *Ultrashort Laser Pulse Phenomena – Fundamentals, Techniques and Applications on a Femtosecond Time Scale* Academic Press (1996)
- [64] J. Eichler und H. J. Eichler: *Laser – Bauformen, Strahlführung, Anwendungen* 4. Auflage, Springer-Verlag (2002)
- [65] R. C. Powell und Z. G. Soos: *Singlet exciton energy transfer in organic solids* J. Lumin. 11 (1975) 1
- [66] S. Chandrasekhar: *Stochastic Problems in Physics and Astronomy* Rev. Mod. Phys. 15 (1943) 1
- [67] S. Trotzky: *Ultraschnelle Photolumineszenz in Polymer:Fulleren- und Polymer:CdTe-Nanopartikel-Kompositen* Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Molekül- und Biophysik am Institut für Physik der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (2006)
- [68] R. C. Beavis, T. Chaudhary und B. T. Chait: *α -Cyano-4-hydroxy-cinnamic acid as a matrix for matrix-assisted laser desorption mass spectrometry* Org. Mass Spectrom. 27 (1992) 156
- [69] D. A. Allwood und P. E. Dyer: *Quantitative fluorescence measurements performed on typical matrix molecules in matrix-assisted laser desorption/ionization* Chem. Phys. 261 (2000) 457
- [70] D. A. Allwood, R. W. Dreyfus, I. K. Perera und P. E. Dyer: *UV optical absorption of matrices used for matrix-assisted laser desorption/ionization* Rapid Commun. Mass Spectrom. 10 (1996) 1575
- [71] R. C. Beavis und B. T. Chait: *Cinnamic Acid Derivatives as Matrices for Ultraviolet Laser Desorption Mass Spectrometry of Proteins* Rapid Commun. Mass Spectrom. 3 (1989) 432
- [72] M. Nethaji, V. Pattabhi und G. R. Desiraju: *Structure of 3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propenoic Acid (Ferulic Acid)* Acta Cryst. C 44 (1988) 275
- [73] R. C. Beavis und J. N. Bridson: *Epitaxial protein inclusion in sinapic acid crystals* J. Phys. D: Appl. Phys. 26 (1993) 442

- [74] K. Strupat, M. Karas und F. Hillenkamp: *2,5-Dihydroxybenzoic acid: a new matrix for laser desorption-ionization mass spectrometry* Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 111 (1991) 89
- [75] M. Haisa, S. Kashino, S.-I. Hanada, K. Tanaka, S. Okazaki und M. Shibagaki: *The Structures of 2-Hydroxy-5-methylbenzoic Acid and Dimorphs of 2,5-Dihydroxybenzoic Acid* Acta Cryst. B 38 (1982) 1480
- [76] K. J. Wu, A. Steding und C.H. Becker: *Matrix-assisted Laser Desorption Time-of-flight Mass Spectrometry of Oligonucleotides Using 3-Hydroxypicolinic Acid as an Ultraviolet-sensitive Matrix* Rapid Commun. Mass Spectrom. 7 (1993) 142
- [77] K. Lottermoser, H.-J. Hertfelder, H. Vetter und R. Düsing: *Renin-Angiotensin-Aldosteron-System und Fibrinolyse* Med. Klin. 95 (2000) 683
- [78] S. Oztemiz, G. Beaucage, O. Ceylan und H. B. Mark Jr.: *Synthesis, characterization and molecular weight studies of certain soluble poly(3-alkylthiophene) conducting polymers* J. Solid State Electrochem. 8 (2004) 928
- [79] T.-Q. Nguyen, I. B. Martin, J. Liu und B. J. Schwartz: *Controlling Interchain Interactions in Conjugated Polymers: The Effects of Chain Morphology on Exciton-Exciton Annihilation and Aggregation in MEH-PPV Films* J. Phys. Chem. B 104 (2000) 237
- [80] A. Dogariu, D. Vacar und A. J. Heeger: *Picosecond time-resolved spectroscopy of the excited state in a soluble derivative of poly(phenylene vinylene): Origin of the bimolecular decay* Phys. Rev. B 58 (1998) 10218
- [81] E. S. Maniloff, V. I. Klimov und D. W. McBranch: *Intensity-dependent relaxation dynamics and the nature of the excited-state species in solid-state conducting polymers* Phys. Rev. B 56 (1997) 1876
- [82] A. Weller: *Innere molekularer Protonenübergang im angeregten Zustand* Z. Elektrochem. 60 (1956) 1144
- [83] D. D. Pant, H. C. Joshi, P. B. Bisht und H. B. Tripathi: *Dual emission and double proton transfer in salicylic acid* Chem. Phys. 185 (1994) 137
- [84] T. Hoyer, W. Tuszynski und C. Lienau: *Ultrafast photodimerization dynamics in α -cyano-4-hydroxycinnamic and sinapinic acid crystals* Chem. Phys. Lett. 443 (2007) 107
- [85] J. Hu, J. Zhang, F. Liu, K. Kittredge, J. K. Whitesell und M. A. Fox: *Competitive Photochemical Reactivity in a Self-Assembled Monolayer on a Colloidal Gold Cluster* J. Am. Chem. Soc. 123 (2008) 1464

