

# Kapitel 4

## Formale mathematische Beschreibung des Meßsignals und Auswertungsansätze

### 4.1 Die Polarisationsabhängigkeit des Meßsignals

#### 4.1.1 Gleichlichtmessung

In Kap. 2.2.3 wurde die Lichtausbreitung in einem anisotropen Medium betrachtet. Für den Fall, daß die Ausbreitungsrichtung senkrecht zur Symmetrieachse ist, ergab sich eine einfache Lösung der Wellengleichung. Um die optischen Eigenschaften des anisotropen Mediums zu untersuchen, d.h. Absorption und Dispersion entlang der Hauptachsen zu bestimmen, wurde die in Kap. 3.2.1, Abb. 3.3, bzw. Kap. 3.2.2, Abb. 3.4 vorgestellte Geometrie benutzt. Das Licht erfährt dabei nicht nur den Einfluß des anisotropen Mediums, sondern auch den der anderen optischen Komponenten, d.h. der Polarisatoren. Ein handliches Mittel die Lichtausbreitung durch eine Anordnung von optischen Komponenten zu beschreiben ist der Jones-Formalismus [Fow75].

Der Jones-Vektor, der dem elektrischen Feld<sup>1</sup> nach dem ersten Polarisator entspricht, lautet im Laborsystem:

$$\vec{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{\parallel} \\ \mathcal{E}_{\perp} \end{pmatrix} = \mathcal{E}_0 \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

$\theta$  ist hier der Winkel zwischen der Orientierungsachse der Probe, die parallel zur  $z$ -Achse im Laborsystem ausgerichtet ist, und der Transmissionsachse des Polarisators. In den Laborkoordinaten, die in Kap. 3.2.2, Abb. 3.4 eingeführt wurden, ist also  $\mathcal{E}_{\parallel}$  die  $z$ -Komponente und  $\mathcal{E}_{\perp}$  die  $y$ -Komponente des Vektors  $\vec{\mathcal{E}}$ . Eine anisotrop absorbierende, streuende und retardierende Probe mit der optischen Achse parallel zu  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  wird dargestellt durch die Jones-Matrix [Bor98]:

$$\mathbf{M}_1 = \begin{pmatrix} 10^{-E_{\parallel}/2} e^{i\phi_{\parallel}} & 0 \\ 0 & 10^{-E_{\perp}/2} e^{i\phi_{\perp}} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

wobei  $E_{\parallel} = A_{\parallel} + S_{\parallel}$  und  $E_{\perp} = A_{\perp} + S_{\perp}$  als Extinktionen für linear polarisiertes Licht definiert sind, das parallel bzw. senkrecht zur optischen Achse polarisiert ist, und  $\phi_{\parallel}$  und  $\phi_{\perp}$

---

<sup>1</sup>Um keine Verwechslung mit der unten eingeführten Extinktion zu provozieren wird der Vektor des elektrischen Feldes hier mit  $\vec{\mathcal{E}}$  bezeichnet.

sind die entsprechenden Phasenänderungen<sup>2</sup>. Absorption  $A$  und Lichtstreuung  $S$  werden als unabhängige Prozesse betrachtet, die beide dem Lambert–Beerschen Gesetz gehorchen. Die Jones–Matrix für einen Polarisator im Winkel  $\theta$  bezüglich der optischen Achse der Probe ist gegeben durch:

$$\mathbf{M}_2 = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Der Jones–Vektor nach dem zweiten Polarisator ist demnach:

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{E}}' &= \mathbf{M}_2 \mathbf{M}_1 \vec{\mathcal{E}} \\ &= \mathcal{E}_0 (\cos^2 \theta 10^{-E_{\parallel}/2} e^{i\phi_{\parallel}} + \sin^2 \theta 10^{-E_{\perp}/2} e^{i\phi_{\perp}}) \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Daraus ergibt sich der folgende Ausdruck für die transmittierte Intensität einer optischen Anordnung, bei der eine orientierte Probe zwischen zwei parallelen Polarisatoren steht:

$$\begin{aligned} I(\theta) &= \vec{\mathcal{E}}' \cdot (\vec{\mathcal{E}}')^* \\ &= \mathcal{E}_0^2 [\cos^4 \theta 10^{-E_{\parallel}} + \sin^4 \theta 10^{-E_{\perp}} \\ &\quad + 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta 10^{-E_{\parallel}/2 - E_{\perp}/2} \cos(\phi_{\parallel} - \phi_{\perp})] \end{aligned} \quad (4.5)$$

Führt man die isotrope Extinktion  $E_0 = (E_{\parallel} + 2E_{\perp})/3$ , die zugehörige Anisotropie  $r_E = (E_{\parallel} - E_{\perp})/(E_{\parallel} + 2E_{\perp})$ , und die Phasendifferenz  $\Delta\phi_E = \phi_{\parallel} - \phi_{\perp}$  ein, definiert sich damit die Extinktion beim Polarisationswinkel  $\theta$ :

$$\begin{aligned} E(\lambda, \theta) &= \log \frac{I(\lambda, \theta, E_0 = 0, r_E = 0, \Delta\phi_E = 0)}{I(\lambda, \theta, E_0, r_E, \Delta\phi_E)} \\ &= E_0 (1 - r_E) \\ &\quad - \log [\cos^4 \theta 10^{-3E_0 r_E} + \sin^4 \theta + 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta 10^{-3/2 E_0 r_E} \cos(\Delta\phi_E)] \end{aligned} \quad (4.6)$$

$E(\lambda, \theta)$  hängt also bei jeder Wellenlänge von den drei Parametern  $E_0(\lambda)$ ,  $r_E(\lambda)$  und  $\Delta\phi_E(\lambda)$  ab. Der Wert von  $\Delta\phi_E$  ist nicht eindeutig, da  $\cos(\Delta\phi_E) = \cos(\pm\Delta\phi_E + 2\pi m)$  wobei  $m$  eine ganze Zahl ist. Aus Gleichung (4.6) ist ersichtlich, daß die Phasendifferenz  $\Delta\phi_E(\lambda)$  bei allen Polarisationswinkeln, außer bei  $\theta \equiv 0^\circ$  oder  $\theta \equiv 90^\circ$ , zum Signal beiträgt.

Von den Größen  $E_0$ ,  $r_E$  und  $\Delta\phi_E$ , läßt sich jeweils der Beitrag des Chromophors abspalten:

$$E_0 = A_0 + S_0 \quad , \quad E_0 r_E = A_0 r_A + S_0 r_S \quad \text{und} \quad \Delta\phi_E = \Delta\phi_A + \Delta\phi_S \quad (4.7)$$

$A_0$  ist die isotrope Absorption,  $r_A$  die Absorptionsanisotropie,  $S_0$  die isotrope Streuung,  $r_S$  die Anisotropie der Streuung,  $\Delta\phi_A$  die Phasendifferenz aufgrund des Chromophorbeitrages zur linearen Doppelbrechung und  $\Delta\phi_S$  die Phasendifferenz aufgrund von Form- und intrinsischer Doppelbrechung der chromophorfreen Membranen.

Die Messung der chromophorfreen Membranen ( $A_0 \equiv 0$  und  $\Delta\phi_A \equiv 0$ ) erlaubt es,  $S_0$ ,  $r_S$  und  $\Delta\phi_S$  zu bestimmen. Damit erhält man mit den Gleichungen (4.7)  $A_0$ ,  $r_A$  und  $\Delta\phi_A$ , die die physikalisch interessanten Größen sind.

Aus der Phasendifferenz ergibt sich die lineare Doppelbrechung über die folgende Relation:

$$\Delta n_E = \frac{\Delta\phi_E}{2\pi} \frac{\lambda}{d} = \frac{(\Delta\phi_A + \Delta\phi_S)}{2\pi} \frac{\lambda}{d} = \Delta n_A + \Delta n_S \quad (4.8)$$

<sup>2</sup>Die extensiven Größen Absorption und Phase lassen sich auch durch den komplexen Wellenvektor  $\vec{k} + i\vec{\alpha}$  und den Lichtweg  $d$  ausdrücken:  $A = 2\alpha d / \ln 10$  und  $\phi = kd$

In Analogie zu den Phasendifferenzen ist  $\Delta n_A$  also der Beitrag des Chromophors zur intrinsischen Doppelbrechung, während  $\Delta n_S$  Form- und intrinsische Doppelbrechung enthalten kann. Der Zusammenhang zwischen  $\Delta n_A$  und  $A_0 r_A$  über die Kramers-Kronig-Relationen war schon in Kap. 2.2.5 hergeleitet worden, Gleichung (2.72).

