
**OPTISCHE KASKADIERUNG ZWEIER RÄUMLICH
GETRENNTER PROBEN UNTER VERWENDUNG
FLUORESZIERENDER PHOTOSCHALTBARER MOLEKÜLE**

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

von

Andrea Albert
geboren in Tirschenreuth

1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Köhler
2. Gutachter: Prof. Dr. Anna Köhler

Tag der Einreichung: 01.12.2025
Tag des Kolloquiums: 11.05.2026

ZUSAMMENFASSUNG

Der Begriff Photochromie umfasst Phänomene, bei welchen eine Substanz durch Beleuchtung mit Licht bestimmter Wellenlängen eine reversible Änderung zwischen zwei Formen mit verschiedenen Absorptionsspektren und damit unterschiedlichen optischen Eigenschaften aufweist. Derartige photoschaltbare Moleküle sind bereits seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannt und auch heute noch Gegenstand verschiedenster Forschungsgebiete.

So sind photochrome Moleküle beispielsweise im Gebiet der höchstauflösenden Mikroskopie (engl. *super-resolution microscopy*) von großem Interesse. Durch das Schalten solcher Moleküle zwischen einem hellen und einem dunklen Zustand kann über verschiedene, oft stochastische Methoden, die optische Auflösungsgrenze deutlich gesenkt werden. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet photochromer Substanzen liegt in der molekularen Elektronik. Derartige Moleküle können beispielsweise als optischer Speicher, Schalter oder Transistor fungieren und geraten auch immer mehr in den Fokus für die Realisierung logischer Verknüpfungen.

Neben der Nachbildung einzelner Funktionen durch photochrome Moleküle ist zudem eine optische Verknüpfung verschiedener Materialien von Bedeutung. Eine solche optische Kaskade würde die Weiterverwendung eines optischen Signals, beispielsweise ausgehend von photochromen Molekülen, für andere Zwecke ermöglichen. Im Hinblick darauf liegt das Ziel dieser Arbeit darin, eine optische Kaskade zweier räumlich deutlich getrennter Proben im dünnen Film zu realisieren. Dabei soll die erste Komponente aus einem Ensemble photoschaltbarer Moleküle und die zweite aus einem Farbstoff im Ensemble bestehen. Ziel ist es, eine modulierte Fluoreszenz des Photoschalter-Ensembles zur Anregung der Moleküle im Farbstoff-Ensemble zu nutzen und eine ebenso modulierte Fluoreszenz des Farbstoff-Ensembles zu detektieren.

Hierzu wird zunächst der theoretische Hintergrund zu photoschaltbaren Molekülen erarbeitet. Dabei wird der Fokus stark auf Diarylethene gelegt, welche eine Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktion durch Beleuchtung mit Licht im ultravio-

letten bzw. sichtbarem Spektralbereich zeigen. Diarylethene existieren in zwei weit verbreiteten, verschiedenen Varianten – so werden zum einen molekulare Systeme aus kovalent gebundenen Diarylethen- und fluoreszierenden Farbstoffeinheiten und zum anderen Diarylethene mit Eigenfluoreszenz erforscht. Besonders thematisiert wird auch das Fluoreszenzverhalten molekularer Diarylethen-Farbstoff-Systeme im Ensemble, welches bei geeigneter Beleuchtung mit Licht im ultravioletten bzw. sichtbaren Spektralbereich eine Fluoreszenzmodulation liefert. Diese Modulation kann wiederum über den sogenannten Kontrast quantifiziert werden.

Einen großen Teil der Arbeit nimmt die Charakterisierung zweier fluoreszierender Diarylethene ein. Diese dient dazu, einen für die geplante optische Kaskade geeigneten Photoschalter auszuwählen. Die Charakterisierung umfasst dabei zunächst die Absorptions- und Emissionsspektren beider Diarylethene in Lösung sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten der geschlossenen und offenen Konformationen. Zudem werden Modulationsmessungen an den beiden Diarylethenen im Ensemble in dünnen Filmen durchgeführt, um deren Fluoreszenzverhalten bei sequentieller Beleuchtung im sichtbaren bzw. ultravioletten Spektralbereich zu analysieren. Diese ergeben, dass die Photoschalter in den Ringschlussexperimenten eine Fluoreszenzmodulation mit einem sehr hohen Kontrast von über 80 % erzeugen können. Die Ringöffnungsexperimente dagegen zeigen für geeignete Anregungsintensitäten der sichtbaren bzw. ultravioletten Beleuchtung eine effektive Entvölkerung des fluoreszierenden Zustands (entspricht der geschlossenen Konformation) der Photoschalter und die Ausbildung einer deutlichen Fluoreszenzspitze. Zur Interpretation der Ergebnisse wird ein umfassendes kinetisches Modell entwickelt. Dieses beinhaltet dabei sowohl einen Anteil nicht-photoaktiver Photoschalter im Ensemble als auch die Sättigung des Absorptionsquerschnitts bei hohen Anregungsintensitäten.

Für die Realisierung der geplanten optische Kaskade wird daraufhin ein (zum ausgewählten Photoschalter) passender Farbstoff ermittelt. Die Demonstration der optischen Kaskade und die darauffolgende quantitative Betrachtung zeigen, dass auch die Fluoreszenzmodulation des Farbstoff-Ensembles einen Kontrast von etwa 80 % erreichen kann. Durch die Durchführung eines Kontrollexperiments wird abschließend noch das Vorliegen einer optischen Kaskade bestätigt.

ABSTRACT

The term photochromism covers phenomena in which a substance undergoes a reversible change between two forms with different absorption spectra and therefore different optical properties when illuminated with light of certain wavelengths. Such photoswitchable molecules are known since the end of the 19th century and are still used in various fields of research.

Photochromic molecules are for example of great interest in the field of super-resolution microscopy. By switching such molecules between a bright and a dark state, the optical resolution limit can be significantly reduced using various, often stochastic methods. Further applications of photochromic materials are in the field of molecular electronics. Such molecules can, for example, act as optical memories, switches or transistors and are also more and more important for realizing logic operations.

In addition to the reproduction of individual functions by photochromic molecules, an optical concatenation of different materials is equally important. Such an optical cascade would enable the further use of an optical signal, that stems for example from photochromic molecules, for other purposes. Therefore, the aim of this work is to realize an optical cascade of two spatially separated samples in thin films. The first component shall consist of an ensemble of photoswitchable molecules and the second one of an ensemble of dye molecules. The aim is to use a modulated fluorescence signal of the photoswitch ensemble as excitation for the dye molecules and to detect an equally modulated fluorescence of the dye molecules.

Therefore, the theoretical background of photoswitchable molecules is first discussed. The focus lies on diarylethenes, which exhibit a ring-closing or ring-opening reaction when illuminated with light in the ultraviolet or visible spectral range. Diarylethenes exist in two commonly used, different variations – on the one hand, molecular systems consisting of covalently bound diarylethene and fluorescent dye units and, on the other hand, diarylethenes with intrinsic fluorescence. Of particular interest is the fluorescence behavior of molecular diarylethene dye systems in ensem-

ble. When suitably illuminated with light in the ultraviolet or visible spectral range, a distinct fluorescence modulation can be generated. This modulation can then be quantified via the so-called contrast.

A large part of the work comprises the characterization of two fluorescent diarylethenes. This is necessary to select a suitable photoswitch for the planned optical cascade. The characterization includes the absorption and emission spectra of both diarylethenes in solution as well as the fluorescence quantum yields of the closed and open conformations. In addition, modulation measurements on the two diarylethenes in ensemble in thin films are carried out in order to analyze their fluorescence behavior under sequential illumination in the visible and ultraviolet spectral range. The measurements of the ring-closing experiments show that the photoswitches can generate a fluorescence modulation with a very high contrast of over 80 %. Meanwhile, the ring-opening experiments show an effective depopulation of the fluorescent state (corresponding to the closed conformation) of the photoswitches and the formation of a distinct fluorescence peak for suitable excitation intensities of visible and ultraviolet illumination. A comprehensive kinetic model is developed to interpret the results. This model includes the presence of non-photoactive photoswitches in the ensemble as well as the saturation of the absorption cross section for high excitation intensities.

Subsequently, a suitable dye (regarding the selected photoswitch) for the realization of the planned optical cascade is determined. The demonstration of the optical cascade and the following quantitative observation show that the fluorescence modulation of the dye ensemble can also achieve a contrast of about 80 %. Finally, a control experiment is carried out to confirm the presence of the optical cascade.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einführung	1
2	Photoschaltbare Moleküle	5
2.1	Das Phänomen der Photochromie	5
2.2	Verschiedene Arten photoschaltbarer Moleküle	6
2.2.1	Photoschalter mit Cis-Trans-Isomerisierung	7
2.2.2	Photoschalter mit Ringschluss-/Ringöffnungsreaktion	8
2.3	Diarylethene	10
2.3.1	Zugrundeliegender Reaktionsmechanismus	10
2.3.2	Molekulare Systeme mit fluoreszierenden Farbstoffen	13
2.3.3	Diarylethene mit Eigenfluoreszenz	17
2.3.4	Fluoreszenzverhalten im Ensemble	19
3	Das Konzept der optischen Kaskadierung	25
3.1	Beispiele optischer Kaskaden	25
3.1.1	Intramolekulare Energietransfer-Systeme	25
3.1.2	Intermolekulare Kaskaden	27
3.2	Geplante Umsetzung einer optischen Kaskade	28
3.2.1	Skizzierung der geplanten Kaskade	29
3.2.2	An- und Herausforderungen	30
4	Experimenteller Aufbau und Probenpräparation	33
4.1	Aufbau für Experimente an fluoreszierenden Diarylethenen	33
4.2	Umbau für Kaskadierungsexperimente	36
4.3	Probenpräparation	38
4.3.1	Herstellung von Lösungen	38
4.3.2	Filmherstellung	39
5	Charakterisierung zweier fluoreszierender Dithienylethene	41
5.1	Chemische Struktur der Photoschalter	41