- [86] S.-L. Zheng, O. Pham, C.M.L. Vande Velde, M. Gembicky und P. Coppens: *Competitive isomerization and dimerization in co-crystals of 1,1,6,6-tetraphenyl-2,4-hexadiyne-1,6-diol and sorbic acid: a new look at stereochemical requirements for [2+2] dimerization* Chem. Commun. (2008) 2538
- [87] A. Usman, H. Masuhara und T. Asahi: *trans—cis Photoisomerization of a Photoactive Yellow Protein Model Chromophore in Crystalline Phase* J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 20085
- [88] S. Trotzky, T. Hoyer, W. Tuszynski, C. Lienau und J. Parisi: *Femtosecond up-conversion technique for probing the charge transfer in a P3HT:PCBM blend via photoluminescence quenching* J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 055105
- [89] S.M. Falke: *Time-resolved photoluminescence study of the exciton dynamics in organic conjugated polymers* Diplomarbeit in den Arbeitsgruppen Molekül- und Biophysik, Energie- und Halbleiterforschung und Ultraschnelle Nano-Optik am Institut für Physik der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (2007)
- [90] J. Clark, C. Silva, R.H. Friend und F.C. Spano: *Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene* Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 206406
- [91] P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Köhler, J. S. Wilson, J.-S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Sirringhaus und R. H. Friend: *Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene)* Phys. Rev. B 67 (2003) 064203
- [92] S.-J. Chung, G.S. Maciel, H. E. Pudavar, T.-C. Lin, G. S. He, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, D. W. Lee und J.-I. Jin: *Two-Photon Properties and Excitation Dynamics of Poly(p-phenylenevinylene) Derivatives Carrying Phenylanthracene and Branched Alkoxy Pendants* J. Phys. Chem. 106 (2002) 7512

Abkürzungen

2,5-DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
3-HPA	3-Hydroxypicolinsäure
α -CHC	α -Cyano-4-Hydroxizimtsäure
CA	Zimtsäure
FA	Ferulasäure
IR	Infrarot
MALDI	Matrix-unterstützte Laserdesorption/-ionisation
P3HT	poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PCBM	[6,6]-phenyl C ₆₁ -butric acid methylester
PL	Photolumineszenz
PYP	photoactive yellow protein
SA	Sinapinsäure
TCSPC	time-correlated single photon counting
Ti:Sa	Titan-Saphir
UPC	Photoluminescence-Up-Conversion
UV	Ultraviolett

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Teile der Dissertation wurden bereits in [84] und [88] veröffentlicht.

Theo Hoyer

Oldenburg, 20. November 2008

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt **Wilfried Tuszynski** für die sehr gute Zusammenarbeit und dafür, dass er mit wirklich sehr großem Engagement meine Arbeit betreut hat und sich auch manches Mal im Organisationsgefüge der Uni erfolgreich für mich einsetzte.

Ich danke **Christoph Lienau** sehr dafür, dass er meine Arbeit durch viele wertvolle Ratschläge, sehr großen Einsatz sowie die freundliche Aufnahme in der AG UNO unterstützt hat und mir insbesondere bei der Anfertigung der Publikationen eine große Hilfe war.

Sehr viel Wissen, insbesondere zur praktischen Ausführung von Experimenten, verdanke ich den immer freundlichen Anleitungen von **Dirk Otteken**. Für die unzähligen Male, die er mir mit großer Hilfsbereitschaft, Ausdauer, Erfahrung und pfiffigen Ideen weiterhelfen konnte, bin ich ihm sehr dankbar.

Ich danke **Sarah Falke** für die schöne Zusammenarbeit, die vielen Hilfen, die Aufmunterungen der „Tagesoptimistin“ und dafür, dass sie ihren Humor mit mir geteilt hat. Ebenso hat mir **Stefan Trotzky** enorm geholfen, und sowohl die Arbeit mit ihm als auch die Kickerrunden zwischendurch werde ich in Zukunft vermissen.

Dafür, dass ich in einer tollen Gruppe arbeiten und zahlreiche freundliche Hilfeleistungen erfahren konnte, danke ich **Robert Pomraenke**, **Parinda Vasa** und allen anderen – leider kaum noch aufzählbaren – **UNO-Mitgliedern**, denen ich für die Zukunft alles Gute wünsche.

Der gleiche Dank gilt **Karlheinz Maier**, **Daniel Möhlenbrock** und **Andrea Sondag**. **Stefan Bleil** danke ich vor allem für die freundliche Einweisung in die „Up-Conversion“-Technik. Ein spezieller Dank geht an **Maike Kramer** für ihren großen Beitrag zum Zustandekommen dieser Arbeit.

Ganz außerordentlich dankbar bin ich meiner Schwester **Wiebke Hoyer** und meinen Eltern **Anke Hoyer** und **Dierk Hoyer** für die stete liebevolle Unterstützung, die ich von ihnen erhalte.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: **Theo Hoyer**
10.10.1975 geboren in Bloemfontein (Südafrika)

Promotion und berufliche Tätigkeiten

- seit 08/2004 Promotionsstudium an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
- seit 09/2006 Wissenschaftl. Angestellter in der Arbeitsgruppe *Ultraschnelle Nano-Optik* am Institut für Physik der Universität Oldenburg
- 10/2004 – 08/2006 Wissenschaftl. Angestellter in der Arbeitsgruppe *Molekül- und Biophysik* am Institut für Physik der Universität Oldenburg
- 01/2004 – 09/2004 Betreuung von Physik-Praktikumskursen, Forschungsarbeiten in der Arbeitsgruppe *Molekül- und Biophysik* der Universität Oldenburg
- 05/2003 – 12/2003 Wissenschaftl. Angestellter in der Arbeitsgruppe *Molekül- und Biophysik* am Institut für Physik der Universität Oldenburg

Studium

- 10/1996 – 03/2003 Studium der Physik an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Abschluss als Diplom-Physiker, Note: *sehr gut*, Nebenfächer: Informatik im Grundstudium, Chemie im Hauptstudium

Schulausbildung und Zivildienst

- 10/1995 – 10/1996 Zivildienst beim Deutschen Roten Kreuz in Oldenburg
- 08/1982 – 06/1995 Schulausbildung bis zum Abitur am Gymnasium Bad Zwischenahn–Edeweicht