

## **2 Theoretische Grundlagen**

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen der linearen Spektroskopie an Molekülen (Kapitel 2.1) und die optisch nichtlinearen Methoden und Effekte bei der Erzeugung der Laserstrahlung, wie Summenfrequenz-, Differenzfrequenz- und Weißlichterzeugung sowie die optisch parametrische Verstärkung (Kapitel 2.2) behandelt werden. Abschließend erfolgt eine Einführung in die *Polymethinische Theorie* (Kapitel 2.3).

### ***2.1 Prinzip der Pump-Probe-Spektroskopie***

In den Messungen mit transienter Infrarotschwingungsspektroskopie wird ein Molekül mit einem optischen Anregungspuls elektronisch angeregt. Im Verlauf der Photoreaktion durchläuft das Molekül verschiedene Zwischenzustände (Intermediate) zuerst auf der  $S_1$ - dann auf der  $S_0$ -Potentialoberfläche. Dabei kann sich die IR-Absorption bei einer bestimmten Wellenzahl verändern. Mit einem Abtastpuls im mittleren Infrarot werden diese Differenzen der optischen Dichten zwischen gepumpter und ungepumpter Probe gemessen. IR-Differenzsignale ergeben sich z. B. durch Veränderungen in der Absorptionsfrequenz für eine bestimmte Schwingungsmode eines Moleküls. Ändert sich die Breite einer IR-Absorptionslinie oder der Extinktionskoeffizient bei einer Wellenzahl, so resultieren ebenfalls IR-Differenzsignale. Die IR-Differenzen werden zeitaufgelöst beobachtet, womit sich der Zerfall von Eduktbanden (negative Differenzsignale) bzw. die Entstehung von Produktbanden (positive Differenzsignale) verfolgen lassen.

#### **2.1.1 Absorptionsänderung nach Photoanregung**

In einem elektromagnetischen Strahlungsfeld werden Photonen von Materie absorbiert und auch emittiert. Befindet sich ein Elektron eines Moleküls im Anfangszustand  $|1\rangle$  mit dem Energieeigenwert  $E_1$ , so kann es in den Zustand  $|2\rangle$  (Energieeigenwert  $E_2$ ) mit der Wahrscheinlichkeit  $p_{12} \sim |\langle 1|V(t)|2\rangle|^2$  übergehen ( $\rightarrow$  *Fermis Goldene Regel*).  $V(t)$  ist der zeitabhängige Störungsoperator. Er muss zur Hamiltonfunktion ohne Störung  $H_0$  addiert

werden<sup>1</sup>. Durch Absorption eines Photons mit der Energie  $E = h\nu = E_2 - E_1$  geht das Molekül von dem Zustand mit kleinerer Energie  $E_1$  in den Zustand mit höherer Energie  $E_2$  über. Das Molekül kann auch ein Photon gleicher Energie emittieren, falls es vom energetisch höheren Zustand in den niedrigeren zerfällt. Je größer  $p_{12}$  ist, desto höher ist die Rate für die Absorption bzw. Emission. Bei unseren Messbedingungen liegt lineare Absorption vor. Bestrahlt man eine durch einen Pumpimpuls angeregte Probe in z-Richtung mit Probelicht der Frequenz  $\nu$  und der Ausgangsintensität  $I_0$ , so ist die Änderung der Intensität nach der Strecke  $dz$  in der Probe:

$$dI_p(\nu) = -I_0 \cdot dz \cdot \sum_i \sigma_i(\nu) N_i(I) \quad (2.1)$$

, wobei  $\sigma_i$  der Absorptionsquerschnitt des Zustandes  $i$  ( $[\sigma_i] = \text{cm}^2$ ) und  $N_i(I)$  die Besetzungszahldichte des Zustandes  $i$  ist ( $[N_i(I)] = \text{cm}^{-3}$ ). Der Index  $p$  bringt den gepumpten Zustand der Probe zum Ausdruck. Die Besetzungszahldichte soll unabhängig von der eingestrahlten Intensität sein, d. h.  $N_i(I) = N_i$ . Die eingestrahlte Intensität darf daher nicht zu groß sein. Integration von Glg. (2.1) führt zum *Lambert-Beerschen-Gesetz*:

$$I_p(\nu) = I_0 \cdot \exp\left(-z \cdot \sum_i \sigma_i(\nu) N_i\right) \quad (2.2)$$

Führt man den Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_i(\nu) = \frac{\sigma_i(\nu) N_i}{c_i \ln 10}$  ein ( $[\varepsilon_i] = \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ), so schreibt sich Glg. (2.2) :

$$I_p(\nu) = I_0 \cdot 10^{-z \cdot \sum_i \varepsilon_i(\nu) c_i} \quad (2.3)$$

, wobei  $c_i$  die Molkonzentration des Zustandes  $i$  ist ( $[c_i] = \text{mol/l}$ ). Die Konzentration  $c_i$  des

---

<sup>1</sup>  $H(t) = H_0 + V(t)$  ,  $V(t) = \vec{p} \cdot \vec{E} = -e \cdot \vec{r} \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega t)$

Intermediates  $i$  wird sich nach Photoanregung ändern. Wir müssen also in der Konzentration die Zeitabhängigkeit mit ins Spiel bringen:  $c_i(\Delta t)$ . Führen wir in Glg. (2.3) zunächst die Zeitabhängigkeit ein und schreiben sie dann in eine Gleichung für die Transmission um:

$$T_p(\nu, \Delta t) = I_p(\nu, \Delta t) / I_0 = 10^{-z \cdot \sum_i \varepsilon_i(\nu) c_i(\Delta t)} = 10^{-OD_p(\nu, \Delta t)} \quad (2.4)$$

,  $OD_p(\nu, \Delta t)$  ist dabei die optische Dichte der angeregten Probe zur Zeit  $\Delta t$  nach Photoanregung bei der Probefrequenz  $\nu$ . Für die ungepumpte Probe („up“) schreibt sich Glg. (2.4) :

$$T_{up}(\nu) = I_{up}(\nu) / I_0 = 10^{-z \cdot \varepsilon_0(\nu) c_0} = 10^{-OD_{up}(\nu)} \quad (2.5)$$

, wobei  $\varepsilon_0(\nu)$  der Extinktionskoeffizient des Ausgangszustandes (elektronischer Grundzustand) bei der Frequenz  $\nu$  und  $c_0$  dessen Konzentration ist.  $OD_{up}(\nu)$  ist die optische Dichte des Ausgangszustandes. Unsere Messgröße ist der Unterschied der optischen Dichten zwischen gepumpter und ungepumpter Probe:

$$\Delta OD(\nu, \Delta t) = -\log(I_p(\nu, \Delta t) / I_{up}(\nu)) = OD_p(\nu, \Delta t) - OD_{up}(\nu) \quad (2.6)$$

$\Delta OD(\nu, \Delta t)$  ist also die Absorptionsdifferenz zwischen Edukt- und Produktabsorption. Setzt man die Ausdrücke für die optischen Dichten der gepumpten und ungepumpten aus den Gleichungen (2.4) und (2.5) in Glg (2.6) ein, so ergibt sich:

$$\Delta OD(\nu, \Delta t) = OD_p(\nu, \Delta t) - OD_{up}(\nu) = z \cdot \left[ \left( \sum_i \varepsilon_i(\nu) \cdot c_i(\Delta t) \right) - \varepsilon_0(\nu) \cdot c_0 \right] \quad (2.7)$$

Wir müssen bei der Summation über alle Zustände der Probe in Glg.(2.7) beachten, dass der Grundzustand auch nach Photoanregung in einer bestimmten Konzentration vorliegt und somit in die Summation mit geht ( $i=0$  kommt auch vor). Glg. (2.7) schreiben wir daher um:

$$\Delta OD(\nu, \Delta t) = z \cdot \left[ \left( \sum_{j \neq 0} \varepsilon_j(\nu) \cdot c_j(\Delta t) \right) + \varepsilon_0(\nu) \cdot c_0(\Delta t) - \varepsilon_0(\nu) \cdot c_0 \right] =$$

$$z \cdot \left[ \left( \sum_{j \neq 0} \varepsilon_j(\nu) \cdot c_j(\Delta t) \right) + \varepsilon_0(\nu) \cdot (c_0 - c_{ges}(\Delta t)) - \varepsilon_0(\nu) \cdot c_0 \right] = z \cdot \left[ \sum_{j \neq 0} (\varepsilon_j(\nu) - \varepsilon_0(\nu)) \cdot c_j(\Delta t) \right] \quad (2.8)$$

, wobei  $c_{ges}(\Delta t) = \sum_{j \neq 0} c_j(\Delta t)$  die Gesamtkonzentration aller angeregten Moleküle zum Zeitpunkt  $\Delta t$  ist.

In den Differenzspektren beobachtet man folgende Signale:

### Bleichsignal

Absorbiert der Grundzustand bei der Wellenlänge  $\nu_{Edukt}$  so errechnet sich nach Glg. (2.8) unmittelbar nach Photoanregung bei  $\nu_{Edukt}$  ein negatives Differenzsignal. Durch die Photoanregung sinkt die Konzentration des Grundzustandes, d. h. bei  $\nu_{Edukt}$  werden weniger Photonen absorbiert. Bei  $\nu_{Edukt}$  zeigt sich in den Differenzspektren daher die negative Bleichbande des Grundzustandes. Wenn sich nach hinreichend langer Zeit alle Moleküle wieder im Grundzustand befinden, ist das Bleichbandensignal verschwunden.