5.2	Spektrale Eigenschaften in Lösung	42
5.3	Modulationsmessungen im dünnen Film	45
5.3.1	Ringschluss-Experimente im Ensemble	45
5.3.2	Ringöffnungs-Experimente im Ensemble	50
5.4	Entwicklung eines kinetischen Modells	53
5.4.1	Ein simples Modell als Ausgangspunkt	54
5.4.2	Modifikationen und Erweiterung des Modells	56
5.4.3	Modellierung des Kontrastes	60
5.4.4	Analyse der Fluoreszenzspitzen	64
5.5	Eignung für die optische Kaskadierung	67
6	Optische Kaskadierung zweier räumlich getrennter Proben	71
6.1	Auswahl eines geeigneten Farbstoffs	71
6.2	Kaskadierungsexperimente an dünnen Filmen	73
6.2.1	Demonstration	73
6.2.2	Quantitative Betrachtung	75
6.3	Kontrollexperiment zur Bestätigung der optischen Kaskadierung	77
6.4	Bedeutung und Einordnung der Ergebnisse	78
7	Fazit und Ausblick	81
	Literaturverzeichnis	87

EINFÜHRUNG

Photochrome Substanzen sind Materialien, welche bei Beleuchtung mit Licht bestimmter Wellenlänge eine reversible Änderung zwischen zwei Formen mit verschiedenen Absorptionsspektren und damit unterschiedlichen optischen Eigenschaften aufweisen. [1, 2]

Derartige Materialien sind schon lange Zeit bekannt. So berichtete bereits im Jahr 1867 Fritzsche davon, dass die orange Färbung einer Tetracen-Lösung im Tageslicht ausbleicht, wohingegen sich im Dunklen ihre Färbung regeneriert [3, 4]. Nur wenig später, im Jahre 1876, bemerkte ter Meer eine Farbänderung des Kaliumsalzes von Dinitroethan bei Tageslicht im Vergleich zum Dunklen [4, 5].

Seit diesen Anfängen wurden aufgrund des hohen Interesses an derartigen photoschaltbaren Materialien, welche durch äußere Lichteinwirkung verschiedene Formen mit unterschiedlichen Eigenschaften annehmen können, zahlreiche photochrome Substanzen und Anwendungsmöglichkeiten erforscht.

Während einige Ideen bereits Einzug in den Alltag hielten, wie beispielsweise photochrome Brillengläser, welche sich im starken Sonnenlicht verdunkeln und bei schwacher Beleuchtung wieder farblos werden [1], sind photoschaltbare Materialien noch immer Gegenstand der aktuellen Forschung verschiedenster Anwendungsgebiete. Dies reicht von der Entwicklung von wiederbedruckbarem Papier [6], über Sicherheitsfragen [7, 8, 9] bis hin zu molekularen Mechaniken [10, 11, 12] und Maschinen [13], um nur einige Beispiele zu nennen.

Von besonderer Bedeutung sind photochrome Moleküle auch im Gebiet der höchstauflösenden Mikroskopie (engl. *super-resolution microscopy*). Unter den verschiedenen Möglichkeiten, die optische Auflösungsgrenze zu senken, gibt es zunächst Techniken, welche auf die Reduzierung der Breite der Punktspreizfunktion (engl. *point spread function*, PSF) setzen [14], wie etwa die STED-Mikroskopie (engl. *stimulated emission depletion*) [15]. So kann die Breite der PSF effizient verkleinert und damit die Auflösung erhöht werden, indem die Anregung der Fluorophore am Rande des

Anregungsfokus mit einem zweiten, donutförmigen Strahl durch stimulierte Emission abgeräumt wird und somit nur noch die Fluorophore im Zentrum des Donuts fluoreszieren und zur Bildgebung beitragen. [14, 15] Eine andere Variante der höchstauflösenden Mikroskopie liegt darin, einzelne fluoreszierende Emitter präzise zu lokalisieren und davon ausgehend die untersuchte Struktur zu rekonstruieren. Hierzu ist es notwendig, dass die einzelnen Emitter zeitlich versetzt anstatt gleichzeitig fluoreszieren. [14] Beispiele hierfür sind etwa die PALM- (engl. *photoactivated localization microscopy*) [16] oder STORM-Methode (engl. *stochastic optical reconstruction microscopy*) [17]. Aufgrund der Tatsache, dass photochrome Moleküle durch Beleuchtung mit Licht bestimmter Wellenlängen zielgerichtet zwischen zwei verschiedenen Formen mit verschiedenen optischen Eigenschaften, insbesondere einem hellen und einem dunklen Zustand, geschaltet werden können, eignen sich solche photoschaltbare Moleküle hervorragend für derartige Anwendungen in der höchstauflösenden Mikroskopie, wie zahlreiche Beispiele zeigen [18, 19, 20, 21, 22, 23].

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet photochromer Moleküle liegt in der molekularen Elektronik. So können derartige Moleküle für einfache optische Schalter [24, 25] oder Speicher [24, 25, 26, 27] genutzt werden, sie sind aber beispielsweise auch im Gebiet der Transistoren von Interesse [28, 29, 30, 31]. Da sich die optischen Eigenschaften der verschiedenen Formen eines photochromen Moleküls deutlich voneinander unterscheiden, sind solche Moleküle auch hochinteressant für den Bereich der molekularen Logik und finden daher zunehmend Anwendung in logischen Verknüpfungen. Hier existieren sowohl rein optische logische Systeme [32, 33, 34, 35, 36], als auch Systeme, welche neben Licht auch andere Eingangssignale, wie beispielsweise Wärme [37] oder die Zugabe verschiedener Ionen bzw. Säuren nutzen [33, 38, 39, 40].

Darauf aufbauend, dass einzelne elektronische Funktionen mit Hilfe photochromer Moleküle nachgebildet werden können, liegt ein nächster, wichtiger Schritt in der optischen Verknüpfung verschiedener Materialien. Eine solche Kaskade würde ermöglichen, dass das optische Signal photochromer Moleküle für andere Zwecke weiterverwendet werden kann und eine Kommunikation mit Lichtgeschwindigkeit darstellen. Im Hinblick darauf liegt das Ziel dieser Arbeit darin, eine rein optische Kaskade zweier räumlich deutlich getrennter Proben zu realisieren, wobei die erste

Komponente dieser Kaskade aus einem Ensemble photochromer Moleküle bestehen soll.

Hierzu wird in Kapitel 2 zunächst der theoretische Hintergrund zu photochromen Molekülen erarbeitet. Nach einer kurzen Vorstellung des Phänomens der Photochromie sowie verschiedener Beispiele photoschaltbarer Moleküle wird der Fokus auf Diarylethene gelegt, welche eine Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktion durch Beleuchtung mit Licht im ultravioletten bzw. sichtbarem Spektralbereich zeigen. Dabei wird sowohl der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus als auch zwei verbreitete Varianten von Diarylethenen (molekulare Systeme aus kovalent gebundenen Diarylethen- und fluoreszierenden Farbstoffeinheiten sowie Diarylethene mit Eigenfluoreszenz) vorgestellt. Abschließend wird das Fluoreszenzverhalten von molekularen Diarylethen-Farbstoff-Systemen im Ensemble bei sequentieller Beleuchtung mit sichtbarem und ultraviolettem Licht thematisiert.

Anschließend wird in Kapitel 3 das Konzept optischer Kaskaden erläutert. Dabei werden zunächst einige Beispiele aus der Literatur vorgestellt. Daraufhin wird die optische Kaskade, wie sie im Rahmen dieser Arbeit geplant ist, skizziert und auf die verschiedenen An- und Herausforderungen eingegangen, welche im Zuge der Realisierung aufkommen können.

In Kapitel 4 wird daraufhin der verwendete experimentelle Aufbau sowie die Probenpräparation vorgestellt. Dies umfasst zunächst den optischen Aufbau, mit welchem fluoreszierende Diarylethene auf ihr Fluoreszenzverhalten im Ensemble hin untersucht werden können. Im Anschluss daran wird vorgestellt, wie dieser Aufbau mit wenigen Handgriffen für die geplanten optischen Kaskadierungsexperimente umgebaut werden kann. Schließlich wird noch Probenpräparation der verschiedenen verwendeten Lösungen und Filme erläutert.

Im Anschluss folgt in Kapitel 5 eine intensive Charakterisierung zweier fluoreszierender Diarylethene. So werden nach einer kurzen Vorstellung der chemischen Strukturen zunächst die Absorptions- und Emissionsspektren beider Diarylethene in Lösung sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten der geschlossenen und offenen Formen betrachtet. Anschließend werden Modulationsmessungen an den beiden Diarylethenen im Ensemble in dünnen Filmen durchgeführt, um deren Fluoreszenzverhalten bei sequentieller Beleuchtung im sichtbaren bzw. ultravioletten Spektralbereich zu analysieren. Zur Interpretation der Ergebnisse wird anschließend ein kinetisches

Modell entwickelt. Diese umfassende Charakterisierung der beiden Diarylethene dient schließlich dazu, den Photoschalter mit der besten Eignung für die geplante optische Kaskade auszuwählen.

In Kapitel 6 wird anschließend die geplante optische Kaskade zweier räumlich getrennter, dünner Filme realisiert. Hierzu wird zunächst ein Farbstoff ausgewählt, welcher aufgrund seiner (spektralen) Eigenschaften zum bereits ausgewählten Photoschalter passt. Daraufhin wird die geplante optische Kaskade demonstriert und die detektierte Fluoreszenz des Farbstoff-Ensembles quantitativ betrachtet. Durch ein Kontrollexperiment soll das Vorliegen einer optischen Kaskade bestätigt werden, bevor die Ergebnisse der Kaskadierungsexperimente hinsichtlich ihrer Bedeutung – auch im Vergleich zu den bereits vorgestellten optischen Kaskaden aus der Literatur – kurz diskutiert und eingeordnet werden.

Zum Abschluss dieser Arbeit folgt in Kapitel 7 eine kurze Zusammenfassung sowie ein knapper Ausblick, inwiefern Weiterentwicklungen der demonstrierten optischen Kaskade möglich sind.