### 4.1.2 Zeitaufgelöste Messung

Bei zeitaufgelösten Messungen ist es in der Regel zweckmäßig, nicht den zeitlichen Verlauf des Meßsignals als absolute Größe zu betrachten, sondern die zeitliche Änderung des Signals bezüglich eines Referenzwertes. Dieser Referenzwert ist hier die transmittierte Intensität vor der Lichtanregung<sup>3</sup>  $I(\lambda, \theta, t_0, E_0, r_E, \Delta\phi_E)$ , das Meßsignal zur Zeit  $t$  nach der Lichtanregung wird mit  $I(\lambda, \theta, t, E_0(t), r_E(t), \Delta\phi_E(t))$  bezeichnet. Nach Gleichung (4.6) ist durch

$$\Delta E(\lambda, \theta, t) := E(\lambda, \theta, t) - E(\lambda, \theta, t_0) = \log \frac{I(\lambda, \theta, t_0, E_0, r_E, \Delta\phi_E)}{I(\lambda, \theta, t, E_0(t), r_E(t), \Delta\phi_E(t))} \quad (4.9)$$

die Änderung der polarisationsabhängigen Extinktion definiert. Da die Änderungen in den Streuteilen  $S_0$ ,  $r_S$  und  $\Delta\phi_S$  zu vernachlässigen sind, wird der Ausdruck als polarisationsabhängige Absorptionsänderung  $\Delta A(\lambda, \theta, t)$  bezeichnet, und es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta A(\lambda, \theta, t) &= \Delta A(t) (1 - R(t)) \\ &+ \log[\cos^4 \theta 10^{-3E_0 r_E} + \sin^4 \theta + 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta 10^{-3/2 E_0 r_E} \cos(\Delta\phi_E)] \\ &- \log[\cos^4 \theta 10^{-3(E_0 r_E + \Delta A(t) R(t))} + \sin^4 \theta \\ &+ 2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta 10^{-3/2 (E_0 r_E + \Delta A(t) R(t))} \cos(\Delta\phi_E(t))] \end{aligned} \quad (4.10)$$

wobei  $\Delta A(\lambda, t)$  die isotrope Absorptionsänderung ist,  $R(\lambda, t)$  die transiente Anisotropie und  $\Delta\phi_E(\lambda, t)$  die Phasendifferenz aufgrund der transienten linearen Doppelbrechung. Die Bestimmung von  $\Delta A(\lambda, t)$ ,  $R(\lambda, t)$  und  $\Delta\phi_E(\lambda, t)$  bei jeder Wellenlänge  $\lambda$  und zu jedem Zeitpunkt  $t$  aus Gl.(4.10) erfordert, daß die Parameter  $E_0(\lambda)$ ,  $r_E(\lambda)$  und  $\Delta\phi_E(\lambda)$ , die den Referenzwert charakterisieren, bekannt sind.

Um Information über die Intermediatsspektren  $A_i(\lambda)$  und deren Anisotropien  $r_i$  zu gewinnen, betrachtet man  $\Delta A(\lambda, t)$  und die Größe  $(\Delta A(\lambda, t) R(\lambda, t))$ , die mit einem Faktor 3 multipliziert in vielen Publikationen als transienter Lineardichroismus bezeichnet wird ( $LD(\lambda, t) = \Delta A_{\parallel}(\lambda, t) - \Delta A_{\perp}(\lambda, t) = 3\Delta A(\lambda, t) R(\lambda, t)$ ).

$$\Delta A(\lambda, t) = \sum_i (A_i(\lambda) - A_{bR}(\lambda)) n_i(t) \quad (4.11)$$

$$\Delta A(\lambda, t) R(\lambda, t) = \sum_i (A_i(\lambda) r_i - A_{bR}(\lambda) r_{bR}) n_i(t) \quad (4.12)$$

Wie bereits in Kap. 2.1.1 eingeführt wurde, bezeichnet  $n_i(t)$  die relativen Intermediatskonzentrationen.

Aus der transienten Änderung der Phasendifferenz  $\Delta\Delta\phi(\lambda, t) = \Delta\phi_E(\lambda, t) - \Delta\phi_E(\lambda)$  berechnet man die transiente Doppelbrechungsänderung

$$\Delta\Delta n(\lambda, t) = \Delta\Delta\phi(\lambda, t)/2\pi \cdot \lambda/d \quad (4.13)$$

<sup>3</sup>mit  $t_0$  wird der Zeitpunkt vor der Anregung bezeichnet und nicht der Zeitpunkt unmittelbar nach der Anregung  $t = 0$

die durch die Kramers–Kronig–Beziehung mit dem transienten Lineardichroismus verknüpft ist, analog zur stationären Betrachtung, Gleichung (2.72):

$$\Delta\Delta n(\lambda, t) = \Delta n_A(\lambda, t) - \Delta n_A(\lambda) = \frac{3 \ln 10}{2\pi^2 d} P \int_0^\infty \frac{\Delta A(\lambda', t) R(\lambda', t)}{(1 - \frac{\lambda'}{\lambda})(1 + \frac{\lambda'}{\lambda})} d\lambda' \quad (4.14)$$

Diese Gleichung dient als Kontrolle, ob der gemessene transiente Lineardichroismus mit der transienten Doppelbrechungsänderung im Einklang steht. Für die weitere Datenanalyse ist die transiente Doppelbrechungsänderung aber redundant.

## 4.2 Analyse von Absorptionsänderung und Lineardichroismus

### 4.2.1 Allgemeine Formulierung und Matrizendarstellung

Üblicherweise wird zur Analyse kinetischer Daten des bR–Photozyklus von Reaktionsprozessen erster Ordnung ausgegangen und als Modellfunktion eine Summe von Exponentialfunktionen angesetzt (vgl. Kap. 2.1). Häufig wird für die optimale Anpassung der Zeitspuren eine größere Anzahl von Exponentialfunktionen benötigt als spektroskopisch unterscheidbare Intermediate vorliegen. Anstatt Intermediate mit entarteten Absorptionsspektren einzuführen, kann auch versucht werden, die Anzahl der kinetischen Komponenten zu reduzieren. In der Literatur gibt es dafür schon verschiedene Ansätze [Lin84, Gro86, Hol88], die eine kontinuierliche Verteilung der Ratenkonstanten  $k = -k^*$  um eine mittleren Ratenkonstante  $k_0$  zulassen:

$$e^{-tk_0} \rightarrow \int g(k, k_0) e^{-tk} dk \quad (4.15)$$

Mit der  $\chi^2$ –Verteilung läßt sich die Integration (Laplace–Transformation) analytisch lösen, und man erhält ein Potenzgesetz (Powerlaw):

$$\int \left(\frac{n}{k_0}\right)^n \frac{k^{n-1} e^{-nk/k_0}}{\Gamma(n)} e^{-tk} dk = \left(1 + \frac{tk}{n}\right)^{-n} = \left(1 + \frac{t}{\tau n}\right)^{-n} \quad (4.16)$$

Andere Verteilungsfunktionen lassen sich zwar physikalisch besser begründen, doch führen sie i.allg. nicht auf analytische Lösungen, so daß der Rechenaufwand zur Anpassung der Zeitspuren sehr viel höher ist. Die Begründung für die Verwendung von Potenzgesetzen ist hier eine rein phänomenologische, da festgestellt wurde, daß zwei Exponentialfunktionen mit dicht zusammenliegenden Zeitkonstanten meist durch ein Potenzgesetz ersetzt werden können. Die Anpassung wird dadurch nur unwesentlich schlechter, aber die Anzahl der Parameter ist geringer. Es sei darauf hingewiesen, daß Exponentialfunktionen und Potenzgesetze den gleichen Grenzwert für  $t \rightarrow 0$  und  $t \rightarrow \infty$  haben. Für die weitere Auswertung werden die relativen Intermediatskonzentrationen  $n_i(t)$  als Summe einer begrenzten Anzahl von Potenzgesetzen ( $j_p$ ) und/oder Exponentialfunktionen ( $j_e$ ) dargestellt:

$$n_i(t) = \sum_{j=1}^{j_p} C_{ij} \left(1 + \frac{t}{\tau_j n_j}\right)^{-n_j} + \sum_{j=j_p+1}^{j_p+j_e} C_{ij} e^{-t/\tau_j} \quad (4.17)$$

Für den folgenden Formalismus spielt es keine Rolle, ob Exponentialfunktionen oder Potenzgesetze für die Anpassung der Daten verwendet werden.