### Produktsignal

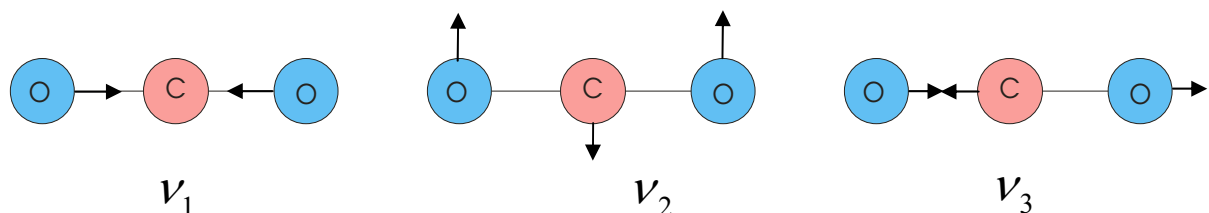
Bei einer anderen Wellenzahl, sagen wir bei  $\nu_{Produkt}$ , soll eine Produktbande entstehen. Der Extinktionskoeffizient des Grundzustandes bei  $\nu_{Produkt}$  soll der Einfachheit halber sehr klein sein:

$\varepsilon(\nu_{Produkt}) \stackrel{!}{\approx} 0$ . Wenn bei einer angeregten Probe bei  $\nu_{Produkt}$  ein neuer Zustand entsteht, werden mehr Photonen der Frequenz  $\nu_{Produkt}$  aus dem Strahlungsfeld des Probepulses entfernt. Dann ist das Differenzsignal positiv, denn in Glg. (2.8) ist in der Summe ein positiver Term für den Produktzustand hinzugekommen.

## 2.1.2 Schwingungsmoden von Molekülen

Die Übergangsfrequenzen zwischen verschiedenen elektronischen Niveaus liegen im sichtbaren Spektralbereich. Für Schwingungszustände hingegen sind sie im infraroten Bereich. Aus der Analyse von Schwingungsspektren kann man wichtige Informationen über Struktur und Bindungsverhalten von Molekülen erhalten, wie z. B. Bindungswinkel, Abstände zwischen den Atomkernen, Kraftkonstanten und den Potentialverlauf einer Bindung. Über die Infrarot-Schwingungsspektroskopie lassen sich z. B. in der analytischen Chemie Moleküle oder Molekülgruppen identifizieren, da diese charakteristische Absorptionsfrequenzen haben.

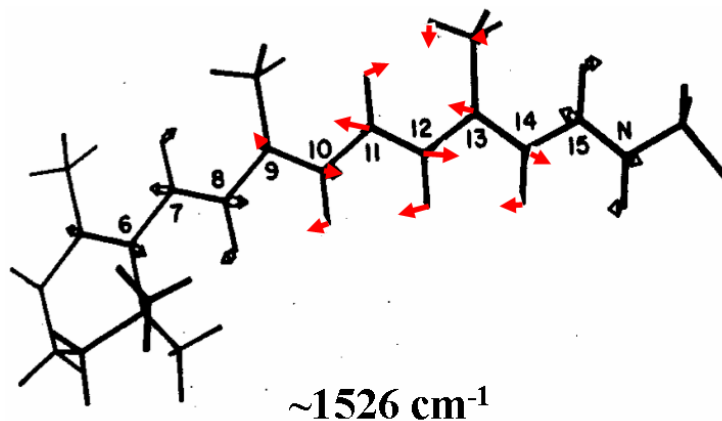
Man beschreibt das Schwingungsverhalten eines Moleküls mit Normalschwingungen. Bei Normalschwingungen schwingen alle Massenpunkte des Systems mit der gleichen Frequenz und mit einer festen Phasenbeziehung. Das Gesamtsystem führt eine harmonische Schwingung aus. Bei kleinen Auslenkungen, also im linearen Ansatz, lässt sich eine Normalschwingung isoliert anregen, d. h. die Normalschwingungen sind voneinander entkoppelt. Zweiatomige Moleküle haben genau einen Freiheitsgrad der Schwingung. Sie können nur in Bindungsrichtung schwingen. Bei Molekülen mit mehr als zwei Atomen kommen Schwingungen dazu, bei denen sich der Bindungswinkel ändert, die sogenannten Deformationsschwingungen. Die Anzahl der Freiheitsgrade der Schwingungen eines N-atomigen, nichtlinearen Moleküls ist  $f = 3N - 6$ . Für ein lineares Molekül mit gleicher Atomanzahl erhöht sich die Anzahl der Freiheitsgrade der Schwingungen um 1. Das  $\text{CO}_2$ -Molekül ist ein Beispiel für ein lineares Molekül. Es hat  $f = 3 \cdot 3 - 5 = 4$  Normalschwingungen. In Abb. 2.1 sind die Normalschwingungen von  $\text{CO}_2$  dargestellt. Die Biegeschwingung mit der



**Abbildung 2.1:** Normalschwingungen von  $\text{CO}_2$ . Den Schwingungen sind die Wellenzahlen  $\nu_1 = 1337 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$  (zweifach entartet) und  $\nu_3 = 2349 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet.

Frequenz  $\nu_2$  ist zweifach entartet und somit doppelt zu zählen: Die Biegeschwingung senkrecht zur Zeichenebene ist mit zu berücksichtigen. Die Schwingungsmoden mit der Frequenz  $\nu_1$  ist die symmetrische Streckschwingung. Die asymmetrische Streckschwingung hat die Frequenz  $\nu_3$ . Nicht alle Schwingungen des  $\text{CO}_2$  tauchen im Infrarotspektrum auf. Die Infrarot-Aktivität ist durch die periodische Änderung eines elektrischen Dipolmomentes bedingt. Aufgrund des symmetrischen Aufbaus des  $\text{CO}_2$ -Moleküls ist die symmetrische Streckschwingung mit der Frequenz  $\nu_1$  nicht infrarot-aktiv, da sich das Dipolmoment hierbei nicht ändert. Die asymmetrische Streckschwingung und die Biegeschwingung sind hingegen infrarot-aktiv.

Da Halorhodopsin aus mehreren Tausend Atomen besteht, weist es eine Mannigfaltigkeit an Schwingungsmoden auf. In Abb. 2.2 ist die Schwingungsmoden der C=C-Streckschwingung des Retinalchromophors (Ethylenstreckschwingung), die bei  $\sim 1526 \text{ cm}^{-1}$  absorbiert, dargestellt. Die Pfeile geben die Richtung und Stärke der Schwingung für einzelne Atome wieder. Die Ethylenstreckschwingung wird auch durch die Angabe  $\text{C}_9\text{-C}_{14}$  gekennzeichnet, da diese Atome der Polyenkette maßgeblich an der Schwingung beteiligt sind.

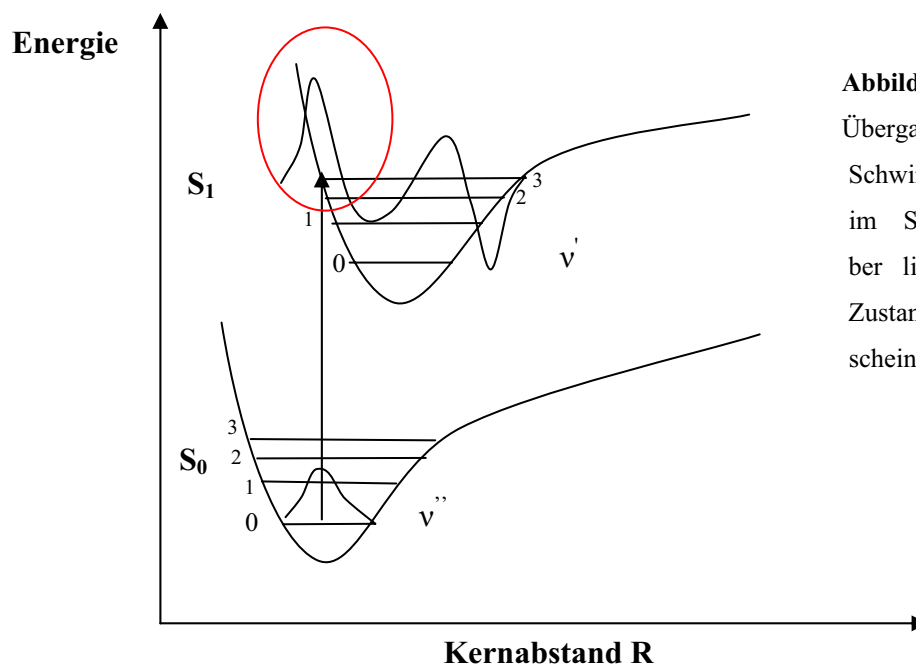


**Abbildung 2.2:**  $\text{C}_9\text{-C}_{14}$ -Streckschwingung des Retinalchromophors [Curry1985]. Die Pfeile kennzeichnen Schwingungsrichtung und die Stärke der Auslenkung (Atome bei roten Pfeilen sind maßgeblich an der Schwingungsmoden beteiligt).