PHOTOSCHALTBARE MOLEKÜLE

Da in der geplanten optische Kaskade photoschaltbare Moleküle verwendet werden sollen, wird zunächst der theoretische Hintergrund zu photoschaltbaren Molekülen umfassend erläutert. Nach einem kurzen Einblick in das Phänomen der Photochromie in Abschnitt 2.1 beinhaltet dies auch die Vorstellung verschiedener Arten an photoschaltbaren Molekülen in Abschnitt 2.2. Im Anschluss daran wird in Abschnitt 2.3 der Fokus auf Diarylethene gelegt und deren Schaltmechanismus, zwei verschiedene gebräuchliche Varianten sowie das Fluoreszenzverhalten im Ensemble erläutert.

2.1 DAS PHÄNOMEN DER PHOTOCHROMIE

Unter dem Begriff Photochromie versteht man ein Phänomen, bei welchem eine Substanz eine photoinduzierte, reversible Änderung zwischen zwei verschiedenen Formen durchläuft, welche unterschiedliche Absorptionsspektren aufweisen und damit auch in unterschiedlichen Farben erscheinen [1, 2, 4]. Dies ist in Abbildung 2.1 beispielhaft skizziert. Dabei kann die Form A (durchgezogene Linie in Abbildung 2.1) durch Beleuchtung mit Licht der Frequenz ν (meist im ultravioletten Spektralbereich) in die Form B (gestrichelte Linie) überführt werden. Die Rückreaktion kann dabei photochemisch durch Beleuchtung mit einer anderen Frequenz ν' (dies wird auch Typ P Photochromismus genannt) oder auch thermisch initiiert werden (Typ T Photochromismus). [2, 4]

Dieser in Abbildung 2.1 gezeigte Fall einer nahezu farblos erscheinenden Form A, welche durch Beleuchtung mit Licht geeigneter Wellenlänge in eine farbige Form B überführt wird, ist innerhalb der organischen photochromen Moleküle am weitesten verbreitet und wird auch als positiver Photochromismus bezeichnet. Liegt der

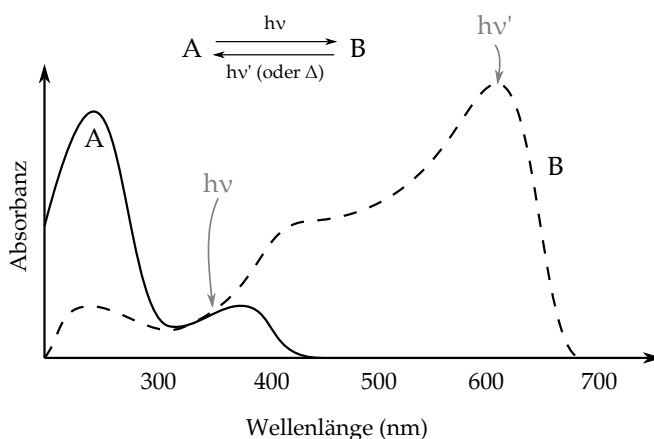


Abbildung 2.1. Absorptionsspektren der zwei Formen A und B eines beispielhaften einmolekularen photochromen Systems. Die Form A (durchgezogene Linie), welche normalerweise im ultravioletten Spektralbereich absorbiert und damit farblos bzw. leicht gelblich erscheint, kann nach Absorption von Licht der Frequenz ν in die Form B überführt werden, welche normalerweise bei längeren Wellenlängen absorbiert (gestrichelte Linie) und damit eine deutliche Färbung aufweist. Die Rückreaktion kann entweder durch Beleuchtung mit Licht der Frequenz ν' oder thermisch (Δ) initiiert werden. Erstellt nach [2, 4].

gegenteilige Fall vor, spricht man auch von negativem bzw. inversem Photochromismus. [4]

Photochrome Reaktionen sind an sich zerstörungsfreie Prozesse, allerdings sind Nebenreaktionen möglich. Der daraus entstehende zeitliche Verlust an Leistung durch Degradierung des photochromen Materials wird als Ermüdung (engl. *fatigue*) bezeichnet, wobei die häufigste Ursache hierfür Oxidation ist. [4, 41]

Von der Photochromie abzugrenzen sind Prozesse, bei denen die Farbänderung der Substanz nicht durch Licht, sondern andere Stimuli begründet ist, wie beispielsweise Wärme (Thermochromie), elektrischen Strom (Elektrochromie) oder die Polarität des Lösungsmittels (Solvatochromie) [1, 2].

2.2 VERSCHIEDENE ARTEN PHOTOSCHALTBARER MOLEKÜLE

Diese eben beschriebene Möglichkeit, durch Beleuchtung mit Licht verschiedener Wellenlängen zwischen zwei Strukturen einer Substanz zu wechseln, wird als Photo-

schalten bezeichnet [2]. Da viele verschiedene Varianten photoschaltbarer Moleküle existieren, werden im Folgenden beispielhaft einige Photoschalter mit verschiedenen Reaktionsmechanismen vorgestellt.

2.2.1 Photoschalter mit Cis-Trans-Isomerisierung

Ein wichtiger photochromer Reaktionsmechanismus liegt in der cis-trans-Photoisomerisierung, welcher lange bekannt und erforscht ist [42, 43] und beispielsweise bei Azobenzol oder Stilben (1,2-Diphenylethen) beobachtet werden kann.

So führt die Anregung von trans-Azobenzol (Abbildung 2.2 a) links), welches hell gelblich erscheint, mit Licht im ultravioletten Spektralbereich ($h\nu_1$) zur Bildung der orange erscheinenden cis-Form (Abbildung 2.2 a) rechts). Die cis-Form ist thermisch instabil, sodass die cis-trans-Rückreaktion sowohl durch Beleuchtung mit Licht einer anderen Frequenz ($h\nu_2$) als auch thermisch (Δ) initiiert werden kann. [2, 4, 25, 44]

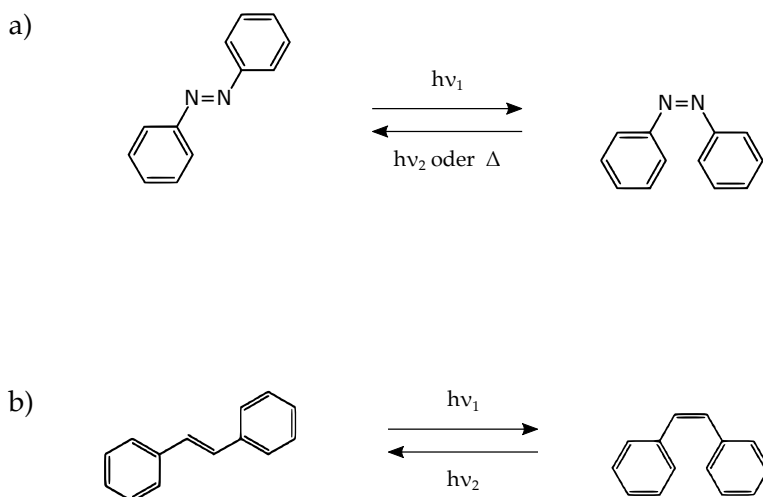


Abbildung 2.2. a) zeigt die Photoisomerisierung von Azobenzol. Die trans-Form (links) kann durch Beleuchtung mit Licht der Frequenz ν_1 in die cis-Form (rechts) überführt werden. Die cis-trans-Rückreaktion kann entweder durch Beleuchtung mit Licht der Frequenz ν_2 (mit $h\nu_2 < h\nu_1$) sowie thermisch (Δ) initiiert werden. Erstellt nach [4]. b) zeigt die Photoisomerisierung von Stilben. Die trans-Form (links) kann durch Beleuchtung mit Licht der Frequenz ν_1 in die cis-Form (rechts) überführt werden, die cis-trans-Rückreaktion findet durch Beleuchtung mit Licht der Frequenz ν_2 statt. Erstellt nach [2].

Ebenso führt die Anregung von trans-Stilben (Abbildung 2.2 b) links) mit Licht im ultraviolettem Spektralbereich ($h\nu_1$) zur Bildung von cis-Stilben (Abbildung 2.2 b) rechts), die cis-trans-Rückreaktion wird durch Beleuchtung mit einer anderen Wellenlänge ($h\nu_2$) initiiert [2, 45]. Die thermische Relaxation von cis-Stilben zu trans-Stilben bei Raumtemperatur ist dabei vernachlässigbar [46].

2.2.2 Photoschalter mit Ringschluss-/Ringöffnungsreaktion

Ein weiterer bedeutender photochromer Reaktionsmechanismus ist die lichtinduzierte Ringschluss- beziehungsweise Ringöffnungsreaktion. Diese kann bei einer Vielzahl an Systemen beobachtet werden; eine Auswahl davon ist in Abbildung 2.3 gezeigt.

So können Spiropyrane (siehe Abbildung 2.3 a)) sowie Spirooxazine (siehe Abbildung 2.3 b)) von ihrer farblos erscheinenden geschlossenen Form (jeweils links gezeigt) durch Beleuchtung mit Licht der Frequenz ν_1 in ihre jeweilige farbig erscheinende offene Form (rechts) überführt werden. Die entsprechende Ringschlussreaktion, welche die offenen Formen zurück in ihre geschlossenen Formen umwandelt, kann neben Beleuchtung mit Licht der Frequenz ν_2 (es gilt dabei $h\nu_2 < h\nu_1$) auch thermisch (Δ) induziert werden. [1, 4, 47]

Im Gegensatz hierzu führt bei Fulgiden und Fulgimiden (vergleiche Abbildung 2.3 c)) die Beleuchtung der farblos (bis leicht gelblich) erscheinenden offenen Form (links) mit Licht der Frequenz ν_1 (typischerweise im ultravioletten Spektralbereich) zur Bildung der farbig (gelb bis grün) erscheinenden geschlossenen Form (rechts). Dieser photochemisch induzierte Zustand ist thermisch stabil, weshalb die entgegengesetzte Ringöffnungsreaktion durch Beleuchtung mit Licht der Frequenz ν_2 ($h\nu_2 < h\nu_1$, ultravioletter bis sichtbarer Spektralbereich) induziert werden kann. [1, 2, 4, 47]

Auch bei Stilben, welches bereits im Rahmen der cis-trans-Photoisomerisierung (vergleiche Abbildung 2.2 b)) vorgestellt wurde, kann eine Ringschlussreaktion beobachtet werden. So kann cis-Stilben (siehe Abbildung 2.3 d) links) durch Beleuchtung mit Licht geeigneter Wellenlänge zu Dihydrophenanthren (Abbildung 2.3 d) Mitte) umgewandelt werden, die zugehörige Ringöffnungsreaktion ist thermisch initiiert (Δ). Zusätzlich kann Dihydrophenanthren schnell und irreversibel zu Phenanthren