Mit diesem Ansatz für die zeitliche Entwicklung der Intermediatskonzentrationen ergeben sich aus den Gleichungen (4.11,4.12) folgende Ausdrücke für die Absorptionsänderung und den transienten Lineardichroismus:

$$\Delta A(\lambda, t) = \sum_{j=1}^{j_p} B_j^A(\lambda) \left(1 + \frac{t}{\tau_j n_j}\right)^{-n_j} + \sum_{j=j_p+1}^{j_p+j_e} B_j^A(\lambda) e^{-t/\tau_j} \quad (4.18)$$

$$\Delta A(\lambda, t) R(\lambda, t) = \sum_{j=1}^{j_p} B_j^R(\lambda) \left(1 + \frac{t}{\tau_j n_j}\right)^{-n_j} + \sum_{j=j_p+1}^{j_p+j_e} B_j^R(\lambda) e^{-t/\tau_j} \quad (4.19)$$

wobei die Amplituden  $B_j^A(\lambda)$  und  $B_j^R(\lambda)$  eingeführt wurden:

$$B_j^A(\lambda) = \sum_i (A_i(\lambda) - A_{bR}(\lambda)) C_{ij} \quad (4.20)$$

$$B_j^R(\lambda) = \sum_i (A_i(\lambda) r_i - A_{bR}(\lambda) r_{bR}) C_{ij} \quad (4.21)$$

Die Anzahl kinetischer Komponenten  $j$  (Exponentialfunktionen und Potenzgesetze) könnte immer noch größer sein als die Anzahl der spektroskopisch unterscheidbaren Intermediate  $i$ . Zur kompakteren Schreibweise werden die Gleichungen (4.20,4.21) als Matrixgleichungen formuliert, wobei vorausgesetzt wird, daß die Intermediatsanisotropien konstant über den betrachteten Wellenlängenbereich sind.

$$\mathbf{B}^A = (\mathbf{A} - \mathbf{A}_{bR}) \mathbf{C} \quad (4.22)$$

$$\mathbf{B}^R = (\mathbf{A} \mathbf{D}_I - \mathbf{A}_{bR} \mathbf{D}_{bR}) \mathbf{C} \quad (4.23)$$

Der Zeilenindex von  $\mathbf{B}^A$ ,  $\mathbf{B}^R$ ,  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{A}_{bR}$  entspricht der Wellenlänge  $\lambda$ , der Spaltenindex von  $\mathbf{B}^A$ ,  $\mathbf{B}^R$  und  $\mathbf{C}$  der  $j$ -ten Komponente und der Spaltenindex von  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{A}_{bR}$  sowie der Zeilenindex von  $\mathbf{C}$  dem Intermediat  $i$ . Matrix  $\mathbf{A}_{bR}$  besteht aus identischen Spalten.  $\mathbf{D}_I$  und  $\mathbf{D}_{bR}$  sind Diagonalmatrizen, mit den Elementen  $r_i$  beziehungsweise  $r_{bR}$ , wobei  $\mathbf{D}_{bR} = r_{bR} \mathbf{I}$ . Die Spalten von  $\mathbf{B}^A$ ,  $\mathbf{B}^R$  und  $\mathbf{C}$  sind entsprechend den zugehörigen Zeitkonstanten geordnet, beginnend mit der Komponente der kleinsten Zeitkonstanten.

Aus den Spalten von  $\mathbf{B}^A$ ,  $\mathbf{B}^R$  und  $\mathbf{C}$  werden durch bestimmte Linearkombinationen neue Matrizen  $\tilde{\mathbf{B}}^A$ ,  $\tilde{\mathbf{B}}^R$  und  $\tilde{\mathbf{C}}$  gebildet. Diese Linearkombinationen sind Summen aufeinanderfolgender Spalten, beginnend mit einer Spalte  $k$ , bis zur letzten Spalte  $j_g = j_p + j_e$ , die der größten Zeitkonstante zugeordnet ist:

$$(\tilde{\mathbf{B}}^A)_k = \sum_{j=k}^{j_g} (\mathbf{B}^A)_j ; \quad (\tilde{\mathbf{B}}^R)_k = \sum_{j=k}^{j_g} (\mathbf{B}^R)_j ; \quad (\tilde{\mathbf{C}})_k = \sum_{j=k}^{j_g} (\mathbf{C})_j ; \quad k = 1, \dots, j_g \quad (4.24)$$

Durch dieses Konstruktionsprinzip stellen die Spalten von  $\tilde{\mathbf{B}}^A$  und  $\tilde{\mathbf{B}}^R$  die asymptotischen Differenzspektren dar, und die Einträge von  $\tilde{\mathbf{C}}$  geben die relativen Beiträge der Intermediate in diesen Differenzspektren an. Der Zusammenhang zwischen dem Aufsummieren der Amplituden und dem asymptotischen Verhalten ist für den Fall  $k = 1$  offensichtlich, wenn man die Gleichungen (4.17,4.18,4.19) im Grenzwert für  $t \rightarrow 0$  betrachtet:

$$\lim_{t \rightarrow 0} n_i(t) = \sum_{j=1}^{j_g} C_{ij} ; \quad \lim_{t \rightarrow 0} \Delta A(\lambda, t) = \sum_{j=1}^{j_g} B_j^A(\lambda) ; \quad \lim_{t \rightarrow 0} \Delta A(\lambda, t) R(\lambda, t) = \sum_{j=1}^{j_g} B_j^R(\lambda) \quad (4.25)$$

Läßt man sukzessive die Amplitude weg, die zur jeweils kleinsten Zeitkonstanten gehört, so werden dadurch die folgenden asymptotischen Differenzspektren und die zugehörigen

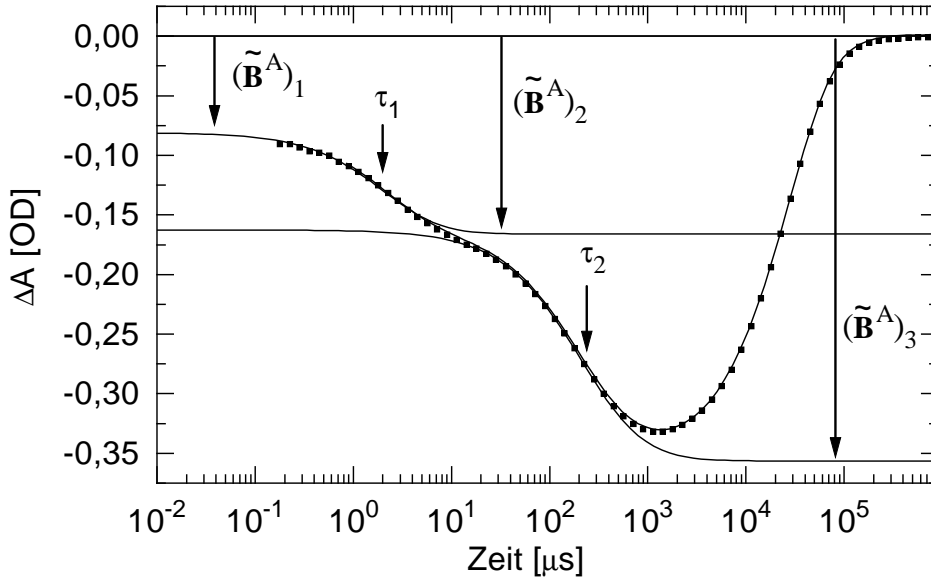


Abbildung 4.1: Absorptionsänderung  $\Delta A(570nm, t)$  von PM (Wildtyp, pH7,  $T = 10^\circ C$ ) und asymptotisches Verhalten der Relaxationen  $\tau_1$  und  $\tau_2$ .  $(\tilde{\mathbf{B}}^A)_1 = \lim_{t \rightarrow 0} \Delta A(\lambda, t)$ ,  $(\tilde{\mathbf{B}}^A)_2 = (\tilde{\mathbf{B}}^A)_1 - (\mathbf{B}^A)_1$ ,  $(\tilde{\mathbf{B}}^A)_3 = (\tilde{\mathbf{B}}^A)_2 - (\mathbf{B}^A)_2$ .

relativen Beiträge der Intermediate generiert. Zur Veranschaulichung dieses Verfahrens zeigt Abb. 4.1 exemplarisch die Absorptionsänderung von PM bei  $570nm$  und das asymptotische Verhalten der Relaxationen im vorderen Zeitbereich. Mit den durch Gl.(4.24) definierten Spalten ( $k = 1, \dots, j_g$ ), ergeben sich aus Gln.(4.22,4.23) neue Matrixgleichungen:

$$\tilde{\mathbf{B}}^A = (\mathbf{A} - \mathbf{A}_{bR}) \tilde{\mathbf{C}} \quad (4.26)$$

$$\tilde{\mathbf{B}}^R = (\mathbf{A} \mathbf{D}_I - \mathbf{A}_{bR} \mathbf{D}_{bR}) \tilde{\mathbf{C}} \quad (4.27)$$