### 2.1.3 Franck-Condon-Prinzip

Im Potentialbild zur Primärreaktion von HR (Abb. 1.7) geschieht ein Übergang vom elektronischen Grundzustand  $S_0$  in den Franck-Condon-Zustand (FC) des elektronisch

angeregten Zustandes  $S_1$ . Bei einem elektronischen Übergang ändert sich auch der Schwingungszustand eines Moleküls. Die Intensität dieser elektronisch-vibronischen Übergänge wird durch Übergangsmatrixelemente, die sich in diesem Fall als ein Produkt aus einem Matrixelement für elektronische und einem für vibronische Zustände schreiben lässt, bestimmt. Der elektronische Anteil der Matrixelemente ist in erster Näherung unabhängig von der Schwingungsquantenzahl. Zum vibronischen Anteil an den Übergangsmatrixelementen zwischen den Schwingungszuständen mit den Quantenzahlen  $v''$  (Grundzustand) und  $v'$  (elektronisch angeregter Zustand) gibt es keine strengen Auswahlregeln. Das *Franck-Condon-Prinzip* legt bei diesen Übergängen jedoch gewisse Regeln fest. Mit diesem Prinzip lassen sich die Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge zwischen Schwingungsniveaus verschiedener elektronischer Zustände errechnen. Das *Franck-Condon-Prinzip* basiert auf der Trennbarkeit von Kernschwingungen und Elektronenbewegungen. Bei einem elektronischen Übergang werden sich die Lage und die Geschwindigkeit der Kerne kaum ändern. Die Absorption vom Schwingungsgrundzustand ist daher für denjenigen Schwingungszustand im elektronisch angeregten Zustand am stärksten, der mit dem Maximum seiner Wellenfunktion direkt senkrecht über dem Schwingungsgrundzustand liegt. Betrachten wir dazu in Abb. 2.3 das eingezeichnete Potentialschema für Grund- und elektronisch angeregtem Zustand. Die Energie ist hierbei über eine Abstandscoordinate zwischen zwei Kernen aufgetragen. Der Gleichgewichtsabstand der Kerne im  $S_1$  ist hier größer als im  $S_0$ : Die Bindung zwischen den Kernen wird meistens bei Elektronenanregung schwächer. Andere Übergänge als der in Abb. 2.3 eingezeichnete

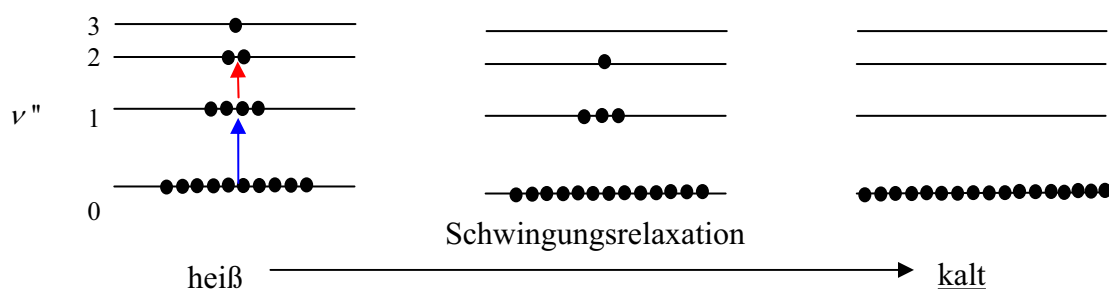


**Abbildung 2.3:** Franck-Condon-Übergang: Der Übergang vom Schwingungsgrundzustand  $v'' = 0$  im  $S_0$  zum senkrecht darüber liegenden, rot umrandeten Zustand  $v' = 3$  im  $S_1$  ist am wahrscheinlichsten.

sind ebenfalls möglich, wenn auch mit geringerer Wahrscheinlichkeit.

### Schwingungsrelaxation heißer Schwingungsbanden

Nach der Anregung des Grundzustandes liegt im  $S_1$ -Zustand eine Verteilung von Schwingungszuständen vor. Es findet dann eine Relaxation des Moleküls durch intra- und intermolekulare Wechselwirkung statt, bei der das System in den tiefsten Schwingungszustand auf der  $S_1$ -Oberfläche mit  $\nu' = 0$  übergeht. Das vibronisch angeregte Molekül kann sich auch im Grundzustand befinden. Die Verteilung der Schwingungszustände sei dabei durch die *Boltzmann-Verteilung* gegeben, so dass Schwingungsniveaus mit  $\nu'' > 0$  besetzt sind (siehe Abb. 2.4/links). Es liegt damit ein heißer Schwingungszustand vor. Die Überschussenergie kann dann über intramolekulare Wechselwirkung auf einer Pikosekundenzeitskala umgewandelt werden; das Molekül relaxiert. Am Ende dieses Relaxationsvorganges liegt ein „kalter“ Schwingungszustand vor, bei dem alle Zustände sich im niedrigsten Schwingungszustand befinden (Abb. 2.4/rechts). Man kann dem Molekül zu jedem Zeitpunkt eine mittlere Temperatur zuordnen, die über den Verteilungszustand gemäß der *Boltzmann-Verteilung* definiert wird. Bei abnehmenden Energieabständen zwischen den Schwingungsniveaus können wir in unseren Experimenten prinzipiell auch die höher angeregten Schwingungszustände eines „heißen“ Schwingungszustandes nachweisen. Dabei werden nicht nur Übergänge vom tiefsten zum zweittiefsten Schwingungsniveau ( $\nu'' = 0 \rightarrow \nu'' = 1$ ) induziert (blauer Pfeil in Abb. 2.4/links), sondern auch Übergänge zwischen höher gelegenen Schwingungsniveaus, z. B. ( $\nu'' = 1 \rightarrow \nu'' = 2$ ) (roter Pfeil). Da die Energiedifferenz zwischen den zuletzt genannten Zuständen kleiner ist als zwischen den Zuständen mit  $\nu'' = 0$  und  $\nu'' = 1$ , tritt im IR-Differenzspektrum eine zur Übergangsfrequenz vom ( $\nu'' = 0 \rightarrow \nu'' = 1$ )-Übergang rot verschobene, positive Bande auf.



**Abbildung 2.4:** Schwingungsrelaxation des Grundzustandes. Der heiße Schwingungszustand (links) kühlt über intramolekulare Wechselwirkung zum kalten Schwingungszustand (rechts) ab.



### 2.1.4 Freier Induktionszerfall (FIZ)

Auch zu negativen Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probepuls (Probepuls kommt vor Pumpuls) können IR-Differenzsignale gemessen werden (siehe Abb. 4.9). In diesem Kapitel wird daher der  $T_2$ -Effekt beschrieben.

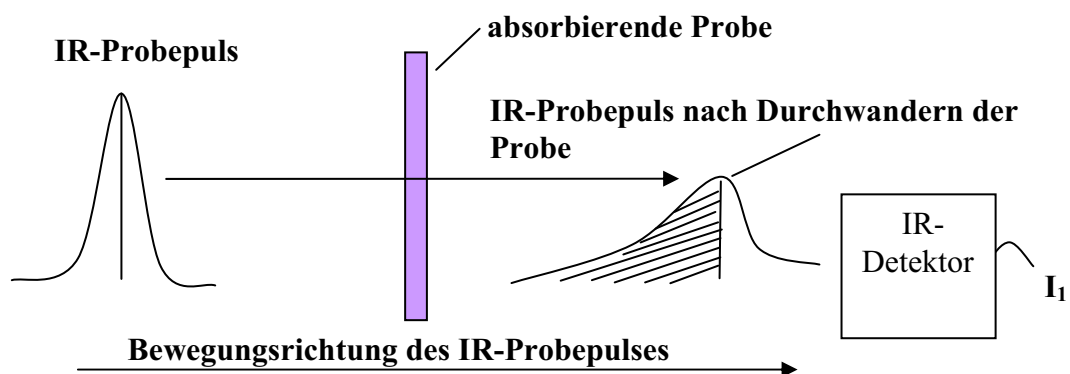
Der auf die Probe treffende Infrarot-Probepuls soll in der Probe von einer Schwingungsmode absorbiert werden. Der IR-Probepuls erzeugt dadurch in der Probe eine kohärente Polarisation. Die angeregten, schwingenden Dipole strahlen ihrerseits wieder in Strahlrichtung ab. Dabei kommt es zu einer Interferenz mit dem noch eintreffenden IR-Probepuls. Die Polarisation zerfällt mit der Zeit  $T_2$ , die sich aus der reinen Dephasierungszeit  $T_2'$  (elastische Stöße) und der Lebensdauer  $T_1$  des angeregten Schwingungszustandes gemäß Glg. (2.9) zusammensetzt.

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1} \quad (2.9)$$

Die Dephasierungszeit  $T_2$  ist mit der homogenen Linienbreite  $\Delta f$  ( $[\Delta f]=\text{Hz}$ ) des absorbierenden Schwingungszustandes wie in Glg. (2.10) verknüpft.