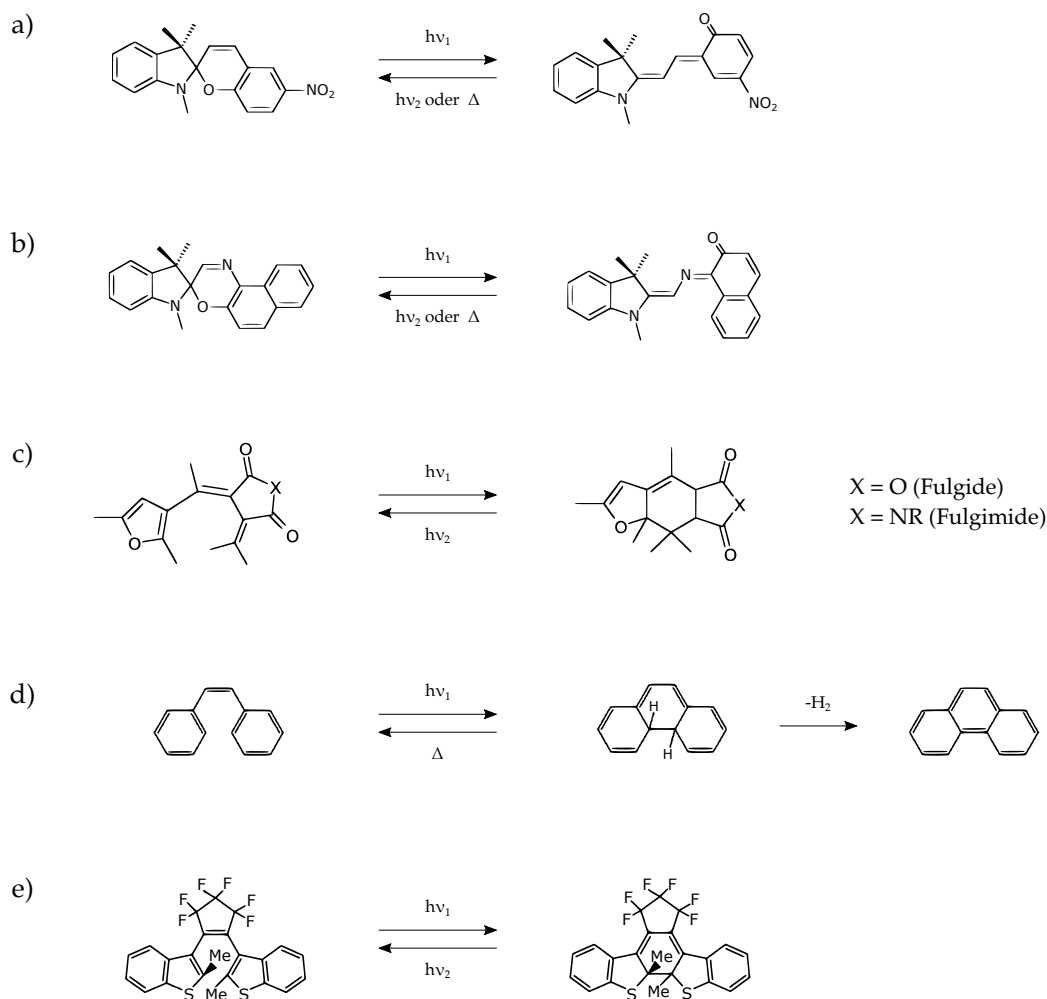


Abbildung 2.3. Beispielhafte photochrome Ringöffnungs- beziehungsweise Ringschlussreaktionen an a) Spiropyranen, b) Spirooxazinen, c) Fulgiden beziehungsweise Fulgimiden, d) Stilben und e) Diarylethenen. Die Reaktionen können dabei durch Beleuchtung mit Licht verschiedener Frequenzen (es gilt $h\nu_2 < h\nu_1$) oder thermisch (Δ) initiiert werden. a), b), c) und e) erstellt nach [4], d) erstellt nach [24].

(siehe Abbildung 2.3 d) rechts) oxidiert werden, weshalb Stilben ungeeignet für photochrome Anwendungen ist. [2, 24, 45]

In Abbildung 2.3 e) ist die photochrome Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion eines typischen Diarylethens gezeigt. So kann die offene Konformation (links), welche im Allgemeinen nur eine Absorption im ultravioletten Spektralbereich aufweist, durch Beleuchtung mit Licht der Frequenz ν_1 (typischerweise im ultravioletten Spektralbereich) in die thermisch stabile, geschlossene Form (rechts) überführt werden, welche auch eine Absorption im sichtbaren Spektralbereich aufweist. Die

entgegengesetzte Ringöffnungsreaktion wird durch Beleuchtung mit Licht geringerer Frequenz ν_2 (normalerweise im sichtbaren Spektralbereich) initiiert. [47, 48, 49]

2.3 DIARYLETHENE

Photochrome Moleküle der Diarylethen-Familie, beispielsweise der Photoschalter aus Abbildung 2.3 e), sind Derivate von Stilben, welches in Abbildung 2.2 b) und Abbildung 2.3 d) gezeigt ist. Die thermische Stabilität der offenen und geschlossenen Diarylethen-Formen im Vergleich zu Stilben und damit eine Nutzbarkeit als Photoschalter wird dabei häufig durch das Ersetzen der Phenylringe von Stilben durch beispielsweise Thiophen- oder Furanringe sowie das Austauschen der Ethen-Bindung durch etwa eine Perfluorocyclopenten- oder eine Maleinsäureanhydrid-Gruppe erreicht [1, 25].

So ist bei ausgereiften Derivaten die thermische Stabilität der beiden Formen derart ausgeprägt, dass ihre Halbwertszeit bei Raumtemperatur bis zu 470 000 Jahre beträgt [44]. Zudem finden die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen auf einer Pikosekunden-Zeitskala statt [25] und können teils mehr als 10^5 mal wiederholt werden [44]. Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaften und dem daraus resultierenden Interesse an der Familie der Diarylethene sollen diese Gruppe an Photoschaltern im Folgenden noch genauer vorgestellt werden.

2.3.1 Zugrundeliegender Reaktionsmechanismus

Zunächst sollen die Reaktionsmechanismen, welche der lichtinduzierten Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion der Diarylethene zugrunde liegen, kurz erläutert werden. Diese können anhand von Abbildung 2.4, welche die extrem vereinfachte Energielandschaft des elektronischen Grundzustandes und angeregten Zustandes eines Diarylethens zeigt, veranschaulicht werden.

Wie in [25, 51] beschrieben, weist die Energieoberfläche des elektronischen Grundzustandes S_0 zwei ausgeprägte Minima auf, wobei eines dem geschlossenen Isomer

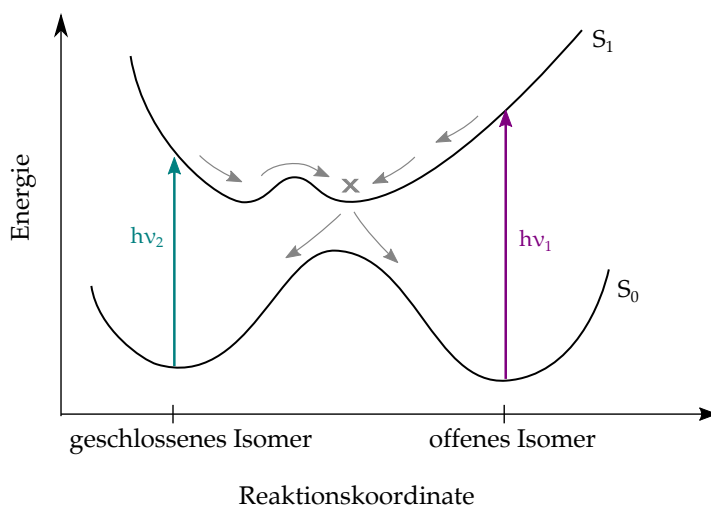


Abbildung 2.4. Stark vereinfachte zweidimensionale Energieoberflächen des elektronischen Grundzustands S_0 und des angeregten Zustands S_1 eines Diarylethens. Als Reaktionskoordinate ist dabei der Abstand der beiden reagierenden Kohlenstoffatome zu verstehen. Die grauen Pfeile symbolisieren die Reaktionspfade der Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion und das graue Kreuz einen Kreuzungspunkt der beiden Energieoberflächen (engl. *conical intersection*). Die Anregung des geschlossenen Isomers erfolgt durch Licht der Frequenz ν_2 , die des offenen Isomers durch Licht der Frequenz ν_1 . Erstellt nach [25, 50].

und das andere dem offenen Isomer entspricht (vergleiche hierzu nochmals die chemische Struktur eines beispielhaften Diarylethens in Abbildung 2.3 e)). So kann das geschlossene Isomer im Grundzustand durch Absorption von Licht der Frequenz ν_2 (sichtbarer Spektralbereich, türkisarber Pfeil in Abbildung 2.4) in den angeregten Zustand S_1 gehoben werden. Von dort aus kann das System innerhalb kurzer Zeit (100 – 200 fs) bis zum Erreichen einer Potentialbarriere relaxieren. [25, 51] Diese Potentialbarriere kann – je nach Temperatur – thermisch oder durch einen Tunnelprozess überwunden werden, wobei die Höhe der Barriere für ein Beispielsystem zu $\Delta E = 120$ meV bestimmt wurde [52]. Nach Überwinden dieser Potentialbarriere wird ein Kreuzungspunkt der Energieoberflächen erreicht (engl. *conical intersection*), welcher durch das graue Kreuz in Abbildung 2.4 symbolisiert ist und die Möglichkeit bietet, sowohl in das Minimum des offenen Isomers als auch in das Minimum des geschlossenen Isomers im Grundzustand zurückzukehren. [25, 51]

Die Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion ist aufgrund der vorliegenden Potentialbarriere abhängig von der Temperatur und der Anregungswellenlänge, weshalb dieser Prozess in der Literatur intensiv erforscht ist [50, 51, 52, 53, 54, 55, 56].