Diese Matrixgleichungen enthalten die gesamte Information der transienten Absorptionsänderung und des transienten Lineardichroismus im bR-Photozyklus. Gegenüber Messungen, bei denen allein die transiente Absorptionsänderung aufgenommen wird, hat sich die Anzahl der Meßgrößen verdoppelt, während die Anzahl der Unbekannten nur um die Anisotropien der Intermediate gewachsen ist. Diese Betrachtung legt die Vermutung nahe, daß aus dem Gleichungspaar (4.26,4.27) die Intermediatspektren  $\mathbf{A}$  und deren relative Beiträge in den asymptotischen Differenzspektren  $\tilde{\mathbf{C}}$  eindeutig hervorgehen. Dazu müßten aber folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Anisotropien dürfen nicht entartet sein, d.h. die Intermediatsanisotropien müssen alle verschieden sein, untereinander und auch bezüglich des bR-Grundzustandes. Im Extremfall der vollständigen Entartung wäre Gleichung (4.27) nämlich proportional zu Gleichung (4.26) und würde überhaupt keine zusätzliche Information liefern.
2. Die Spalten von  $\tilde{\mathbf{B}}^A$  bzw.  $\tilde{\mathbf{B}}^R$  müssen linear unabhängig sein.

Die zweite Bedingung kann durch eine Singulärwertzerlegung überprüft werden. In den meisten Fällen ist die Anzahl der signifikanten Basisspektren kleiner als die Anzahl der Spalten von  $\tilde{\mathbf{B}}^A$  und  $\tilde{\mathbf{B}}^R$ , die auch die Anzahl der kinetischen Komponenten ist. Aus diesem Grunde müssen  $\tilde{\mathbf{B}}^A$  und  $\tilde{\mathbf{B}}^R$  auf linear unabhängige Spalten reduziert werden. Beschränkt

man sich beispielsweise auf die frühen Intermediate im Photozyklus, dann sind die hinteren Spalten von  $\tilde{\mathbf{B}}^A$  and  $\tilde{\mathbf{B}}^R$  gar nicht relevant und können gestrichen werden. Die restlichen Spalten müssen den obigen Bedingungen genügen, ansonsten muß weiter reduziert werden. Die Auswahl der Spalten ist möglicherweise nicht eindeutig, aber in den meisten Fällen suggestiv. Als Kriterium kann überprüft werden, ob die reduzierten Matrizen mit den SVD Basisspektren  $\mathbf{S}$  kompatibel sind, d.h. ob es eine nichtsinguläre Transformationsmatrix  $\mathbf{C}'$  gibt, so daß  $\mathbf{S} = \tilde{\mathbf{B}}^A \mathbf{C}'$ . Im folgenden sind die Gleichungen (4.26,4.27) als Gleichungen der reduzierten Matrizen zu verstehen. Die Matrix  $\tilde{\mathbf{C}}$  ist dann eine quadratische Matrix, deren Dimension und Rang der Anzahl der unabhängigen Spalten von  $\tilde{\mathbf{B}}^A$  bzw.  $\tilde{\mathbf{B}}^R$  entspricht.

### 4.2.2 Lösungsansatz I

Ein möglicher Lösungsansatz besteht darin, aus dem Gleichungspaar (4.26,4.27) die Intermediatspektren  $\mathbf{A}$  zu eliminieren. Dazu wird Gleichung (4.26) nach  $\mathbf{A}$  aufgelöst

$$\mathbf{A} = \tilde{\mathbf{B}}^A \tilde{\mathbf{C}}^{-1} + \mathbf{A}_{bR} \quad (4.28)$$

und in Gl.(4.27) eingesetzt, unter der Voraussetzung, daß die Anisotropien  $r_i$  nicht entartet sind (s.o.):

$$\tilde{\mathbf{B}}^R = \left( (\tilde{\mathbf{B}}^A \tilde{\mathbf{C}}^{-1} + \mathbf{A}_{bR}) \mathbf{D}_I - \mathbf{A}_{bR} \mathbf{D}_{bR} \right) \tilde{\mathbf{C}} \quad (4.29)$$

Aus dieser Gleichung kann  $\tilde{\mathbf{C}}$  durch rechtsseitige Multiplikation mit  $\tilde{\mathbf{C}}^{-1}$  eliminiert werden, und man erhält nach Umordnen der Terme:

$$\tilde{\mathbf{B}}^R \tilde{\mathbf{C}}^{-1} - \tilde{\mathbf{B}}^A \tilde{\mathbf{C}}^{-1} \mathbf{D}_I - \mathbf{A}_{bR} (\mathbf{D}_I - \mathbf{D}_{bR}) = \mathbf{0} \quad (4.30)$$

In dieser Matrixgleichung sind die Spalten von  $\tilde{\mathbf{C}}^{-1}$  untereinander entkoppelt, und jede dieser Spalten ist wiederum mit nur einer Intermediatsanisotropie verknüpft. Jede Spalte  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_i$  und ihre zugehörige Anisotropie  $r_i$  müssen also einer einzigen Vektorgleichung genügen.

$$(\tilde{\mathbf{B}}^R - r_i \tilde{\mathbf{B}}^A) (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_i - (r_i - r_{bR}) (\mathbf{A}_{bR})_i = \vec{0} \quad (4.31)$$

Dieses Gleichungssystem hat die folgenden Eigenschaften:

1. Da die Unbekannten in dieser Gleichung, die Elemente von  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_i$  und  $r_i$ , auch als Produkte auftreten, handelt es sich hier um ein nichtlineares Problem.
2. Die Anzahl unabhängiger Gleichungen ist außerdem stets um eins geringer als die Anzahl der Unbekannten, so daß keine eindeutige Lösung existiert, d.h. das Gleichungssystem ist unterbestimmt. Gibt man nämlich ein beliebiges  $r_i$  vor, so ergibt sich für  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_i$  ein inhomogenes lineares Gleichungssystem, das eindeutig lösbar ist.
3. Die Forderung, daß die Matrix  $\tilde{\mathbf{C}}^{-1}$  aus linear unabhängigen Spalten aufgebaut sein muß, was durch die Umformung Gl.(4.28) implizit vorausgesetzt wurde, ist nur eine schwache Bedingung, die sich schon automatisch aus der Nichtentartung der Anisotropien ergibt.

Mit geeigneten Nebenbedingungen an die Matrix  $\tilde{\mathbf{C}}^{-1}$  kann jedoch eine numerische Lösung von Gl.(4.31) durch Minimierung der linken Seite gefunden werden. Damit sich eine eindeutige Lösung ergibt, sind genauso viele unabhängige Nebenbedingungen nötig wie Intermediate in dem betrachteten reduzierten System beteiligt sind. Eine konkrete Formulierung solcher

Bedingungen wird weiter unten, im Zusammenhang mit den frühen Photozyklusintermediaten, angegeben.

Für jede Spalte  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_i$  ergibt sich das zugehörige Intermediatsspektrum  $(\mathbf{A})_i$  aus der  $i$ -ten Spalte der Matrixgleichung (4.28):

$$(\mathbf{A})_i = \tilde{\mathbf{B}}^A (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_i + (\mathbf{A}_{bR})_i \quad (4.32)$$

Zur Kontrolle der durch das Minimierungsverfahren bestimmten Anisotropie  $r_i$  wird Gl.(4.27) nach  $\mathbf{A} \mathbf{D}_I$  aufgelöst und wiederum die  $i$ -te Spalte betrachtet:

$$r_i (\mathbf{A})_i = \tilde{\mathbf{B}}^R (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_i + r_{bR} (\mathbf{A}_{bR})_i \quad (4.33)$$