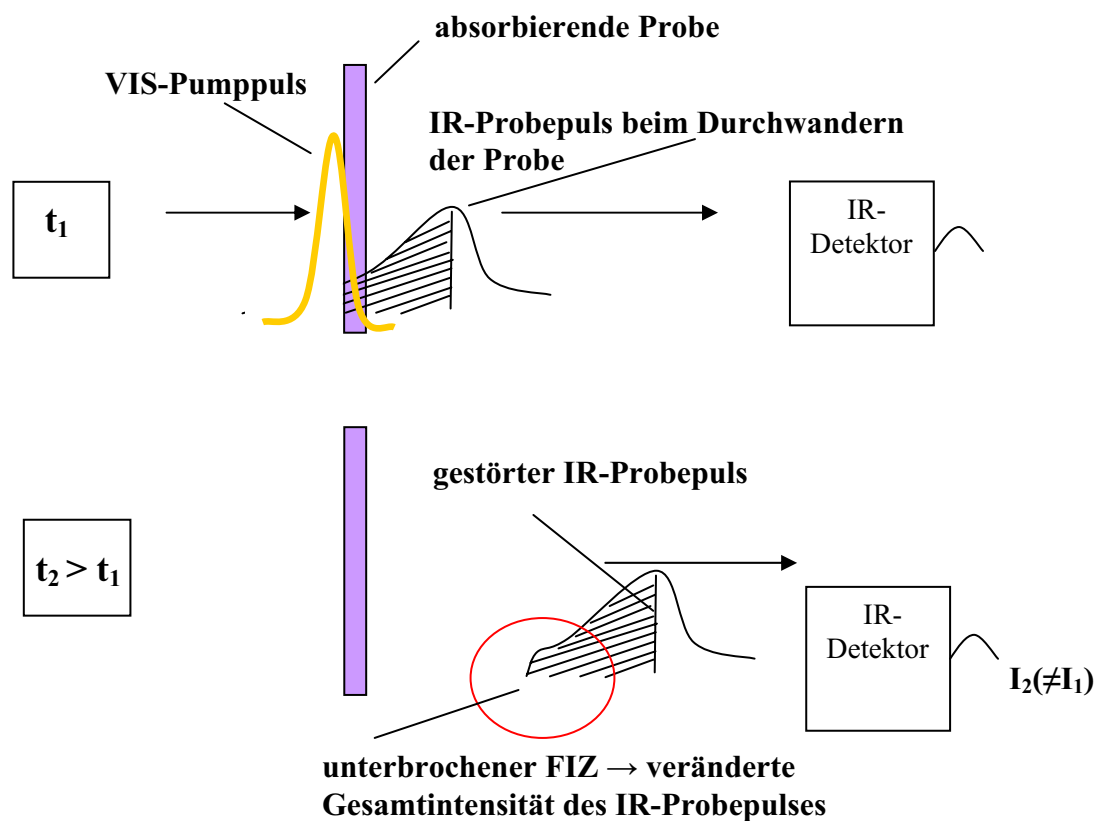
$$T_2 = 1/(\pi\Delta f) \quad (2.10)$$

Es kommt also zu einer unsymmetrischen Verbreiterung des IR-Probepulses. In Abb. 2.5



**Abbildung 2.5:** Einhüllende des elektrischen Feldes des IR-Probepulses vor der Probe und nach Durchwandern der Probe. Da der Probepuls teilweise von einer IR-Schwingungsmode absorbiert und die Probe polarisiert wird und ihrerseits wieder in Strahlrichtung abstrahlt, kommt es zu einer unsymmetrischen Verbreiterung des transmittierten IR- Pump-pulses, die mit der  $T_2$ -Zeit abfällt (schraffierter Bereich des IR-Probepulses auf der rechten Seite der Abbildung). Der IR-Detektor misst die integrale Intensität  $I_1$  des Probepulses.

ist die Einhüllende des Verlaufes des elektrischen Feldes des Probepulses vor und nach Durchlaufen der Probe dargestellt (ohne Pumpuls). Ohne Pumpuls wäre dieser freie Induktionszerfall (FIZ) mit unserer Detektionsmethode nicht messbar. Wenn der optische Pumpuls die Probe erreicht, während sie noch den FIZ emittiert und dabei eine Änderung der Absorptionsfrequenz der Schwingungsmode verursacht, so wird der FIZ gestört <sup>1</sup>. Am Detektor wird somit eine andere, integrale Intensität detektiert. Es gibt also auch zu negativen Verzögerungszeiten einen Unterschied in den detektierten IR-Intensitäten zwischen gepumpter und ungepumpter Probe <sup>2</sup>. Es wird ein IR-Differenzsignal gemessen. In Abb. 2.6 ist dargestellt, wie der Pumpuls den freien Induktionszerfall stört. Dieser „T<sub>2</sub>-Effekt“ tritt also innerhalb der Systemantwort von Pump- und Probepuls auf. Wir dürfen daher die



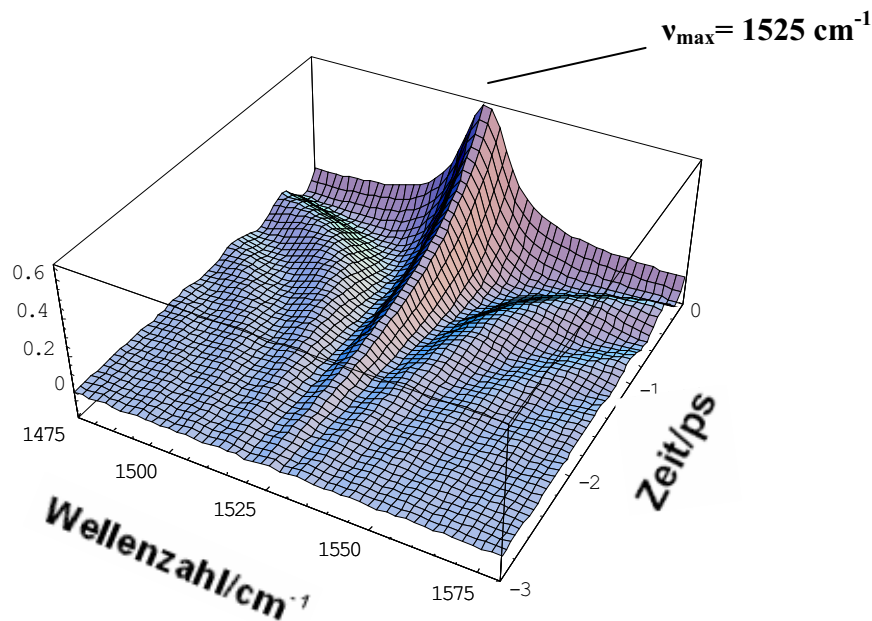
**Abbildung 2.6:** Effekt des eintreffenden Pumpuls auf den FIZ. Die detektierte Gesamtintensität des gestörten IR-Probepulses  $I_2$  ist verändert gegenüber der Gesamtintensität  $I_1$  ohne Störung durch den Pumpuls (vgl. Abb. 2.5).

<sup>1</sup> Erreicht der Probepuls die Probe vor dem Pumpuls, so ist die Verzögerungszeit als negativ definiert.

<sup>2</sup> Als notwendige Bedingung für die Beobachtbarkeit des FIZ muss die Systemantwort kürzer als die  $T_2$ -Zeit sein oder im Frequenzraum die Abstastbreite  $\Delta\nu_{\text{Probe}}$  des IR-Pulses größer als die Breite der IR-Absorptionsbande sein.

Messwerte unserer Transienten, die innerhalb der Systemantwort liegen, nicht mit berücksichtigen.

Legt man ein analytisches Modell zugrunde [Joffre1988][Hamm1995], lassen sich die  $T_2$ -Effekte zu negativen Verzögerungszeiten berechnen. In Abb. 2.7 ist ein simuliertes  $T_2$ -Signal für eine  $\delta$ -förmige Störung des FIZ und eine Mittenfrequenz von  $\nu_{\max} = 1525 \text{ cm}^{-1}$  gezeigt. Bei der Mittenfrequenz  $\nu_{\max} = 1525 \text{ cm}^{-1}$  fällt das Differenzsignal zu negativen Zeiten hin exponentiell mit der Zeit  $T_2$  ab. Die spektrale Breite der Bleichbande wurde auf  $16 \text{ cm}^{-1}$  gesetzt.  $T_2 \approx 660 \text{ fs}$  (Glg. (2.10)). Sowohl in Frequenzrichtung als auch in Zeitrichtung (außer bei der Mittenfrequenz der Schwingungsbande) ist das IR-Differenzsignal oszillatorisch. In Abb. 4.9 im Kapitel 4.2.2.2 ist das  $T_2$ -Verhalten für eine an HR gemessene Transiente mit Simulation dargestellt.