Das offene Isomer im elektronischen Grundzustand S_0 kann durch ultraviolettes Licht der Frequenz ν_1 (violetter Pfeil in Abbildung 2.4) in den angeregten Zustand S_1 gehoben werden. Dort wird nach einer schnellen Relaxation der Kreuzungspunkt der Energieoberflächen (*conical intersection*, graues Kreuz) erreicht, von welchem aus die Rückkehr in den Grundzustand in das Minimum des geschlossenen (oder des offenen Isomers) möglich ist. [25]

Wie Abbildung 2.5 zeigt, kann das offene Isomer sowohl in einer parallelen als auch in einer antiparallelen Form vorliegen. Dabei ist jedoch nur die antiparallele Form photoaktiv und ermöglicht nach Beleuchtung mit Licht im ultravioletten Spektralbereich ein Überführen in das geschlossene Isomer (Abbildung 2.5 unten); von der parallelen Form des offenen Isomers ausgehend ist keine Ringschlussreaktion möglich. [25, 47, 49, 57, 58]

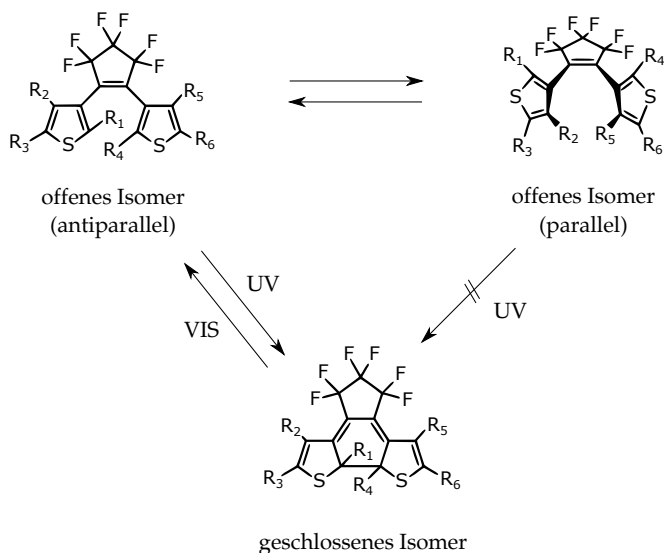


Abbildung 2.5. Das offene Isomer eines Diarylethen-Photoschalters (oben) kann in einer antiparallelen (links) und einer parallelen Form (rechts) vorliegen. Die photoinduzierte Ringschlussreaktion zum geschlossenen Isomer (unten) ist dabei nur von der antiparallelen Form aus möglich. Erstellt nach [25, 58].

2.3.2 Molekulare Systeme mit fluoreszierenden Farbstoffen

Die in Diarylethenen häufig verwendete Perfluorocyclopenten-Gruppe bedingt, dass die meisten Derivate sowohl in der offenen als auch der geschlossenen Form nicht oder nur sehr schwach fluoreszieren [25]. Ein mögliches und verbreitetes Konzept, um dennoch fluoreszierende photoschaltbare Moleküle basierend auf Diarylethen-Derivaten entwickeln zu können, liegt darin, einen fluoreszierenden Farbstoff kovalent an einen Diarylethen-Photoschalter zu binden. Beispiele für derartige molekulare Systeme sind in Abbildung 2.6 gezeigt. So stellt Abbildung 2.6 a) ein Molekül dar, welches aus einer Diarylethen-Photoschalteinheit (genauer ein Dithienylcyclopenten) und zwei kovalent daran gebundenen Perylenbisimiden als Farbstoffeinheit-

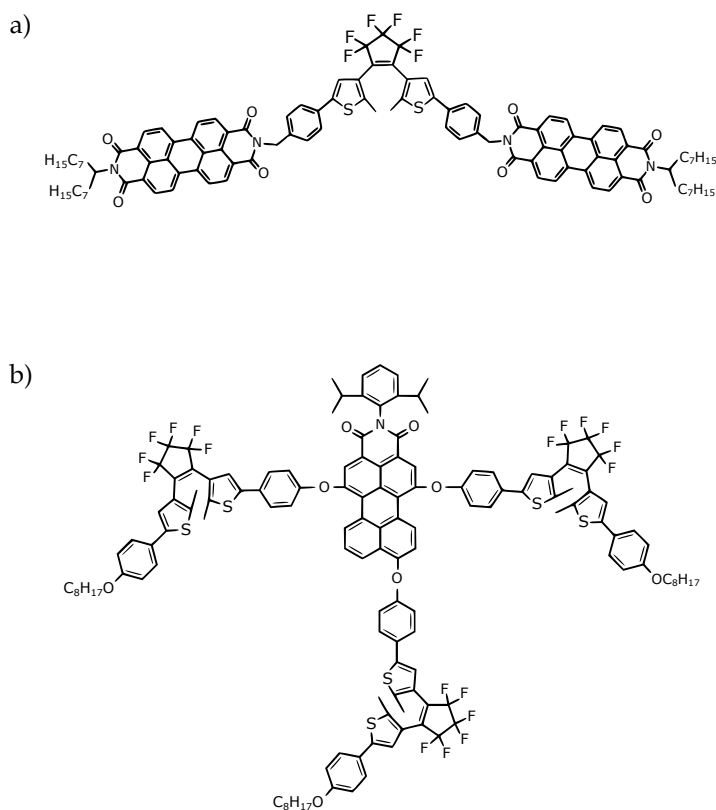


Abbildung 2.6. Beispiele für molekulare Systeme bestehend aus kovalent gebundenen Diarylethen- und Farbstoffeinheiten. a) zeigt ein Molekül, welches aus einer Diarylethen-Photoschalteinheit (Dithienylcyclopenten) und zwei kovalent daran gebundenen Perylenbisimiden als Farbstoffeinheiten besteht. Erstellt nach [29]. b) zeigt ein Molekül, welches sich aus einer Farbstoffeinheit (Perylenmonoimid) und drei kovalent gebundenen Dithienylethenen als Photoschalteinheiten zusammensetzt. Erstellt nach [59].

ten besteht. Abbildung 2.6 b) zeigt ein Molekül, bei welchem ein Perylenmonoimid als Farbstoffeinheit kovalent an drei Dithienylethene als Diarylethen-Photoschalteinheiten gebunden ist. Derartige molekulare Systeme mit Diarylethenen und Perylenmono- bzw. -bisimiden als kovalent gebundene Farbstoffeinheiten sind in verschiedenen Zusammensetzungen intensiv in der Literatur erforscht, siehe etwa [28, 29, 44, 59, 60, 61, 62, 63], jedoch werden als Farbstoffeinheiten auch beispielsweise Bis(phenylethynyl)anthracen [44, 64], Benzothiadiazol [65] oder Boron-Dipyrromethen [66] verwendet.

Die Funktionsweise derartiger molekularer Photoschalter-Farbstoff-Systeme kann in Anlehnung an [28, 66, 67] durch energetische bzw. spektrale Betrachtungen erläutert werden. So zeigt der obere Teil in Abbildung 2.7 a) die chemische Struktur eines Beispielsystems aus zwei Perylenbisimid-Farbstoffeinheiten (PBI) sowie einem Dithienylcyclopenten (DCP) als photoschaltbare Einheit (vergleiche hierzu auch Abbildung 2.6 a)) in seiner offenen (links, rot gekennzeichnet) sowie geschlossenen (rechts, blau gekennzeichnet) Form der photoschaltbaren DCP-Einheit. Dabei kann die Ringschlussreaktion durch Beleuchtung mit Licht im ultravioletten Spektralbereich (UV) initiiert werden, die umgekehrte Ringöffnungsreaktion durch Beleuchtung mit Licht im sichtbaren Spektralbereich (VIS). Unterhalb der chemischen Strukturen ist die jeweilige Lage der Energieniveaus des elektronischen Grundzustands S_0 sowie des niedrigsten angeregten Zustands S_1 für die Farbstoffeinheit PBI und die Schalteinheit DCP skizziert. Befindet sich das DCP in der geschlossenen Form (rechts), so liegt das Energieniveau seines angeregten Zustands S_1 niedriger als das der Farbstoffeinheiten PBI. Dies ermöglicht nach Anregung des PBI (grüner Pfeil) einen Energietransfer auf die Schalteinheit DCP (schräger, schwarz gestrichelter Pfeil) und damit durch einen darauffolgenden strahlungslosen Zerfall (senkrechter schwarz gestrichelter Pfeil) eine Fluoreszenzlöschung. [28, 66, 67] Befindet sich das DCP in seiner offenen Form (links), so liegt das Energieniveau des angeregten Zustands S_1 von DCP oberhalb des Energieniveaus von PBI im angeregten Zustand. Damit ist nach Anregung der Farbstoffeinheit PBI (grüner Pfeil) kein Energietransfer auf das DCP möglich und der Farbstoff fluoresziert (oranger Pfeil). [28, 66, 67]

Unter Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfer (FRET) versteht man dabei einen Prozess, bei welchem Energie eines angeregten Fluorophors (Donor genannt) strahlungslos auf ein anderes Fluorophor (Akzeptor) durch langreichweitige Dipol-Dipol-Kopp-