Für den Formalismus in der Matrixnotation war die Anisotropie als wellenlängenunabhängige Größe angesetzt worden, doch aus den experimentellen Daten zeigt sich, daß die rechte Seite von Gl.(4.33) nicht exakt proportional zum Spektrum  $(\mathbf{A})_i$  ist. Die Abweichungen von der Proportionalität können aber als Kriterium für die Güte der Meßdaten dienen. Einerseits kann  $r_i$  als wellenlängenabhängige Größe berechnet werden, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge indiziert,

$$(r_i)_\lambda = \left( \tilde{\mathbf{B}}^R (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_i + r_{bR} (\mathbf{A}_{bR})_i \right)_\lambda / ((\mathbf{A})_i)_\lambda \quad (4.34)$$

und andererseits kann mit der Pseudoinversen  $((\mathbf{A})_i)^{-1}$  des Spektrums ein gewichteter Mittelwert angegeben werden:

$$\bar{r}_i = ((\mathbf{A})_i)^{-1} \left( \tilde{\mathbf{B}}^R (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_i + r_{bR} (\mathbf{A}_{bR})_i \right) \quad (4.35)$$

Durch diese mathematische Operation, d.h. die linksseitige Multiplikation mit der Pseudoinversen  $((\mathbf{A})_i)^{-1}$ , erfolgt die Mittelwertbildung mit relativen Gewichten, die durch die Quadrate der Absorptionswerte bei den jeweiligen Wellenlängen gegeben sind. Gl.(4.35) ist also äquivalent mit der Formulierung

$$\bar{r}_i = \left( \sum_\lambda (r_i)_\lambda ((\mathbf{A})_i)_\lambda^2 \right) / \left( \sum_\lambda ((\mathbf{A})_i)_\lambda^2 \right) \quad (4.36)$$

Dieser Mittelwert  $\bar{r}_i$  sollte mit  $r_i$ , dem durch die Minimierungsprozedur ermittelten Wert, übereinstimmen, sofern dieselben Wellenlängen berücksichtigt werden. Die Streuung der wellenlängenabhängigen Werte  $(r_i)_\lambda$  um den Mittelwert  $\bar{r}_i$  liefert dann das Kriterium.

Die vollständig bestimmte Matrix  $\tilde{\mathbf{C}}^{-1}$  liefert dann auch Informationen über die zeitlichen Verläufe der Intermediate. Dafür werden zunächst die Gleichungen (4.11,4.12) in Matrixschreibweise betrachtet:

$$\Delta \mathbf{A} = (\mathbf{A} - \mathbf{A}_{bR}) \mathbf{n} \quad (4.37)$$

$$\Delta \mathbf{A} \mathbf{R} = (\mathbf{A} \mathbf{D}_I - \mathbf{A}_{bR} \mathbf{D}_{bR}) \mathbf{n} \quad (4.38)$$

Aus beiden Gleichungen läßt sich  $\mathbf{n}$  gewinnen, unter Verwendung von  $(\mathbf{A} - \mathbf{A}_{bR})$  und  $(\mathbf{A} \mathbf{D}_I - \mathbf{A}_{bR} \mathbf{D}_{bR})$  aus Gln.(4.26,4.27). Es ergibt sich nach einigen Inversionsoperationen:

$$\mathbf{n} = \tilde{\mathbf{C}} (\tilde{\mathbf{B}}^A)^{-1} \Delta \mathbf{A} \quad (4.39)$$

$$\mathbf{n} = \tilde{\mathbf{C}} (\tilde{\mathbf{B}}^R)^{-1} \Delta \mathbf{A} \mathbf{R} \quad (4.40)$$

$(\tilde{\mathbf{B}}^A)^{-1}$  und  $(\tilde{\mathbf{B}}^R)^{-1}$  sind die Pseudoinversen von  $\tilde{\mathbf{B}}^A$  bzw.  $\tilde{\mathbf{B}}^R$ . Die zweite Gleichung dient zur Kontrolle, ob  $\tilde{\mathbf{C}}$  sowohl mit transienter Absorptionsänderung als auch mit transientem Lineardichroismus im betrachteten Zeitbereich konsistent ist. Ein kinetisches Modell kann aus dem zeitlichen Verlauf der Intermediatskonzentrationen nicht abgeleitet werden.



### 4.2.3 Anwendung auf die frühen Intermediate im Photozyklus

Der im vorangegangenen Unterkapitel vorgestellte Formalismus ist von allgemeiner Gültigkeit, wenn Intermediate mit linear unabhängigen Spektren zeitlich und spektral überlagert sind. Zur Betrachtung der frühen Intermediate im bR-Photozyklus K, L und M werden drei linear unabhängige asymptotische Differenzspektren benötigt, und die folgende Nebenbedingung erweisen sich als zweckmäßig und hinreichend für eine formal eindeutige Lösung:

1. Der Anteil der Moleküle, die sich im Zyklus befinden, bleibt in den asymptotisch überlagerten Zuständen erhalten, d.h. die Summe der Beiträge von K, L und M in diesen Differenzspektren (den Spalten von  $\tilde{\mathbf{B}}^A$  bzw.  $\tilde{\mathbf{B}}^R$ ) ist konstant.

$$\sum_{i=1}^3 \tilde{\mathbf{C}}_{ij} = \eta \quad \Leftrightarrow \quad \sum_{i=1}^3 (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{ij} = 1/\eta \quad \text{für } j = 1, 2, 3 \quad (4.41)$$

2. Da das Absorptionsmaximum des M-Intermediates bei  $\lambda = 410nm$  liegt, und die Breite des M-Spektrums vergleichbar mit der des bR-Grundzustandes sein sollte, kann angenommen werden, daß die Absorption von M für Wellenlängen  $\lambda \geq 500nm$  identisch null ist:  $A_M(\lambda \geq 500nm) \equiv 0$

Zur ersten Nebenbedingung sei angemerkt, daß dies einer Verschärfung der 3.Nebenbedingung aus Kap. 2.1.2 entspricht:  $\sum_{i=1}^3 n_i(t) \equiv \eta$ , für einen Zeitbereich  $t_0 < t < t_{max}$ , in dem noch keine Zerfälle in Folgeintermediate oder den bR-Grundzustand stattfinden. Die Übertragung dieser Bedingung auf die  $\tilde{\mathbf{C}}$ -Matrix ist aber nur dann zulässig, wenn die Zeitkonstanten der Relaxationen weit genug auseinander liegen. Im Extremfall, bei sehr dicht zusammenliegenden Zeitkonstanten, können die zugehörigen Amplituden sehr groß (quasi singular) werden. Ein exaktes Kriterium, was „weit genug“ bedeutet, ist jedoch nicht ohne weiteres anzugeben. Aus einem einfachen Folgezyklusmodell einer Reaktionskinetik erster Ordnung läßt sich abschätzen, daß der relative Fehler dem Verhältnis der Zeitkonstanten  $\tau_i/\tau_{i+1}$  entspricht. Diese Abschätzung ist bei der Datenauswertung zu berücksichtigen.

Wegen der zweiten Bedingung werden die Gleichungen (4.26) – (4.31) zunächst nur im Wellenlängenbereich  $\lambda \geq 500nm$  betrachtet, d.h. die Zeilen, die zu den niedrigeren Wellenlängen gehören, werden gestrichen. Dann ist die dritte Spalte der reduzierten Matrix  $\mathbf{A}$  der Nullvektor ( $(\mathbf{A})_3 \equiv \vec{0}$ ).

Dadurch gehen das Absorptionsspektrum des M-Intermediates und dessen Anisotropie  $r_M \equiv r_3$  nicht in die weitere Auswertung ein, und die Absorptionsspektren von K, L und bR sind linear unabhängig. Ferner hat diese Einschränkung des Wellenlängenbereiches noch den Vorteil, daß neben  $r_K$  und  $r_L$  die Anisotropie des bR-Grundzustandes  $r_{bR}$  als unbekannter und dadurch variabler Parameter betrachtet werden kann. Bei perfekter isotroper Anregung müßte  $r_{bR}$  streng genommen mit dem im Gleichlicht bestimmten Wert für die Chromophoranisotropie  $r_A$  identisch sein. Da die perfekte isotrope Anregung aber experimentell kaum zu realisieren ist, erfordert eine konsistente Auswertung, daß der Referenzwert für den bR-Grundzustand ein variabler Parameter ist.

Im Prinzip können die unbekannt Parameter nun durch Minimierung der linken Seite von Gl.(4.30) bzw. Gl.(4.31) unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (1) und (2) mittels eines geeigneten Verfahrens numerisch bestimmt werden. Es soll aber zunächst gezeigt werden, daß ein Teil dieser Parameter sogar quasianalytisch bestimmt werden kann.