**Abbildung 2.7:**  $T_2$ -Signal aus einer Modellrechnung [Joffre1988]. Zentrale Wellenzahl:  $1525 \text{ cm}^{-1}$ , Breite der Absorptionsbande:  $16 \text{ cm}^{-1}$ . Für  $t=0$  erkennt man die Lorenzform der Absorptionslinie mit dem Maximum bei  $\nu_{\max} = 1525 \text{ cm}^{-1}$ . Bei der Mittenfrequenz  $\nu_{\max} = 1525 \text{ cm}^{-1}$  fällt das Signal zu negativen Zeiten hin monoexponentiell mit  $T_2$  ab.

## 2.2 *Optisch nichtlineare Methoden und Effekte*

In dieser Arbeit diente der Erzeugung der Femtosekundenpulse ein Lasersystem, das aus einem modengekoppelten Oszillator und einem auf der Chirped-Pulse-Amplification beruhenden (CPA) Titan-Saphir-Verstärker besteht. Man macht sich dabei nichtlineare optische Effekte wie Summenfrequenzerzeugung, Differenzfrequenzerzeugung, Frequenzverdopplung, optisch parametrische Verstärkung und Weißlichterzeugung zunutze, um aus den Pulsen der Fundamentalstrahlung kurze durchstimmbare Laserpulse im sichtbaren und im mittleren infraroten Frequenzbereich zu erzeugen. Diese nichtlinearen Phänomene werden in diesem Kapitel im Einzelnen dargestellt.

### 2.2.1 Erzeugung der Summenfrequenz (SFG) und der Differenzfrequenz (DFG)

Die durch die kurze Dauer der Pulse der Fundamentalen (ca. 170 fs) bedingten hohen Feldstärken führen in dispersiven Medien zu nichtlinearen optischen Effekten. Die Elektronen im Medium werden zu erzwungenen Oszillationen angeregt. Dabei entsteht eine induzierte Polarisation  $\vec{P}$  des Mediums. Bei kleinen Feldstärken ( $I \leq 10^{10}$  W/m<sup>2</sup> bzw.  $\sim 10^6$  V/m) ist die Polarisation annähernd proportional zur Feldstärke  $\vec{E}$ , wie in Glg. (2.11) beschrieben:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}_1, \tau) \cdot \vec{E}(\vec{r}_1, t - \tau) d\vec{r}_1 d\tau \quad (2.11)$$

, wobei die Suszeptibilität  $\chi^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}_1, \tau)$  ein Tensor zweiter Stufe und ein Materialparameter ist. Bei hohen Feldstärken des einwirkenden Feldes  $\vec{E}$  wird die Elektronenbewegung anharmonisch. Die Polarisation schreibt sich dann als unendliche Summe von Polarisationen n-ter Ordnung. Glg. (2.12) beschreibt die Polarisation bei hoher Feldstärke.

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) \quad (2.12)$$

Die Polarisation n-ter Ordnung  $\vec{P}^{(n)}$  ist durch Glg. (2.13) gegeben.

$$\vec{P}^{(n)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(n)} \vec{E}^n(\vec{r}, t) \quad (2.13)$$

Setzen wir in Glg. (2.12) für  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  eine monochromatische Welle  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r})$  mit  $\vec{r} = \vec{0}$  ein, so errechnet sich für  $\vec{P}(t)$  unter Vernachlässigung Terme höherer Ordnung als  $n=2$ :

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(2)} \vec{E}_0^2 + \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(2)} \vec{E}_0^2 \cos(2\omega t) \quad (2.14)$$

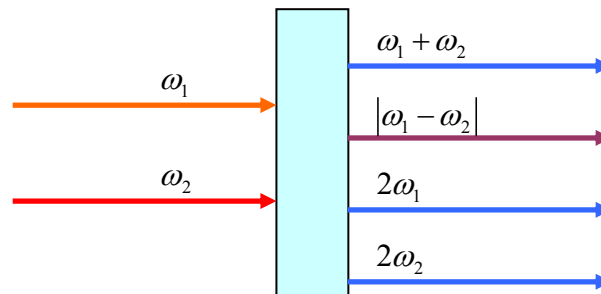
Die Polarisation setzt sich demnach aus einem mit der Frequenz der einfallenden Welle schwingenden Anteil, einem konstanten Term und einem Anteil, der mit der doppelten Frequenz der einfallenden Welle  $2\omega$  schwingt, zusammen. Die schwingenden Dipole strahlen also auch Photonen mit der doppelten Frequenz der einfallenden Welle, die *zweite Harmonische*, ab. Dieser Vorgang wird *Second Harmonic Generation* (SHG) genannt. Man kann sich vorstellen, wie zwei Photonen mit jeweils der Frequenz  $\omega$  einen Zustand im Medium gleichzeitig anregen. Die beiden Photonen wirken dann wie ein Photon der Frequenz  $2\omega$ . Der Zustand zerfällt dann unter Emittierung nur eines Photons der Frequenz  $2\omega$ .

Die SHG ist ein Spezialfall der *Summenfrequenzerzeugung*. Werden zwei Photonen mit den Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  in ein nichtlineares Medium eingestrahlt, so entsteht ohne Energieverlust durch Wechselwirkung der Photonen mit dem Medium über virtuelle Zwischenzustände ein Photon der Frequenz  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Setzt man für die beiden eintreffenden Wellen bei Überlagerung im Kristall Glg. (2.15) an, dann berechnet sich die Polarisation zweiter Ordnung nach Glg. (2.16).

$$\vec{E}_{ges}(t) = \vec{E}_1 \cos(\omega_1 t) + \vec{E}_2 \cos(\omega_2 t) \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \left( \vec{E}_{ges}(t) \right)^2 = \dots = \epsilon_0 \chi^{(2)} \left( \frac{\vec{E}_1^2(t)}{2} [1 + \cos(2\omega_1)] + \right. \\ \left. + \frac{\vec{E}_2^2(t)}{2} [1 + \cos(2\omega_2)] + \vec{E}_1 \vec{E}_2 [\cos(\omega_1 - \omega_2) + \cos(\omega_1 + \omega_2)] \right) \end{aligned} \quad (2.16)$$

An der Gleichung 2.16 kann abgelesen werden, dass neben der Summenfrequenz auch Photonen anderer Frequenzen entstehen, wie die Differenzfrequenz  $|\omega_1 - \omega_2|$  und die Verdoppelten  $2\omega_1$  und  $2\omega_2$ . Abb. 2.8 stellt den Prozess der Frequenzerzeugung in einem



**Abbildung 2.8:** Frequenzerzeugung in einem nichtlinearen Medium. Neben der Summenfrequenz  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  werden u. a. noch die Differenzfrequenz und die Verdoppelten der Ausgangsfrequenzen erzeugt.

nichtlinearen Medium dar. Damit die Umwandlung in eine bestimmte Wellenlänge effizient ist, muss die Phasenanpassungsbedingung in Glg. (2.17) erfüllt sein.

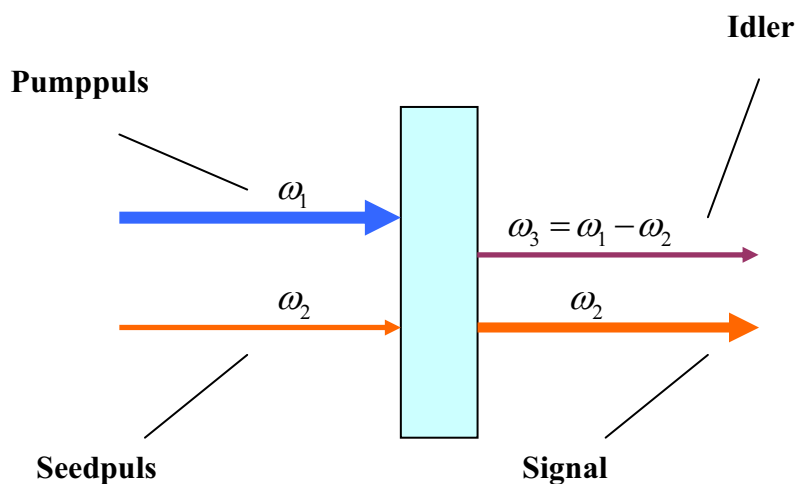
$$\vec{k}(\omega_3) = \vec{k}(\omega_1) \pm \vec{k}(\omega_2) \quad (2.17)$$

Die Energie muss ebenfalls erhalten bleiben (Glg. (2.18)).

$$\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \quad (2.18)$$

### 2.2.2 Nicht kollineare optisch parametrische Verstärkung: NOPA

Ein der Differenzfrequenzerzeugung ähnlicher Prozess ist der optisch parametrische Prozess (OPA). Beim OPA treffen ein starker Pumpuls und ein schwacher Seedpuls (seed=Saat) auf einen nichtlinearen Kristall. Im Gegensatz zur DFG, die die Intensität der Differenzfrequenz der beiden Pulse möglichst maximieren soll, geht es beim OPA um eine Verstärkung des Seedpulses und der Optimierung der Intensität der Differenzfrequenz. Das durch den OPA erzeugte Laserlicht mit der Differenzfrequenz bezeichnet man auch als *Idler*. Den verstärkten Seedstrahl nennt man *Signal*. Abb. 2.9 zeigt das Schema des OPA. Vereinfacht ausgedrückt,