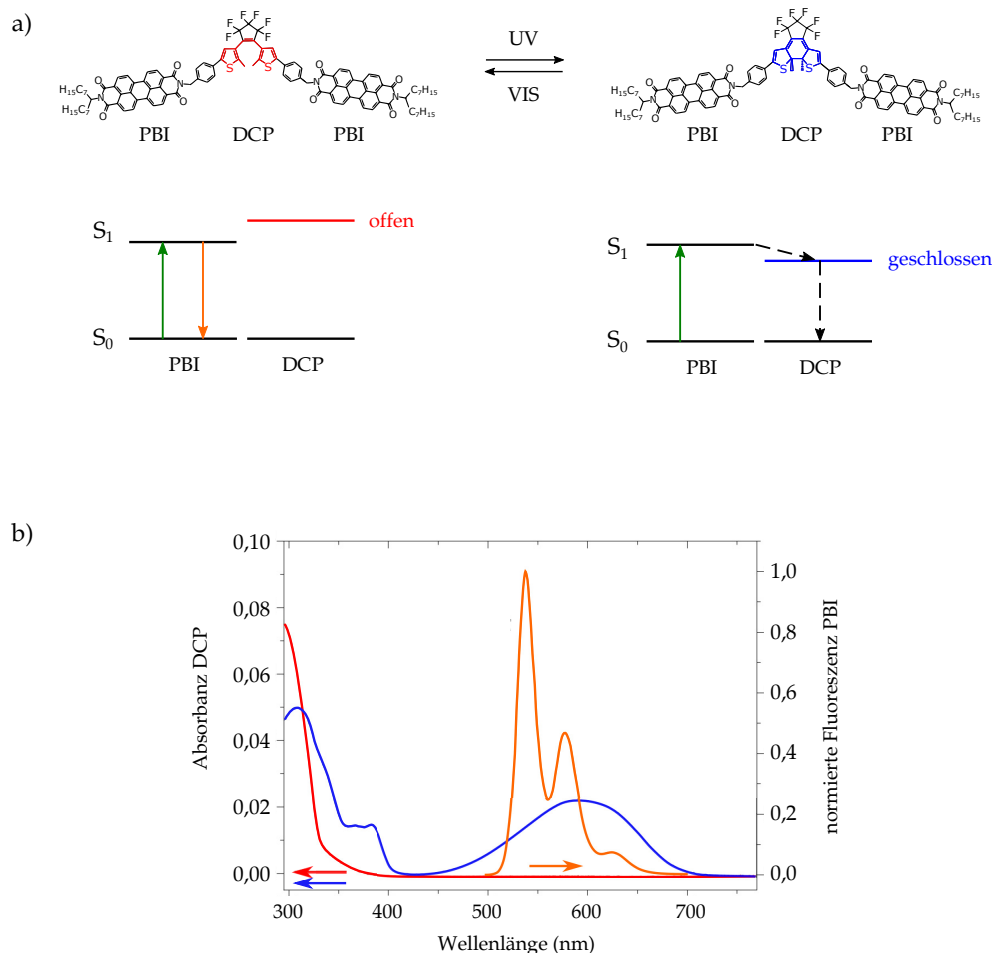


Abbildung 2.7. a) zeigt ein molekulares Photoschalter-Farbstoff-System, welches sich aus zwei Perylenbismiden (PBI) als Farbstoffeinheiten und ein Dithienylcyclopenten (DCP) als Schalteinheit zusammensetzt, vergleiche hierzu auch Abbildung 2.6 a). Das Molekül kann sowohl als offenes (links, rot gekennzeichnet) und geschlossenes (rechts, blau gekennzeichnet) Isomer vorliegen, wobei die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion der Photoschalteinheit durch ultraviolettes Licht (UV) bzw. Licht im sichtbaren Spektralbereich (VIS) initiiert wird. Unterhalb der chemischen Strukturen sind die Lagen der Energieniveaus des elektronischen Grundzustands S_0 sowie des niedrigsten angeregten Zustands S_1 für die Farbstoffeinheiten PBI sowie die Photoschalteinheit DCP skizziert. Daraus ist ersichtlich, dass die Lage der Energieniveaus des geschlossenen Systems (rechts) einen Energietransfer vom PBI auf das DCP ermöglicht. Erstellt nach [28]. b) zeigt das Absorptionsspektrum des Photoschalters DCP im Ensemble in Toluol in seiner geschlossenen (blau) sowie in seiner offenen (rot) Form in Bezug auf die linke Skala. Die orange Kurve zeigt das Emissionsspektrum vom Farbstoff PBI im Ensemble in Toluol. Aus [67], modifiziert.

lung übertragen wird. [68, 69] Hierfür ist es nötig, dass das Emissionsspektrum des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors überlappt. [68, 70] FRET tritt üblicherweise über Distanzen von 10 bis 100 Å auf, was vergleichbar mit der Größe

biologischer Makromoleküle ist. [69] Da dieser Prozess nicht-strahlend abläuft und damit keine Emission bzw. Absorption eines Photons beinhaltet, wird er auch häufig nur als Resonanz-Energietransfer (RET) bezeichnet. [70]

Für eine spektrale Betrachtung des in Abbildung 2.7 a) dargestellten Moleküls zeigt Abbildung 2.7 b) die Absorptionsspektren von DCP in seiner offenen (rot) sowie geschlossenen (blau) Form sowie das Emissionsspektrum von PBI (orange Kurve) [67]. Da das DCP in offener Form lediglich im ultravioletten Spektralbereich bis ca. 350 nm absorbiert, existiert kein spektraler Überlapp mit der Emission des PBI, welches im Bereich von etwa 500 – 650 nm fluoresziert. Damit ist in diesem Fall kein Energietransfer vom PBI auf das DCP möglich. Die geschlossene Form des Photoschalters DCP weist jedoch zusätzlich zur Bande im ultravioletten Spektralbereich eine breite Absorption im sichtbaren Spektralbereich von etwa 450 – 700 nm auf, welche deutlich mit der Emission von PBI überlappt und damit einen Energietransfer von PBI auf das DCP ermöglicht. Somit zieht das Schalten des DCP zwischen der offenen und geschlossenen Form eine Änderung des spektralen Überlapps zwischen der Emission der PBI und der Absorption des DCP nach sich [66].

Durch ein solches Fluoreszenzverhalten ist es möglich, die Fluoreszenz des gesamten Moleküls extern durch Beleuchtung mit Licht geeigneter Wellenlänge zu kontrollieren und durch das Schalten der photoschaltbaren Einheit zwischen der offenen und geschlossenen Form die Fluoreszenz des Moleküls ein- und auszuschalten.

Da die Farbstoffeinheiten in derartigen molekularen Photoschalter-Farbstoff-Systemen per se fluoreszieren und deren Fluoreszenz erlischt, wenn die Photoschalteinheit seine photochrome Reaktion zur geschlossenen Form hin durchläuft, werden solche Moleküle auch als *turn-off*-Schalter (engl. *turn off* für ausschalten) bezeichnet [71].

Zudem wurde gezeigt, dass die Farbstoff- und Photoschalteinheiten nicht zwingend kovalent aneinander gebunden sein müssen, um ein System mit schaltbarem Fluoreszenzverhalten zu bilden – es genügt stattdessen, wenn sich die jeweiligen Farbstoffe und Photoschalter gemischt in unmittelbarer Nähe zueinander befinden [72].

2.3.3 Diarylethene mit Eigenfluoreszenz

Eine weitere verbreitete Variante von Diarylethenen sind Derivate, welche eine Eigenfluoreszenz aufweisen und damit keine Bindung an Farbstoffeinheiten (vergleiche hierzu die molekularen Systeme aus Unterabschnitt 2.3.2) benötigen. Diese Eigenfluoreszenz solcher Diarylethen-Derivate wird durch die Verwendung geeigneter Seitengruppen ermöglicht, wobei der Einfluss verschiedener Seitengruppen auf die Fluoreszenz- und Schalteigenschaften der Derivate in der Literatur intensiv erforscht ist [71, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80].

Abbildung 2.8 a) zeigt beispielhaft die chemische Struktur zweier Diarylethen-Derivate mit Eigenfluoreszenz, hier 1 und 2 genannt, welche sich in ihrem Aryl-Rest (Ar) unterscheiden. Das offene Isomer ist dabei links gezeigt, das geschlossene rechts. Die Ringschlussreaktion wird durch Beleuchtung mit Licht im ultravioletten Spektralbereich (UV) initiiert, die Ringöffnungsreaktion durch Licht im sichtbaren Spektralbereich (VIS). [73]

Die zugehörigen Absorptions- und Emissionsspektren im Ensemble in 1,4-Dioxan sind in Abbildung 2.8 b) dargestellt. Die schwarzen Kurven beziehen sich dabei auf das Derivat 1, die roten auf Derivat 2. Die gepunkteten bzw. durchgezogenen Linien zeigen jeweils die Absorptionsspektren der offenen bzw. geschlossenen Isomere in Bezug auf die linke Achse, die gestrichelt-gepunkteten Linien jeweils die normierten Emissionsspektren der geschlossenen Isomere. [73]

Anhand dieser Spektren ist erkennbar, dass die offenen Isomere lediglich eine Absorption im ultravioletten Spektralbereich bis knapp 400 nm aufweisen. Bei den geschlossenen Isomeren fällt die Absorption im ultravioletten Spektralbereich geringer aus, dafür tritt zusätzlich eine starke Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich von etwa 400 – 500 nm auf. Die Emission dieser geschlossenen Isomere liegt dabei zwischen etwa 500 – 700 nm.