Aus Gleichung (4.28) ergibt sich, wegen  $(\mathbf{A})_3 \equiv \vec{0}$ , eine Beziehung für die dritte Spalte von  $\tilde{\mathbf{C}}^{-1}$ :

$$\tilde{\mathbf{B}}^A (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_3 = -(\mathbf{A}_{bR})_3 \quad (4.42)$$

Da die Anzahl von Wellenlängen größer ist als 3, stellt diese Beziehung ein überbestimmtes lineares inhomogenes Gleichungssystem dar, für das die „verträglichste“ Lösung durch linksseitige Multiplikation mit der Pseudoinversen von  $\tilde{\mathbf{B}}^A$  bestimmt werden kann.

$$(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_3 = -(\tilde{\mathbf{B}}^A)^{-1}(\mathbf{A}_{bR})_3 \quad (4.43)$$

Die Summe der Einträge von  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_3$  liefert nach der Erhaltungsbedingung Gl.(4.41) den Anteil der Moleküle im Photozyklus  $\eta$ . Außerdem erhält man aus  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_3$ , mit Hilfe von Gl.(4.33) für  $i = 3$  die Grundzustandsanisotropie  $r_{bR}$ , als wellenlängenabhängige Größe

$$(r_{bR})_\lambda = -(\tilde{\mathbf{B}}^R(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_3)_\lambda / ((\mathbf{A}_{bR})_3)_\lambda \quad (4.44)$$

und vergleicht mit dem gewichteten Mittelwert:

$$\bar{r}_{bR} = -((\mathbf{A}_{bR})_3)^{-1} \tilde{\mathbf{B}}^R(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_3 \quad (4.45)$$

Mit der Information von  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_3$  und  $r_{bR}$  können auch das Spektrum des M-Intermediates und seine Anisotropie für  $\lambda < 500nm$  direkt berechnet werden. Dazu sind die Matrizen  $\mathbf{A}_{bR}$ ,  $\tilde{\mathbf{B}}^A$  und  $\tilde{\mathbf{B}}^R$  wieder um die entsprechenden Zeilen, die den Wellenlängen  $\lambda < 500nm$  zugeordnet sind, zu ergänzen. Für eine Abschätzung der M-Anisotropie ist vorauszusetzen, daß die Grundzustandsanisotropie in diesem Wellenlängenbereich, d.h. also auch für die höheren Absorptionsbanden, in etwa den gleichen Wert wie für die Hauptabsorptionsbande hat. Die Gültigkeit dieser Annahme kann durch Gleichlichtmessungen überprüft werden (siehe Kap. 5.1 bzw. Kap. 5.5). Für  $i = 3$  ergeben sich dann aus den Gln.(4.32,4.34,4.35) das M-Spektrum, die wellenlängenabhängige und die gemittelte M-Anisotropie.

Bisher war außer der Erhaltungsbedingung keine weitere Einschränkung der  $\tilde{\mathbf{C}}$ -Matrix vorausgesetzt worden, d.h. volle Besetzung der Matrix war zugelassen worden. Nimmt man aber an, daß nur das K-Intermediat im ersten asymptotischen Differenzspektrum beiträgt, dann ergibt sich eine wesentliche Vereinfachung des Problems. Die  $\tilde{\mathbf{C}}$ -Matrix hat an zwei Stellen Nulleinträge, und die Inverse  $(\tilde{\mathbf{C}})^{-1}$  kann noch recht übersichtlich in analytischer Form angegeben werden:

$$\tilde{\mathbf{C}} = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ 0 & y_2 & y_3 \\ 0 & z_2 & z_3 \end{pmatrix} \quad (4.46)$$

$$\tilde{\mathbf{C}}^{-1} = \frac{1}{x_1(y_2z_3 - y_3z_2)} \begin{pmatrix} (y_2z_3 - y_3z_2) & (x_3z_2 - x_2z_3) & (x_2y_3 - x_3y_2) \\ 0 & x_1z_3 & -x_1y_3 \\ 0 & -x_1z_2 & x_1y_2 \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

Aus der Erhaltungsbedingung (4.41) folgt unmittelbar,  $x_1 \equiv \eta$ . Damit ist auch die erste Spalte von  $\tilde{\mathbf{C}}^{-1}$  bestimmt, und das K-Spektrum, sowie die wellenlängenabhängige und die gemittelte Anisotropie ergeben sich für  $i = 1$  aus den Gln.(4.32,4.34,4.35).

Das Spektrum vom L-Intermediat und dessen Anisotropie können nicht auf diesem quasi analytischen Weg gewonnen werden, da die zweite Spalte von der  $\tilde{\mathbf{C}}^{-1}$ -Matrix unabhängig von den anderen beiden Spalten ist. Die zweite Spalte und die damit verknüpfte Anisotropie  $r_2 \equiv r_L$  können durch numerische Minimierung der linken Seite von Gl.(4.31) mit der Erhaltungsbedingung Gl.(4.41) bestimmt werden. Um im Minimierungsprozeß eine linear unabhängige Lösung zu finden, ist es nützlich, die Elemente von  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_2$  durch Elemente der

$\tilde{\mathbf{C}}$ -Matrix und die Einträge von  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_3$  (aus Gl.(4.43)) auszudrücken (zu parametrisieren):

$$\tilde{\mathbf{C}}^{-1}(\tilde{\mathbf{C}})_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{1}{\eta} x_2 + (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{12} y_2 + (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{13} z_2 = 0 \\ (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{22} y_2 + (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{23} z_2 = 1 \\ (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{32} y_2 + (\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{33} z_2 = 0 \end{cases} \quad (4.48)$$

$x_2$ ,  $y_2$  and  $z_2$  müssen dabei der Erhaltungsbedingung Gl.(4.41) genügen. Die Elemente von  $\tilde{\mathbf{C}}$  sind per definitionem positiv, während dies für  $\tilde{\mathbf{C}}^{-1}$  nicht der Fall ist. Deshalb sichert die Variation der positiven Parameter  $x_2$ ,  $y_2$  und  $z_2$  in der Minimierungsprozedur, an Stelle von  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{12}$ ,  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{22}$  und  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{32}$ , ein physikalisch sinnvolles Ergebnis.

Es ist ebenfalls nützlich, die Beziehung zwischen  $x_2$  und  $x_3$  zu betrachten:

$$(\tilde{\mathbf{C}}\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{13} = (\mathbf{I})_{13} \Leftrightarrow \eta(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{13} + x_2(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{23} + x_3(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{33} = 0 \quad (4.49)$$

Da  $x_2$  und  $x_3$  positiv sein müssen, liefert diese Gleichung entweder für  $x_2$  oder  $x_3$  eine untere Grenze, falls  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_{13} \neq 0$ .

Wenn also  $(\tilde{\mathbf{C}}^{-1})_2$  durch die Minimierungsprozedur ermittelt worden ist, kann das Spektrum des L-Intermediats  $(\mathbf{A})_2$  mit Gl.(4.32) für  $i = 2$  berechnet werden. Analog wie für K und M berechnet sich die Anisotropie von L als wellenlängenabhängige Größe mit Gl.(4.34) für  $i = 2$ , und der gewichtete Anisotropiemittelwert folgt aus Gl.(4.35), ebenfalls für  $i = 2$ .

#### 4.2.4 SVD-Analyse

In den vorangegangenen Unterkapiteln wurden zur Auswertung der Zeitspuren von  $\Delta\mathbf{A}$  und  $\Delta\mathbf{AR}$  bestimmte Modellfunktionen (Exponentialfunktionen und Potenzgesetze) angesetzt, die aber eher phänomenologisch begründet waren. Eine alternative Methode bzw. Ergänzung ist die Singulärwertzerlegung, die keinen funktionalen Ansatz für die zeitliche Entwicklung erfordert.