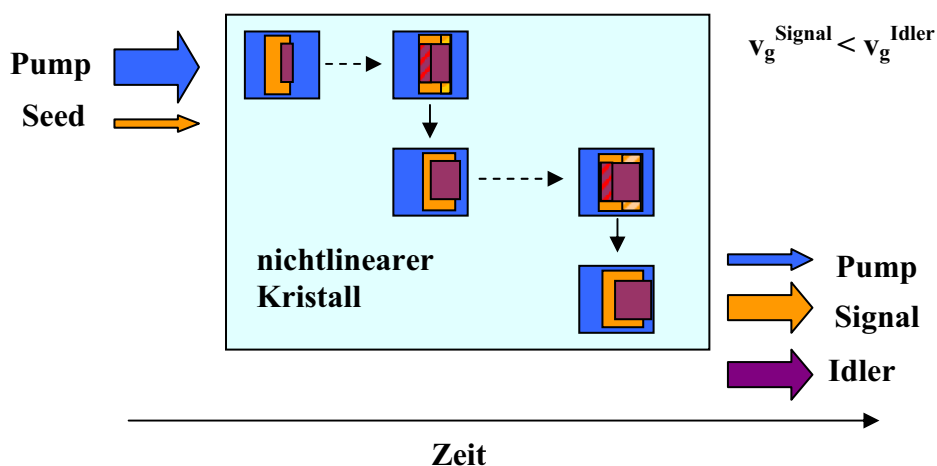


**Abbildung 2.9:** Prinzip des OPA. Zwei kollineare Strahlen treffen auf einen nichtlinearen Kristall. Aus einem Photon mit hoher Frequenz werden zwei Photonen niedrigerer Frequenz erzeugt.

basiert das Prinzip des OPA auf einer inelastischen Streuung eines Pumpphotons an den Atomen bzw. Molekülen des Kristalls, wobei das Pumpphoton absorbiert wird und zwei neue Photonen, Signal- und Idlerphoton, entstehen. Pump- und Signalpuls werden im Kristall überlagert und erzeugen eine Idlerwelle mit der Differenzfrequenz. Diese Idlerwelle mischt wiederum mit der starken Pumpwelle und führt zu einer Welle mit der Differenzfrequenz, die gleich der Frequenz der Signalwelle ist. Daher werden sowohl die Idler- als auch die Signalwelle verstärkt. Die Wellenlängenanpassung kann über Variation der Brechzahlen durch Erwärmung bzw. Abkühlung des Kristalls oder über den elektrooptischen Effekt geschehen.

Der OPA lässt sich prinzipiell auch mit dem Pumpimpuls allein betreiben. Dann werden aus dem Quantenrauschen die Signal- und Idlerphotonen erzeugt ( $\rightarrow$  *parametrische Superfluoreszenz*). Den größten Wirkungsgrad erreicht man durch die kollineare Phasenanpassung, weil dann die Wellenvektoren vom Pump-, Signal-, und Idlerstrahl parallel sind und das Überlappgebiet maximal wird. Bei einem doppelbrechenden Kristall kann kollineare Phasenanpassung erreicht werden, wenn die Pumpwelle als außerordentliche Welle unter einem geeigneten Winkel  $\theta$  gegen die optische Achse auf den Kristall trifft.

Für eine effiziente Konversion werden die Phasengeschwindigkeiten von Pump-, Signal- und Idlerwelle über eine Drehung des doppelbrechenden Kristalls, z. B. BBO, angeglichen. Dabei können jedoch nicht gleichzeitig die Gruppengeschwindigkeiten aller drei Wellen übereinstimmen. Die drei verschiedenen Wellen durchwandern den Kristall mit unterschied-



**Abbildung 2.10:** Pulsverlängerung in einem OPA-Kristall bei kollinearer Überlagerung der Pulse. Die Wellenfront des Idlers generiert Signalphotonen, und die hintere Flanke des Signalpulses erzeugt Idlerphotonen [Riedle1999].

lichen Geschwindigkeiten. Daraus resultiert leider eine Verlängerung der Signal- und Idlerpulse, die den Kristall wieder verlassen. In Abb. 2.10 ist dieses Auseinanderdriften der drei Wellen im Kristall illustriert: Ein 100 fs bis 150 fs langer Pumpimpuls (blau) durchläuft den Kristall, und ein sehr kurzer optischer Seedimpuls (orange) wird zusätzlich eingestrahlt. Dieser Seedimpuls wird durch die parametrische Wechselwirkung verstärkt, und ein infraroter Idlerimpuls (lila) mit der Differenzfrequenz von Pump- und Seedimpuls wird generiert. Der



Idlerpuls durchdringt das Medium etwas schneller als der Signalpuls. Nach und nach werden Signalpuls (bzw. ursprünglicher Seedpuls) und Idlerpuls erzeugt, wobei der Signalpuls den Idlerpuls verstärkt et vice versa, wie in den schraffierten Bereichen in Abb. 2.10 angedeutet. Aufgrund der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten kommen die neu generierten Signalphotonen an der vorderen Wellenfront des Signalpulses hinzu, und die neuen Idlerphotonen sammeln sich an der hinteren Flanke des Idlerpulses. Daraus resultiert eine unerwünschte Pulsverlängerung, was es nahezu unmöglich macht, Pulse mit einer Dauer unter 50 fs zu erzeugen. Bei gaußförmigen Pulsen gilt für das Zeit-Bandbreiten-Produkt Glg. (2.19) :

$$\Delta t \Delta \nu \geq 0.44 \quad (2.19)$$

Bei einer Wellenlänge von 500 nm und einer angestrebten Pulslänge unter 20 fs muss also der Puls mindestens eine Bandbreite von  $\sim 33$  nm haben. Das wird man durch einen kollinearen OPA nicht erreichen.

Es gibt jedoch die Möglichkeit, durch die nicht kollineare optisch parametrische Verstärkung (NOPA) deutlich kürzere Pulse zu generieren. Mit dem NOPA lassen sich Pulse mit einer großen spektralen Breite erzeugen. Indem man nun Pump- und Seedstrahl mit einem kleinen Winkel  $\Psi$  zueinander ( $2-4^\circ$ ) auf den Kristall treffen lässt, kann erreicht werden, dass die auf die Pumpstrahlrichtung projizierten Gruppengeschwindigkeiten von Signal- und Idlerwelle gleich sind. Für die Gruppengeschwindigkeiten von Signal- und Idlerpuls gilt Glg. (2.20).

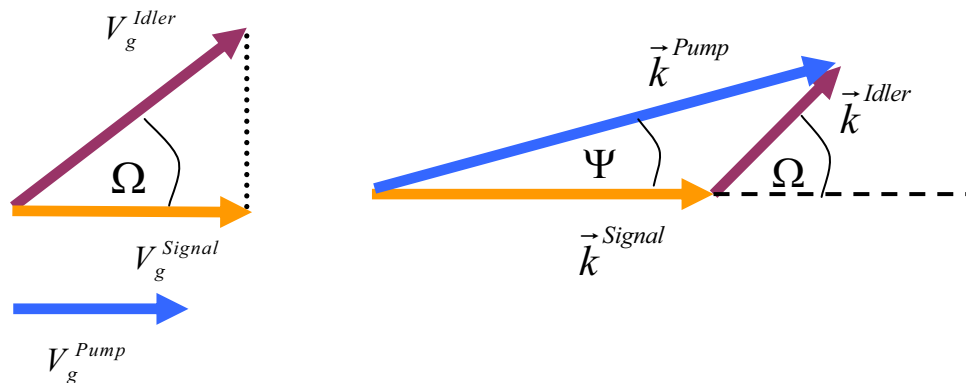
$$V_g^{Signal} = V_g^{Idler} \cdot \cos(\Omega(\lambda^{Signal})) \quad (2.20)$$

$\Omega$  ist der Winkel zwischen den Wellenvektoren von Signal und Idler (Abb. 2.11/rechts).

Wählt man einen Winkel  $\Psi$  zwischen Seed- und Pumpstrahl, so resultiert ein Winkel  $\Omega(\lambda^{Signal})$  zwischen Idler- und Signalstrahl, der durch Glg. (2.21) gegeben ist:

$$\Omega \approx \Psi \cdot \left( 1 + \frac{\lambda^{Idler}}{\lambda^{Signal}} \right) \quad (2.21)$$

Abb. 2.11 stellt die Geometrie zwischen Pump-, Signal-, und Idlerstrahl und den Gruppengeschwindigkeitsvektoren von Idler- und Signalpuls dar. Durch die nicht kollineare



**Abbildung 2.11:** Geometrie beim NOPA. links: Anpassung der Gruppengeschwindigkeiten. Die in Richtung des Pumpstrahles projizierte Gruppengeschwindigkeit des Idlerpulses ist gleich der Gruppengeschwindigkeit des Signalpulses. Rechts: Wellenvektoren der Signal-, Pump- und Idlerwelle. Die Vektoren erfüllen die übliche Phasenanpassung.

Einstrahlung von Seed- und Pumpuls wird eine sehr breitbandige Phasenanpassung im Kristall für den parametrischen Prozess erreicht. Damit lässt sich aus dem Seedpuls effizient ein breiter spektraler Bereich verstärken, und der erzeugte Signalpuls sich soweit komprimieren, dass seine Länge kürzer als 10 fs wird. Für den Seedstrahl wählten wir ein Weißlichtkontinuum, das die Startbedingungen für den Prozess vorgibt (siehe Kapitel 2.2.3 und 3.1.1).