Durch das Verwenden geeigneter Reste kann dabei eine Fluoreszenzquantenausbeute der geschlossenen Isomere von über 90 % erreicht werden [76, 79]. Diese hohe Fluoreszenzquantenausbeute fluoreszierender Diarylethene in der geschlossenen Form kann nach [79] dadurch erklärt werden, dass die häufig verwendeten Sulfon-Gruppen (siehe beispielhaft Abbildung 2.8 a)) zu einer hohen Energiebarriere in der Energieoberfläche des angeregten Zustands führen, vergleiche hierzu nochmals Ab-

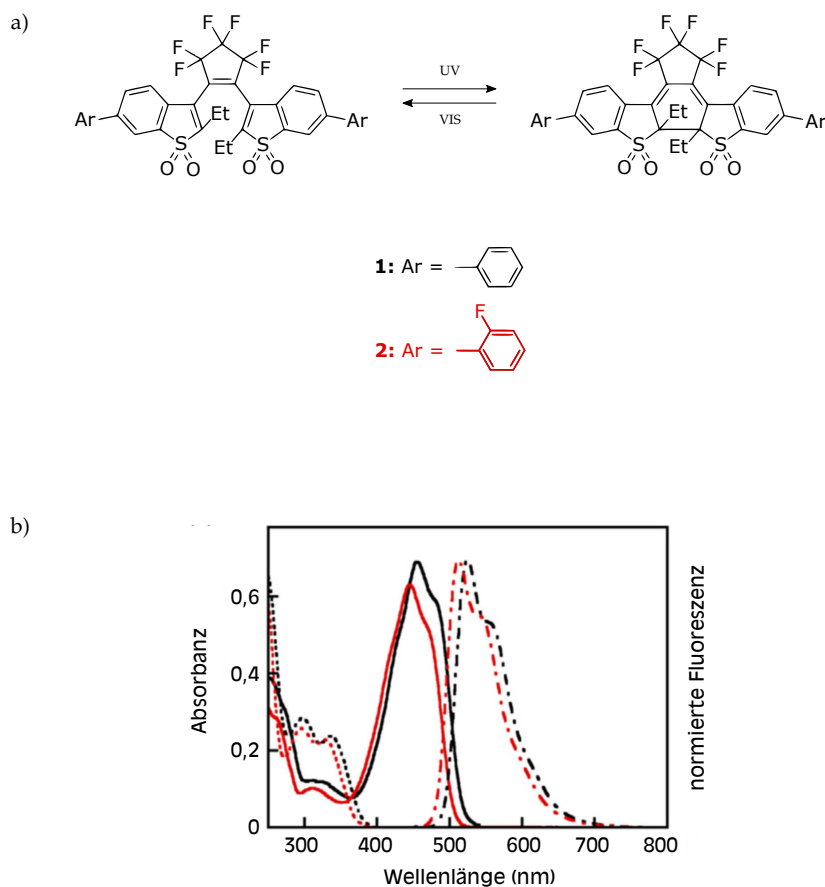


Abbildung 2.8. a) zeigt die chemische Struktur zweier fluoreszierender Diarylethen-Photoschalter 1 und 2 mit verschiedenen Aryl-Resten (Ar) in ihrer offenen (links) und geschlossenen (rechts) Form. Die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion wird dabei durch Beleuchtung im ultravioletten (UV) bzw. sichtbaren (VIS) Spektralbereich initiiert. b) zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren im Ensemble in 1,4-Dioxan für den Photoschalter 1 in schwarz und für 2 in rot. Die gepunkteten/durchgezogenen Linien zeigen jeweils die Absorptionsspektren der offenen/geschlossenen Isomere in Bezug auf die linke Achse, die gestrichelt-gepunkteten Linien die normierten Emissionsspektren der geschlossenen Isomere. Beide aus [73], modifiziert.

bildung 2.4. Damit können die meisten der Moleküle im angeregten Zustand diese Barriere nicht überwinden und zerfallen in den Grundzustand in der geschlossenen Form. Durch Verwendung kurzketziger Alkylketten an den reaktiven Kohlenstoffatomen kann der nicht-strahlende Zerfallskanal reduziert werden, womit der Großteil der Moleküle strahlend zerfällt und damit eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute nach sich zieht. [79]

Werden derartige Derivate in der geschlossenen Form mit sichtbarem Licht beleuchtet, so können die Moleküle einerseits fluoreszieren, andererseits kann sichtba-

res Licht auch die Ringöffnungsreaktion initiieren [71], womit diese beiden Prozesse in direkter Konkurrenz zueinander stehen.

Da solche fluoreszierende Diarylethene nach Beleuchtung mit sichtbarem Licht in der offenen Form zunächst nicht lumineszieren, durch Beleuchtung durch ultraviolettes Licht jedoch in die geschlossenen Form überführt werden und dort eine starke Fluoreszenz aufweisen (und damit sozusagen aktiviert werden) [79, 80], werden solche Moleküle auch als *turn-on*-Schalter (engl. *turn on* für anschalten) bezeichnet. Damit hat die Beleuchtung mit ultraviolettem Licht den gegenteiligen Effekt im Vergleich zu den vorgestellten molekularen Photoschalter-Farbstoff-Systemen aus Unterabschnitt 2.3.2, bei welchen die Beleuchtung mit ultraviolettem Licht für ein Löschen der Fluoreszenz des Moleküls sorgt.

2.3.4 Fluoreszenzverhalten im Ensemble

Eine wichtige Eigenschaft photoschaltbarer Moleküle ist deren Fluoreszenzverhalten im Ensemble. Dieses soll nun für ein molekulares Photoschalter-Farbstoff-System (vergleiche Unterabschnitt 2.3.2) betrachtet werden, welches in der Literatur bereits intensiv erforscht und mit kinetischen Modellen beschrieben wurde [28, 29, 52, 81].

Da die Fluoreszenz eines solchen Photoschalter-Farbstoff-Systems (genauer die Fluoreszenz der verwendeten Farbstoffeinheit) durch Beleuchtung mit ultraviolettem Licht gelöscht wird, vergleiche hierzu Unterabschnitt 2.3.2, kann durch sequentielle Beleuchtung mit sichtbarem und ultraviolettem Licht die ausgesandte Fluoreszenz des Moleküls moduliert werden. Derartige beispielhafte Modulationsmessungen sind in Abbildung 2.9 für das in Abbildung 2.6 a) gezeigte Molekül im Ensemble dargestellt. Diese sind aus [81] entnommen, weshalb die nachfolgende Beschreibung und Modellierung der Ergebnisse innerhalb dieses Unterabschnitts der Quelle [81] folgt und dementsprechend englischsprachige Indices verwendet werden. Das Ensemble im dünnen Film wurde dabei durchgehend mit sichtbarem Licht der Wellenlänge 514 nm beleuchtet, wohingegen die Beleuchtung im ultravioletten Spektralbereich (300 nm) periodisch an- und ausgeschaltet wurde. Diese Beleuchtungszeiten sind durch die grünen (514 nm) sowie dunkelblauen Balken (300 nm) am oberen Bildrand von Abbildung 2.9 illustriert. Für die verschiedenen gezeigten

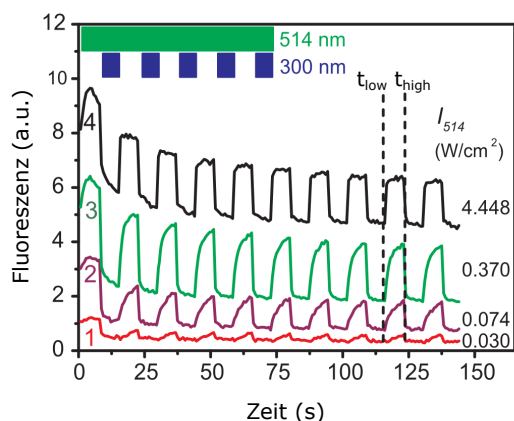


Abbildung 2.9. Beispiele für die Modulation der Fluoreszenz des in Abbildung 2.6 a) gezeigten molekularen Photoschalter-Farbstoff-Systems im Ensemble. Die grünen und blauen Balken am oberen Bildrand symbolisieren die Beleuchtungszeiten mit sichtbarem (514 nm) sowie ultraviolettem Licht (300 nm). Die Intensität der Beleuchtung mit 514 nm wurde für die verschiedenen Experimente variiert, wohingegen die Intensität der Beleuchtung mit 300 nm auf 0, 124 W/cm² fixiert wurde. Die vertikale Achse wurde auf 10 willkürliche Einheiten (engl. arbitrary units, a.u.) normiert und gilt für Kurve 4 (schwarz). Zur besseren Sichtbarkeit wurden die Kurven 1 (rot) und 2 (violett) mit einem Faktor von 25 und die Kurve 3 (grün) mit einem Faktor von 10 multipliziert. Die gestrichelten vertikalen Linien zeigen die Zeitpunkte t_{low} (engl. low für niedrig) sowie t_{high} (engl. high für hoch), welche für die Bestimmung des Kontrastes der erzeugten Fluoreszenzmodulation verwendet werden, siehe Text. Aus [81], modifiziert.

Experimente wurde dabei die Intensität der Beleuchtung mit 514 nm variiert, wohingegen I_{300} konstant bei 0, 124 W/cm² gehalten wurde. [81] Die verschiedenen Kurven zeigen dabei qualitativ dasselbe Fluoreszenzverhalten: Die Fluoreszenz des Ensembles fällt rasch ab, sobald die Beleuchtung im ultravioletten Spektralbereich eingeschaltet wird. Dies lässt sich durch das Schalten der Diarylethen-Einheit in die geschlossene Form und die dadurch auftretende Fluoreszenzlöschung erklären, vergleiche hierzu auch Abbildung 2.7 a). Wird das Ensemble daraufhin nur mit sichtbarem Licht beleuchtet, steigt seine Fluoreszenz wieder an. Dies lässt sich durch das Schalten der Diarylethen-Einheit in die offene Form begründen, in welcher keine Fluoreszenzlöschung möglich ist (vergleiche wieder Abbildung 2.7 a)). Dieser entstehende Fluoreszenzanstieg und -abfall folgt dabei einem exponentiellen Verlauf [52].

Die erzeugte Modulation der Fluoreszenz kann über den sogenannten Kontrast

$$C = \frac{F(t_{high}) - F(t_{low})}{F(t_{high})} \quad (2.1)$$

quantifiziert werden, wobei F die Fluoreszenz und t_{low} bzw. t_{high} die Zeitpunkte angibt, an denen das niedrige (engl. low für niedrig) bzw. hohe (engl. high für hoch) Fluoreszenzniveau erreicht wird [81], vergleiche Abbildung 2.9.