Analog zur Zerlegung von  $\Delta\mathbf{A}$  (siehe Gl.(2.15)), läßt sich die SVD auch auf  $\Delta\mathbf{AR}$  anwenden. Da der transiente Lineardichroismus  $\Delta\mathbf{AR}$  dieselbe zeitliche Abhängigkeit wie die isotrope Absorptionsänderung  $\Delta\mathbf{A}$  hat, ist es sinnvoll, eine SVD des kombinierten Datenfeldes  $(\Delta\mathbf{A}, \Delta\mathbf{AR})^T$  durchzuführen:

$$\begin{pmatrix} \Delta\mathbf{A} \\ \Delta\mathbf{AR} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\mathbf{A} - \mathbf{A}_{bR}) \\ (\mathbf{A}\mathbf{D}_I - \mathbf{A}_{bR}\mathbf{D}_{bR}) \end{pmatrix} \mathbf{n} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} \\ \mathbf{S}^R \end{pmatrix} \mathbf{V} \quad (4.50)$$

Mit der Transformationsmatrix  $\mathbf{X}$  ergibt sich also die Zuordnung:

$$(\mathbf{A} - \mathbf{A}_{bR}) = \mathbf{S}\mathbf{X}^{-1} \quad ; \quad (\mathbf{A}\mathbf{D}_I - \mathbf{A}_{bR}\mathbf{D}_{bR}) = \mathbf{S}^R\mathbf{X}^{-1} \quad \text{und} \quad \mathbf{n} = \mathbf{X}\mathbf{V} \quad (4.51)$$

Aus den ersten beiden Gleichungen (4.51) lassen sich nun die Intermediatsspektren  $\mathbf{A}$  eliminieren, und es ergibt sich eine Gleichung, die dieselbe Gestalt hat wie Gl.(4.30):

$$\mathbf{S}^R\mathbf{X}^{-1} - \mathbf{S}\mathbf{X}^{-1}\mathbf{D}_I - \mathbf{A}_{bR}(\mathbf{D}_I - \mathbf{D}_{bR}) = \mathbf{0} \quad (4.52)$$

Im Gegensatz zur  $\tilde{\mathbf{C}}$ -Matrix ist  $\mathbf{X}$ , bzw.  $\mathbf{X}^{-1}$ , jedoch voll besetzt mit negativen und positiven Einträgen. Nebenbedingungen bezüglich  $\mathbf{X}^{-1}$  zu formulieren ist i.allg. sehr umständlich.

Zur Anwendung auf die frühen Intermediate im Photozyklus sind im wesentlichen zwei verschiedene Vorgehensweisen möglich:

#### I. SVD reduzierter Datenfelder

Um die Nebenbedingungen in kompakter Form aufstellen zu können, wird die SVD nicht auf

die kompletten Datenfelder  $\Delta \mathbf{A}$  und  $\Delta \mathbf{AR}$  angewandt, sondern auf reduzierte Matrizen. Es sollen nur Zeitpunkte  $t$  berücksichtigt werden, für die die Erhaltungsbedingung  $\sum_{i=1}^3 n_{i,t} = \eta$  noch erfüllt ist, d.h. die hinteren Spalten von  $\Delta \mathbf{A}$  und  $\Delta \mathbf{AR}$  werden gestrichen. Ebenso werden die Zeilen gestrichen, die zu  $\lambda < 500nm$  gehören. Zur Formulierung der Erhaltungsbedingung läßt sich dann die Orthonormalität von  $\mathbf{V}$  ausnutzen (Gl.(2.12)), und es ergibt sich aus  $\mathbf{n} = \mathbf{XV}$ :

$$\sum_i X_{i,s} = \eta \sum_t V_{s,t} \quad \forall s = 1, 2, 3 \quad \Leftrightarrow \quad \sum_s X_{s,j}^{-1} \sum_t V_{t,s}^{-1} = \frac{1}{\eta} \quad \forall j = 1, 2, 3 \quad (4.53)$$

Die Nebenbedingung, daß das M-Intermediat für  $\lambda \geq 500nm$  nicht absorbieren soll ( $(\mathbf{A})_3 \equiv 0$ ) ergibt unmittelbar für die dritte Spalte der  $\mathbf{X}^{-1}$ -Matrix und die Grundzustandsanisotropie:

$$(\mathbf{X}^{-1})_3 = -\mathbf{S}^{-1}(\mathbf{A}_{bR})_3 \quad ; \quad r_{bR} = -((\mathbf{A}_{bR})_3)^{-1} \mathbf{S}^R (\mathbf{X}^{-1})_3 \quad (4.54)$$

Mit der Konzentrationserhaltung als Nebenbedingung (4.53) lassen sich dann auch die erste und zweite Spalte von  $\mathbf{X}^{-1}$ , sowie die Anisotropien von K und L durch Minimierung der linken Seite vom Gleichungssystem (4.52) bestimmen.

## II. Anpassung der zeitlichen Entwicklung

Die Zeilen von  $\mathbf{V}$  stellen den zeitlichen Verlauf der Basisspektren dar. Diese Zeitspuren können nun ebenso wie die gemessenen Zeitspuren, die Zeilen von  $\Delta \mathbf{A}$  und  $\Delta \mathbf{AR}$ , mit einer Summe von Exponentialfunktionen und Potenzgesetze anpaßt werden. Mit einer Matrix  $\mathbf{T}$ , deren Elemente für diskrete Zeitpunkte  $t$  durch

$$T_{j,t} = \left(1 + \frac{t}{\tau_j n_j}\right)^{-n_j} \quad \text{oder} \quad e^{-t/\tau_j} \quad (4.55)$$

gegeben sind, und den zugehörigen Amplituden  $G_{ij}$  läßt sich  $\mathbf{V}$  darstellen:

$$\mathbf{V} = \mathbf{G T} \quad (4.56)$$

Damit ergibt sich aus Gl.(4.50):

$$\Delta \mathbf{A} = \mathbf{S G T} \quad \text{und} \quad \Delta \mathbf{AR} = \mathbf{S}^R \mathbf{G T} \quad (4.57)$$

Entsprechend lauten die Gln.(4.18,4.19) in der Matrixdarstellung:

$$\Delta \mathbf{A} = \mathbf{B}^A \mathbf{T} \quad \text{und} \quad \Delta \mathbf{AR} = \mathbf{B}^R \mathbf{T} \quad (4.58)$$

Aus diesen beiden Gleichungspaaren ist abzulesen, daß

$$\mathbf{B}^A = \mathbf{S G} \quad \text{und} \quad \mathbf{B}^R = \mathbf{S}^R \mathbf{G} \quad (4.59)$$

Die Vorgehensweise, zuerst eine SVD durchzuführen und anschließend den zeitlichen Verlauf der Basisspektren anzupassen, führt also formal zum gleichen Ziel, wie der direkte Weg einer Anpassung der gemessenen Zeitspuren. Die SVD stellt aber einen gewissen Filter dar, „spektrales Rauschen“ zu unterdrücken. Außerdem ist der numerische Aufwand geringer, da die Datenanalyse in zwei Schritte zerlegt ist.

### 4.2.5 Lösungsansatz II

Beim zweiten grundsätzlichen Ansatz zur Analyse von transienter Absorptionsänderung und transientem Lineardichroismus werden die relativen Beiträge der Intermediate als unbekannte Parameter eliminiert. Eine Möglichkeit wäre, die Matrix  $\tilde{\mathbf{C}}$  aus dem Gleichungspaar (4.26,4.27) zu eliminieren, was vorher allerdings den Aufwand der globalen Anpassung erfordert. Viel direkter ist es  $\Delta\mathbf{A}$  und  $\Delta\mathbf{AR}$  selbst zu betrachten und die relativen Konzentrationen  $\mathbf{n}$  aus dem Gleichungspaar (4.37,4.38) zu eliminieren. Dazu wird Gleichung (4.37) linksseitig mit  $(\Delta\mathbf{A})^{-1}$  multipliziert

$$\mathbf{I} = (\Delta\mathbf{A})^{-1} (\mathbf{A} - \mathbf{A}_{bR}) \mathbf{n} \quad (4.60)$$

und in Gleichung (4.38) auf der linken Seite eingesetzt:

$$\Delta\mathbf{AR} (\Delta\mathbf{A})^{-1} (\mathbf{A} - \mathbf{A}_{bR}) \mathbf{n} = (\mathbf{AD}_I - \mathbf{A}_{bR}\mathbf{D}_{bR}) \mathbf{n} \quad (4.61)$$

Dadurch fällt  $\mathbf{n}$  heraus, und es ergibt sich nach Umordnen der Terme:

$$\Delta\mathbf{AR} (\Delta\mathbf{A})^{-1} \mathbf{A} - \mathbf{AD}_I = \Delta\mathbf{AR} (\Delta\mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}_{bR} - \mathbf{A}_{bR}\mathbf{D}_{bR} \quad (4.62)$$

Ähnlich wie beim Lösungsansatz I, sind in dieser Matrixgleichung die Intermediate entkoppelt, d.h. hier sind die Spalten von  $\mathbf{A}$  untereinander nicht verknüpft. Die Matrixgleichung (4.62) geht also in eine Vektorgleichung über:

$$\left( \Delta\mathbf{AR} (\Delta\mathbf{A})^{-1} - r_i \mathbf{I} \right) (\mathbf{A})_i = \left( \Delta\mathbf{AR} (\Delta\mathbf{A})^{-1} - r_{bR} \mathbf{I} \right) (\mathbf{A}_{bR})_i \quad (4.63)$$