### 2.2.3 Selbstphasenmodulation (SPM): Weißlichterzeugung

Das Weißlicht, welches wir zur Erzeugung der optischen und infraroten Pulse als Seedpuls verwenden, wird über die Selbstphasenmodulation (SPM) der Fundamentalwelle ( $\lambda = 775$  nm) in einem Medium, dessen Kristallstruktur kein Inversionszentrum aufweist, generiert. Dazu fokussieren wir die Fundamente in einen Saphirkristall, so dass die Intensität des Pulses im Kristall sehr groß wird (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Für die SPM ist ein Prozess dritter Ordnung verantwortlich. Die Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  ist dabei der

niedrigste, nichtverschwindende Term, welcher zu einem intensitätsabhängigen Brechungsindex des Mediums führt. Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Intensität des elektrischen Feldes der Fundamentalen wird durch Glg. (2.22) gegeben. Die Zeitabhängigkeit der Intensität „überträgt“ sich auf den Brechungsindex.

$$\tilde{n}(t) = n + n_2 \cdot I(t) \quad (2.22)$$

, wobei  $\tilde{n}(t)$  der Brechungsindex bei hohen Feldstärken und  $n$  der gewöhnliche Brechungsindex bei sehr kleinen Feldstärken ist.  $n_2 = \text{const} > 0$ . Die Phase  $\varphi(x,t)$  des Pulses an der Stelle  $x$  im Medium und zur Zeit  $t$  wird durch Glg. (2.23) beschrieben.

$$\varphi(x,t) = \omega_0 t - \frac{2\pi x}{\lambda_0} (n + n_2 \cdot I(t)) \quad (2.23)$$

Die Frequenz wird damit ebenfalls zeitabhängig:

$$\omega(t) = \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = \omega_0 - \frac{2\pi x}{\lambda_0} \left( n_2 \cdot \frac{\partial I(t)}{\partial t} \right) \quad (2.24)$$

Die Intensität des auf das Medium treffenden Pulses steigt zunächst von Null auf einen Maximalwert an. Die zeitliche Ableitung ist in diesem Zeitbereich daher positiv, was nach Glg. (2.24) zu einer Rotverschiebung der Frequenz führt. Wenn die Intensität wieder abfällt und damit deren Ableitung nach der Zeit negativ ist, wird die Frequenz erhöht. Der Weißlichtpuls bekommt somit einen *chirp*, wobei die roten Wellenlängenanteile den blauen vorauslaufen. Durch eine zeitliche Verzögerung zwischen Seed- und Pumpimpuls kann man die zu verstärkende Frequenz aus dem Seedimpuls wählen.

## 2.2.4 Kreuzphasenmodulation (XPM)

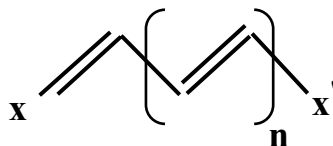
Zu einer Kreuzphasenmodulation (XPM) zwischen Pump- und Probenimpuls kommt es bei hohen Intensitäten des Pumpimpulses. Die XPM ist ein nichtlinearer Prozess, bei

dem der Realteil des Brechungsindex des optischen Mediums durch den intensiven Pumpuls gemäß Glg. (2.22) zeitabhängig moduliert wird. Wenn sich nun Pump- und Probestrahlung zeitlich und räumlich überlappen, bewirkt diese Modulierung im Probestrahlung eine spektrale Modifizierung. Dadurch ergeben sich in der Nähe des zeitlichen Nullpunktes die XPM-Signale. Zur Theorie der XPM sei auf den Artikel [Lorenz2002] verwiesen.

## 2.3 Polymethinische Theorie

Viele Phänomene bei organischen Verbindungen mit  $\pi$ -Elektronensystemen können verstanden werden, wenn man drei verschiedene Grenzzustände von  $\pi$ -Elektronensystemen annimmt. Dähne [Dähne1966][Dähne1978] hat eine Farbstoffsystematik eingeführt. Danach wird zwischen den drei Grenzzuständen *Aromat*, *Polyen* und *Polymethin* unterschieden. Solche  $\pi$ -Elektronensysteme bestimmen viele interessante Eigenschaften, wie z. B. Farbe, Elektronentransport und Polarisierbarkeit. Die Farbigekeit organischer Verbindungen wird primär durch polymethinische Systeme bestimmt.

Polyene sind offenkettige Systeme, charakterisiert durch alternierende Bindungslängen, identische Elektronendichten an allen C-Atomen der Kette und stets einer geraden Anzahl  $sp^2$ -hybridisierter C-Atome. Sie haben - verglichen mit aromatischen Systemen - niedrige Delokalisierungsenergien und niedrigere Polarisierbarkeiten; daraus resultiert auch ihre höhere chemische Reaktivität. Die Strukturformel der Polyene ist in Abb. 2.12 dargestellt.

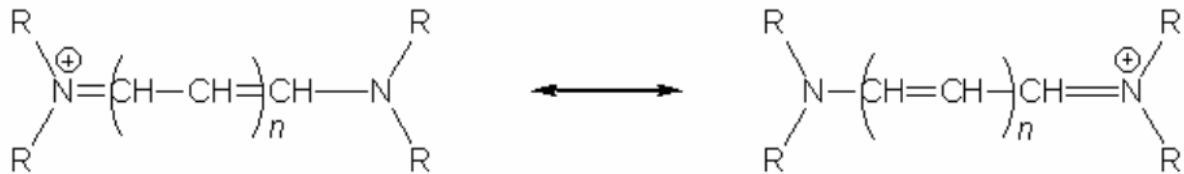


**Abbildung 2.12:** Strukturformel eines Polyens. Die Einheit in der Klammer kann beliebig oft vorkommen. x und x' sind die Endgruppen.

Gemäß der Hückel-Regel sind Aromate planare, zyklische Ringsysteme mit  $(4n+2)\pi$ -Elektronen, wobei die Elektronen über das gesamte Ringsystem delokalisiert sind. Bei Aromaten sind alle C-Atome  $sp^2$ -hybridisiert, an allen C-Atomen herrscht identische Elektronendichte und die Bindungslängen sind alle gleich (ca. „1.5-fach Bindung“). Aromate weisen eine hohe Polarisierbarkeit auf.

Polymethine sind in ihrer Struktur und Reaktivität zwischen Aromaten und Polyenen angesiedelt. Sie sind offenkettig, planar, konjugiert und besitzen mit ihrem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem höhere Delokalisierungsenergien als Polyene, aber gleichzeitig auch hohe Polarisierbarkeiten. Polymethine haben stark alternierende  $\pi$ -Elektronendichten entlang

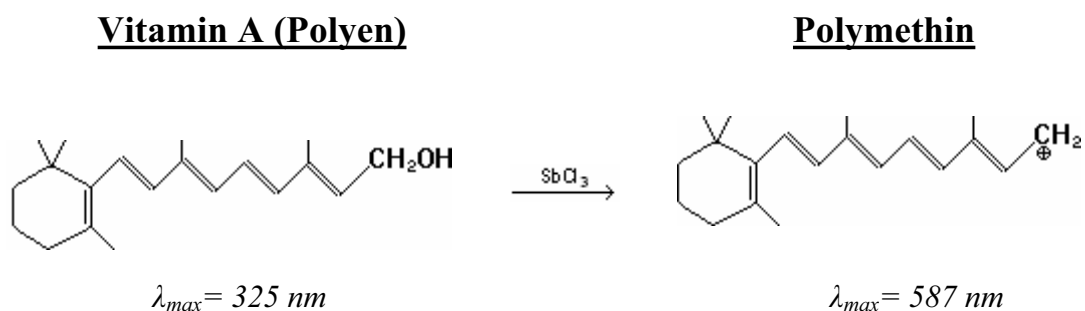
der Polymethinkette und gleiche Bindungslängen. Sie bestimmen vorrangig die Farbe organischer Verbindungen. Im Vergleich zu den Aromaten und Polyenen weisen sie das niederenergetischste optische Absorptionsmaximum auf. Abb. 2.13 zeigt ein Beispiel für ein Polymethin.



**Abbildung 2.13:** Beispiel für ein Polymethin. Der Stickstoff am Kettenende ist positiv geladen.

Bei den Polymethinen kommt es durch Lichtanregung beim Übergang vom elektronischen Grundzustand zum ersten angeregten Zustand zu einer massiven Umverteilung der Elektronendichte, bei der Atome mit einer ursprünglich negativen Überschussladung sich positiv aufladen bzw. umgekehrt.

Bei der Carr-Price-Reaktion (Antimonchlorid-Test zum chemischen Nachweis von Vitamin A) wird aus dem Polyen Vitamin A ein Kohlenstoff-Polymethin. Das optische Absorptionsmaximum vergrößert sich dabei von 325 nm auf 587 nm. Abb. 2.14 veranschaulicht die Carr-Price-Reaktion.