Im allgemeinen Fall, wenn die rechte Seite ungleich des Nullvektors ist, handelt es sich um ein unterbestimmtes nichtlineares Gleichungssystem. Für jedes vorgegebene  $r_i$  könnte dann ein Vektor  $(\mathbf{A})_i$  bestimmt werden. Von praktischem Nutzen ist die Gleichung (4.63), wenn ein bestimmter Wellenlängenbereich betrachtet wird, in dem eines der Intermediate  $m$  nicht absorbiert, d.h.  $(\mathbf{A})_m \equiv 0$ . Die Einschränkung des Wellenlängenbereiches muß dabei vor der Inversionsoperation (4.60) erfolgen. Aus Gleichung (4.63) ergibt sich dann formal eine Eigenwertgleichung, in der  $r_{bR}$  Eigenwert der Matrix  $\Delta\mathbf{AR} (\Delta\mathbf{A})^{-1}$  ist und  $(\mathbf{A}_{bR})_m \equiv \vec{A}_{bR}$  der zugehörige Eigenvektor:

$$\left( \Delta\mathbf{AR} (\Delta\mathbf{A})^{-1} - r_{bR} \mathbf{I} \right) \vec{A}_{bR} = \vec{0} \quad (4.64)$$

Diese Gleichung liefert damit auch eine Kontrolle, ob das Spektrum des Grundzustandes  $\vec{A}_{bR}$ , das im Gleichlicht bestimmt werden kann, mit den zeitaufgelösten Daten konsistent ist. Da die rechte Seite der Vektorgleichung (4.63) also für alle  $i$  der Nullvektor ist, ergibt sich automatisch, daß auch die Anisotropien  $r_i$  und die zugehörigen Spektren  $(\mathbf{A})_i \equiv \vec{A}_i$  (außer für das eine nicht absorbierende Intermediat  $m$ ) derselben Eigenwertgleichung genügen müssen:

$$\left( \Delta\mathbf{AR} (\Delta\mathbf{A})^{-1} - r_i \mathbf{I} \right) (\mathbf{A})_i = \vec{0} \quad (4.65)$$

Eine eindeutige Lösung ist damit aber noch nicht gewonnen, da die Skalierung der Eigenvektoren, d.h. der Intermediatsspektren nicht festgelegt ist. Die Skalierungsfreiheit läßt sich dadurch einschränken, daß die relativen Intermediatskonzentrationen  $\mathbf{n}$  einigen Nebenbedingungen (siehe Kap. 2.1) genügen müssen, was i.allg. noch keine Eindeutigkeit garantiert. Zur numerischen Berechnung ist es i.allg. zweckmäßig, zunächst eine SVD des kombinierten

Datenfeldes  $(\Delta \mathbf{A}, \Delta \mathbf{A} \mathbf{R})^T$  durchzuführen, und die Matrix  $\Delta \mathbf{A} \mathbf{R} (\Delta \mathbf{A}^{-1})$  in der Eigenwertgleichung durch das Matrizenprodukt  $\mathbf{S}^R \mathbf{S}^{-1}$  zu ersetzen, wobei nur die relevanten Basispektren zu berücksichtigen sind. Durch diese Art der Glättung ist die Anzahl der von null verschiedenen Eigenwerte gleich der Anzahl der relevanten Basispektren. Dadurch ist aber noch nicht garantiert, daß die so berechneten Eigenwerte und die zugehörigen Eigenvektoren physikalisch sinnvoll sind. Bei den meisten gängigen Algorithmen (z.B. die in *Mathematica* implementierte Funktion „Eigensystem“) sind komplexe Eigenwerte und –vektoren, die jedoch unphysikalisch sind, nicht ausgeschlossen. Treten solche komplexen Lösungen auf, dann stellt sich immer die Frage, welches die besten reellen Lösungen sind. Für den bR–Grundzustand können das experimentell bestimmte Spektrum  $\vec{A}_0$  und die zugehörige Anisotropie  $r_A$  gewissermaßen als Startwerte, die schon dicht an der optimalen Lösung liegen, für numerische Verfahren, wie beispielsweise die Methode der sogenannten inversen Iteration aus den *Numerical Recipes* [Pre92], benutzt werden. Eine weitere Möglichkeit reelle Lösungen zu finden, besteht in der Minimierung der linken Seite der Eigenwertgleichungen (4.64) bzw. (4.65), z.B. nach dem Simplexverfahren [Pre92], unter Berücksichtigung einer Normierungsbedingung für die Eigenvektoren. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß auch die optimalen reellen Lösungen ganz empfindlich von der Genauigkeit der verwendeten Meßdaten abhängen, da die erwarteten Eigenwerte in der Größenordnung nur um 5–10% verschieden sind. Ob eine numerisch gefundene Lösung physikalisch konsistent ist, läßt sich aber nicht durch ein pauschales Kriterium beurteilen.

Abgesehen von der Skalierungsunsicherheit der Eigenvektoren (die Intermediatspektren im eingeschränkten Wellenlängenbereich) lassen sich nun die Intermediatskonzentrationen  $\mathbf{n}$  direkt durch Inversion der Gln.(4.37,4.38) aus  $\Delta \mathbf{A}$  bzw.  $\Delta \mathbf{A} \mathbf{R}$  berechnen:

$$\mathbf{n} = (\mathbf{A} - \mathbf{A}_{bR})^{-1} \Delta \mathbf{A} \quad (4.66)$$

$$\mathbf{n} = (\mathbf{A} \mathbf{D}_I - \mathbf{A}_{bR} \mathbf{D}_{bR})^{-1} \Delta \mathbf{A} \mathbf{R} \quad (4.67)$$

Die vollständigen Intermediatspektren, d.h. die Absorptionswerte der Intermediate bei allen gemessenen Wellenlängen, ergeben sich durch erneute Umkehrung, analog zu Gl.(4.28):

$$\mathbf{A} = \Delta \mathbf{A} \mathbf{n}^{-1} + \mathbf{A}_{bR} \quad (4.68)$$

Ebenso lassen sich die Anisotropien der Intermediate als wellenlängenabhängige Größen darstellen (siehe Gl.(4.34))

$$(r_i)_\lambda = \left( \Delta \mathbf{A} \mathbf{R} (\mathbf{n}^{-1})_i + r_{bR} (\mathbf{A}_{bR})_i \right)_\lambda / ((\mathbf{A})_i)_\lambda \quad (4.69)$$

und die gewichteten Mittelwerte berechnen (siehe Gl.(4.35)):

$$\bar{r}_i = ((\mathbf{A})_i)^{-1} \left( \Delta \mathbf{A} \mathbf{R} (\mathbf{n}^{-1})_i + r_{bR} (\mathbf{A}_{bR})_i \right) \quad (4.70)$$

Der Vollständigkeit halber seien auch die entsprechenden Beziehungen für den Grundzustand, analog zu Gln.(4.44,4.45), angegeben, die jedoch nur in dem oben eingeschränkten Wellenlängenbereich Gültigkeit haben:

$$(r_{bR})_\lambda = - \left( \Delta \mathbf{A} \mathbf{R} (\mathbf{n}^{-1})_m \right)_\lambda / \left( \vec{A}_{bR} \right)_\lambda \quad (4.71)$$

$$\bar{r}_{bR} = - \left( \vec{A}_{bR} \right)^{-1} \Delta \mathbf{A} \mathbf{R} (\mathbf{n}^{-1})_m \quad (4.72)$$

Eine weiteres Kriterium für die Güte der Intermediatspektren und die zugehörigen Anisotropien ergibt sich aus der Beziehung

$$\mathbf{D}_I \mathbf{n} = \mathbf{A}^{-1} (\Delta \mathbf{A} \mathbf{R} + \mathbf{A}_{bR} \mathbf{D}_{bR} \mathbf{n}) \quad (4.73)$$

Der Ausdruck  $(\mathbf{D}_I \mathbf{n})$  kann nämlich auch als Zeitabhängigkeit der Intermediatsanisotropien betrachtet werden, wobei jedes Element  $r_i(t)$  mit der zugehörigen Intermediatskonzentration  $n_i(t)$  multipliziert ist. Die Intermediatsanisotropien als zeitabhängige Größen ergeben sich also einfach, indem jedes Matrixelement  $(it)$  der rechten Seite von Gl.(4.73) durch das entsprechenden Element  $n_{it} \equiv n_i(t)$  dividiert wird:

$$r_{it} = \left[ \mathbf{A}^{-1} (\Delta \mathbf{A} \mathbf{R} + \mathbf{A}_{bR} \mathbf{D}_{bR} \mathbf{n}) \right]_{it} / n_{it} \quad (4.74)$$