**Abbildung 2.14:** Carr-Price-Reaktion. Durch die Reaktion von Vitamin A (Polyen) mit Antimon (III) chlorid entsteht ein Polymethin. Das optische Absorptionsmaximum verschiebt sich dabei von 325 nm auf 587 nm.

Die polymethinische Theorie spielt eine wichtige Rolle bei der Erklärung des *Opsinshifts*, der sich bei Retinalproteinen ergibt. Retinalproteine, wie z. B. HR und bR, bestehen aus einem Apoprotein, das man auch als Opsin bezeichnet, und einer chromophoren Gruppe, dem Retinal (Aldehyd von Vitamin A), das kovalent an die  $\epsilon$ -Aminogruppe eines Lysinrestes über eine protonierte Schiff'sche Base an das Apoprotein gebunden ist <sup>1</sup>. Der Sehfärbstoff *Rhodopsin* absorbiert bei verschiedenen Tieren in einem großen spektralen Bereich zwischen 360 nm und 635 nm [Kleinschmidt1992][Kochendoerfer1999][Stenkamp2002]. Je nach umgebenden Apoprotein ändert sich das optische Absorptionsmaximum, da der Retinalchromophor mit der Proteinumgebung in elektronischer Wechselwirkung steht. Die Wechselwirkung wird maßgeblich durch spezifische Residuen des Proteins, besonders von geladenen Gruppen, dipolaren Residuen und von Wassermolekülen im Protein bestimmt. PSBR in Lösung hingegen hat ein Absorptionsmaximum, das weit im ultravioletten Frequenzbereich liegt. Als *Opsinshift* bezeichnet man die Energiedifferenz zwischen den Absorptionsenergien von PSBR in Lösung und PSBR als Retinalchromophor in einem Protein. Veröffentlichungen zu dem elektronisch unsymmetrischen PSBR konnten eine starke Abhängigkeit dessen optischen Absorptionsmaximums von der Lösungsmittelpolarität, Änderung der Substituenten, externen elektrischen Ladungen und der Proteinumgebung zeigen [Sheves1986][Sheves1987][Friedman1989]. Mit Hilfe der polymethinischen Theorie kann diese Abhängigkeit erklärt werden. PSBR kann dabei als ein stark asymmetrisches Polymethin mit einer Kohlenstoff- und Stickstoffendgruppe betrachtet werden. Das „symmetrische Gegenstück“ zu PSBR ist ein symmetrischer Cyaninfärbstoff mit zwei Stickstoffendgruppen, der sehr nah am idealen polymethinischen Zustand (Cyanin-Limit) ist [Dähne1978]. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand ist bei den idealen Polymethinen minimal. Falls die Endgruppen über Donor- oder Akzeptoreigenschaften für Elektronen verfügen, bewirkt jede Änderung der Symmetrie eine Erhöhung der Energiedifferenz  $\Delta E$ . Bei diesen nicht mehr symmetrischen Farbstoffen verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu blauen Wellenlängen hin. Durch die Endgruppen des Moleküls wird ein internes, das Molekül polarisierendes Feld induziert. Die Polarisierung des Moleküls kann sich auch durch das elektrische Feld von Ladungen in dessen Nähe verändern. Als ein Maß für die Donor-Akzeptorstärke (Donor-Akzeptor-Differenz) wird die Energiedifferenz zwischen dem HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) des Donator (D)-enthaltenden Moleküls und dem LUMO (Lowest

---

<sup>1</sup> Eine andere Bezeichnung für diesen Retinalchromophor ist PSBR (Protonated Schiff Base Retinal)

Un-Occupied Molecular Orbital) des Akzeptor (A)-enthaltenden Moleküls,  $\Delta E_{DA}$ , verwendet (Kapitel 4.5).

In Kapitel 4.5 werden die Ergebnisse von Messungen mit transienter IR-Schwingungsspektroskopie an den Stilben-Derivaten DASPI und p-DPD-b13, einem doppelt überbrückten Derivat von DASPI, vorgestellt. Nach Photoanregung ändert sich bei diesen Farbstoffen der Bindungscharakter der zentralen Bindung. Dadurch ändern sich auch die Kraftkonstanten zwischen den Atomen des Moleküls und damit die Absorptionsfrequenzen für IR-Schwingungsmoden, wie z. B. der C=C-Streckschwingung. Durch die Photoanregung wird das Farbstoffmolekül polarisiert; die Donor-Akzeptor-Differenz liegt für DASPI und p-DPD-b13 schon oberhalb des CL. Die Verschiebung der Frequenz der C=C-Schwingungsmode lässt sich theoretisch nach der AM1-Methode berechnen [Dewar1985]. Für die C=C-Streckschwingung müsste sie positiv sein.

Da die Retinalproteine HR und bR ebenfalls Farbstoffe sind, können die Ergebnisse unserer Untersuchungen an DASPI und p-DPD-b13 auch auf sie übertragen werden. Der Retinalchromophor von HR bzw. bR kann als ein stark asymmetrisches Polymethin mit einer Kohlenstoff- und einer Stickstoffendgruppe betrachtet werden [Sczegan2003]. Das optische Absorptionsmaximum von z. B. bR kann mit der Absorptionsfrequenz der C=C-Streckschwingungsmode verglichen werden. Eine Rotverschiebung von 60 nm des optischen Absorptionsmaximums ist mit einer Verringerung der Absorptionsfrequenz der C=C-Streckschwingung um  $20 \text{ cm}^{-1}$  verknüpft; die Absorptionsfrequenz der C=C-Streckschwingung reagiert also empfindlich auf die Delokalisierung der Elektronen in der Polyenkette des Retinalchromophors [Rimai1973][Aton1977].

Messungen an bR mit transienter IR-Schwingungsspektroskopie haben eine  $S_1$ -Produktbande gezeigt, die bei  $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$  absorbiert und der C=C-Streckschwingung zugeordnet wurde [Herbst2002/I]. Die Differenz zu der Absorptionsfrequenz der C=C-Streckschwingung des Grundzustandes ( $1529 \text{ cm}^{-1}$ ) beträgt damit  $41 \text{ cm}^{-1}$ . Das optische Absorptionsmaximum des  $S_1$  liegt für bR bei 460 nm. Das ist eine Wellenlängendifferenz zum Absorptionsmaximum des Grundzustandes (570 nm) von 110 nm. Die Frequenzverschiebung der C=C-Streckschwingung müsste beim Übergang  $S_0 \rightarrow S_1$  bei  $\sim 37 \text{ cm}^{-1}$  liegen, was mit der tatsächlich gemessenen Verschiebung von  $41 \text{ cm}^{-1}$  vergleichbar ist.

Messungen an Modellsystemen mit synthetisierten Retinalen konnten zeigen, dass die



Wechselwirkung des Retinalchromophors mit nicht-konjugierten Ladungen verantwortlich sein kann für die verschiedenen Absorptionsfrequenzen der C=C-Streckschwingungen der Retinalproteine bzw. deren Intermediate [Baasov1985]. Befindet sich eine nicht-konjugierte positive Ladung in der Nähe der Schiffischen Base, so wird die Elektronendelokalisierung erhöht (symmetrischere Konfiguration, näher am Cyanin-Limit). Die C=C-Streckschwingung verschiebt dann zu niedrigeren Frequenzen. Die Elektronendelokalisierung in der Polyenkette wird hingegen verringert (unsymmetrische Konfiguration, Abweichung vom Cyanin-Limit), falls sich eine nicht-konjugierte positive Ladung in der Nähe der Polyenkette oder des Iononringes befindet. Das führt zu einer Verschiebung der C=C-Streckschwingung zu höheren Frequenzen. Ein großer Anteil des Opsinshifts ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ) beim bR rührt von einer schwachen Wechselwirkung zwischen der Schiffischen Base und ihrem negativen Gegenion her [Spudich1986]. Die damit verbundene teilweise Lokalisierung der positiven Ladung der Schiffischen Base bewirkt eine stärkere Abweichung des Retinals vom Cyanin-Limit und somit die Verschiebung des optischen Absorptionsmaximums zu blauen Wellenlängen bzw. der C=C-Streckschwingung zu höheren Wellenzahlen hin.

Aus der Verschiebung der C=C-Streckschwingung beim Übergang vom elektronischen Grundzustand in den ersten angeregten Zustand lässt sich vielleicht einmal auf der Basis der Messungen an den synthetischen Farbstoffen auf die Wechselwirkung des Retinalchromophors mit dessen Proteinumgebung zurückrechnen. Eine andere Möglichkeit wäre, diese Wechselwirkung theoretisch zu berechnen, was bestimmt kompliziert wird, und dann mit der gemessenen Frequenzverschiebung zu vergleichen.

Die Ergebnisse der Messungen an p-DPD-b13 und DASPI können als Grundlage dienen, um auf die an der all-trans- zu 13-cis-Isomerisierung beteiligten Einfach- und Doppelbindungen zu schließen [Liu1985][Liu2000]. Liu et al. haben für bR einen nicht vollständig ausgeführten „Hula-twist“ (HT)-Mechanismus für die all-trans- zu 13-cis-Isomerisierung vorgeschlagen [Liu2001], dessen experimentelle Bestätigung jedoch noch aussteht.