Zur Entwicklung eines kinetischen Modells wurde die Annahme getroffen, dass die Gesamtzahl an Molekülen im Ensemble $N_{\text{total}} = N_{\text{closed}}(t) + N_{\text{open}}(t)$ konstant ist. [81] Dabei bezeichnet N_{open} bzw. N_{closed} die Anzahl der Moleküle im Ensemble mit offener bzw. geschlossener Form der Photoschalter-Einheit. Die Änderung der Populationen N_{open} bzw. N_{closed} folgt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_{\text{open}}(t) &= -k_{\text{oc}} N_{\text{open}}(t) + k_{\text{co}} N_{\text{closed}}(t) = \\ &= -k_{\text{oc}} N_{\text{open}}(t) + k_{\text{co}} [N_{\text{total}} - N_{\text{open}}(t)] = -\frac{d}{dt} N_{\text{closed}}(t), \end{aligned} \quad (2.2)$$

wobei k_{co} und k_{oc} die Raten für die Ringöffnungs- bzw. Ringschlussreaktion (co für closed \rightarrow open, oc für open \rightarrow closed) der Diarylethen-Einheit durch Beleuchtung mit 514 nm bzw. 300 nm bezeichnen. [81] Diese Raten sind gegeben durch

$$\begin{aligned} k_{\text{co}} &= \frac{I_{514}}{h\nu_{514}} \sigma_{514} \varphi_{\text{co}} = c_{\text{co}} \cdot I_{514} \\ k_{\text{oc}} &= \frac{I_{300}}{h\nu_{300}} \sigma_{300} \varphi_{\text{oc}} = c_{\text{oc}} \cdot I_{300}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet der Faktor $\frac{I}{h\nu}$ den Photonenfluss bei der jeweiligen Wellenlänge, σ den Absorptionsquerschnitt des Moleküls bei der Wellenlänge und φ die Quantenausbeute für die entsprechende Ringöffnungs- bzw. Ringschlussreaktion. [81]

Ausgehend von Gleichung 2.2 können die Gleichgewichtspopulationen N_{open} bzw. N_{closed} für Beleuchtung mit beiden Wellenlängen (was dem Zeitpunkt t_{low} entspricht, vergleiche Abbildung 2.9), zu

$$\begin{aligned} N_{\text{open}}(t_{\text{low}}) &= \frac{k_{\text{co}}}{k_{\text{oc}} + k_{\text{co}}} N_{\text{total}} \\ N_{\text{closed}}(t_{\text{low}}) &= \frac{k_{\text{oc}}}{k_{\text{oc}} + k_{\text{co}}} N_{\text{total}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

und für alleinige Beleuchtung mit 514 nm (was dem Zeitpunkt t_{high} entspricht, vergleiche Abbildung 2.9), aufgrund von $I_{300} = 0$ zu

$$\begin{aligned} N_{\text{open}}(t_{\text{high}}) &= N_{\text{total}} \\ N_{\text{closed}}(t_{\text{high}}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.5)$$

bestimmt werden. [81] Die detektierte Fluoreszenz des Ensembles lässt sich durch

$$F(t) = \frac{I_{514}}{h\nu_{514}} \sigma_{514} \eta_{\text{det}} [\Phi_o N_{\text{open}}(t) + \Phi_c N_{\text{closed}}(t)] \quad (2.6)$$

beschreiben, wobei η_{det} die Detektionseffizienz des verwendeten Aufbaus beschreibt und $\Phi_{o/c}$ die Fluoreszenzquantenausbeute des Moleküls in der offenen/geschlossenen Form der Photoschalteneinheit. [81]

Mit dieser Vorarbeit kann über Gleichung 2.1 schließlich der Kontrast C der erzeugten Fluoreszenzmodulation berechnet werden. Dabei ergibt sich für den inversen Kontrast eine einfache lineare Abhängigkeit vom Intensitätsverhältnis $\frac{I_{514}}{I_{300}}$ nach

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{1-\gamma} + \frac{1}{1-\gamma} \cdot \frac{c_{co}}{c_{oc}} \cdot \frac{I_{514}}{I_{300}}, \quad (2.7)$$

wobei $\gamma = \frac{\Phi_c}{\Phi_o}$ das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten der Moleküle in der geschlossenen bzw. offenen Form bezeichnet [81]. Der inverse Kontrast für die in [81] durchgeführten Messungen ist in Abbildung 2.10 in Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $\frac{I_{514}}{I_{300}}$ dargestellt. Dabei zeigt Abbildung 2.10 a) die Daten über den gesamten Messbereich, Abbildung 2.10 b) einen vergrößerten Ausschnitt für Messdaten bei kleinem Verhältnis $\frac{I_{514}}{I_{300}}$. Ein linearer Zusammenhang zwischen dem inversen Kontrast und dem Intensitätsverhältnis ist hierbei eindeutig erkennbar. Die genauere Analyse zeigte jedoch, dass sich die Messdaten nur dann mit Gleichung 2.7 mit sinnvollen Fitparametern anpassen lassen, wenn in Gleichung 2.7 ein zusätzlicher additiver Hintergrundbeitrag b eingeführt wird. Der daraus resultierende lineare Fit ist als rote Gerade in Abbildung 2.10 gezeigt. [81] Für sehr kleine Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{514}}{I_{300}}$ zeigen die Messdaten allerdings eine deutliche Abweichung von dieser linearen Abhängigkeit, wie in Abbildung 2.10 b) zu erkennen ist. Diese Abweichung kann dadurch erklärt werden, dass bei hoher Intensität I_{300} auch das ultraviolette Licht die

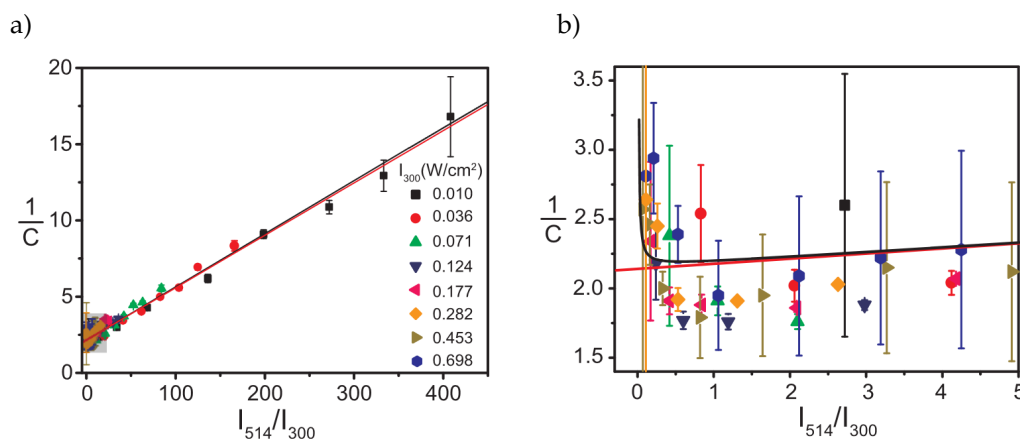


Abbildung 2.10. a) zeigt den inversen Kontrast $1/C$ als Funktion des Intensitätsverhältnisses I_{514}/I_{300} . Die verschiedenen Symbole beziehen sich dabei auf verschiedene Werte der Anregungsintensität I_{300} . b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Daten für kleine Intensitätsverhältnisse I_{514}/I_{300} , welche in a) mit dem grauen Rechteck markiert sind. Die rote Linie zeigt jeweils einen linearen Fit nach Gleichung 2.7 unter Berücksichtigung eines zusätzlichen additiven Hintergrunds b. Die schwarze Kurve zeigt jeweils einen Fit nach Gleichung 2.8 und berücksichtigt damit auch die Fluoreszenz, welche von der Anregung der Farbstoffeinheiten mit ultraviolettem Licht (300 nm) stammt. Beide aus [81].

Farbstoffeinheiten zur Fluoreszenz anregt. Berücksichtigt man dies im kinetischen Modell, ergibt sich der inverse Kontrast zu

$$\frac{1}{C} = b + \frac{1}{1 - \left((1 - \gamma) \cdot \frac{1}{\frac{\varphi_{oc}}{\varphi_{co}} \cdot \frac{I_{300}}{I_{514}} + 1} + \gamma \right) \left(1 + \frac{I_{300}}{I_{514}} \cdot \frac{2\sigma_{300}^{PBI} \nu_{514}}{\sigma_{514} \nu_{300}} \right)} \quad (2.8)$$

[81]. Ein zugehöriger Fit ist durch die schwarze Kurve in Abbildung 2.10 gezeigt und beschreibt die Messdaten auch für kleine Intensitätsverhältnisse sehr gut. Zudem ermöglicht der Fit die Bestimmung des relativen Verhältnisses der Ringschluss- und Ringöffnungsquantenausbeuten der Photoschalteneinheit zu $\frac{\varphi_{oc}}{\varphi_{co}} = (30 \pm 1)$. [81]

Diese Experimente und Analysen zeigen, dass sich mit einer sequentiellen Beleuchtung eines Ensembles molekularer Photoschalter-Farbstoff-Systeme mit sichtbarem und ultraviolettem Licht eine deutliche und stabile Modulation der Fluoreszenz erzeugen lässt. Der Kontrast dieser Modulation reicht für die gezeigten Messungen von $C \approx 5\% - 60\%$ ([81], vergleiche Abbildung 2.10) und hängt vom Verhältnis der Anregungsintensitäten ab. Diese Abhängigkeit lässt sich durch ein relativ einfaches kinetisches Modell beschreiben und erlaubt neben der Vorhersage des zu erwartenden

den Kontrastes bei bekanntem Intensitätsverhältnis auch Rückschlüsse auf das Verhältnis der Ringschluss- und Ringöffnungsquantenausbeuten der Photoschaltseinheit.

DAS KONZEPT DER OPTISCHEN KASKADIERUNG

In diesem Kapitel wird das Konzept optischer Kaskaden behandelt. Dies beinhaltet in Abschnitt 3.1 zunächst eine kurze Vorstellung verschiedener, bereits in der Literatur realisierter optischer Kaskaden. Im Anschluss daran wird in Abschnitt 3.2 die optische Kaskade, wie sie im Rahmen dieser Arbeit geplant ist, vorgestellt und dabei auch auf die Herausforderungen, die es zu meistern gilt, eingegangen.

3.1 BEISPIELE OPTISCHER KASKADEN

3.1.1 Intramolekulare Energietransfer-Systeme

Ein einfaches Beispiel für eine intramolekulare optische Kaskade sind die bereits in Unterabschnitt 2.3.2 vorgestellten molekularen Photoschalter-Farbstoff-Systeme, wie die Skizze in Abbildung 3.1 a) verdeutlicht. Dabei stellen die Farbstoffeinheit (symbolisiert durch die rote Kugel) und die Photoschalteinheit in geschlossener Form (blaue Kugel) die zwei Komponenten der optischen Kaskade dar. Die Abfolge der einzelnen photophysikalischen Prozesse ist eindeutig und aufeinander aufbauend: So muss zunächst die Farbstoffeinheit durch Absorption eines Photons angeregt werden, bevor die Anregungsenergie in Form von Energietransfer gerichtet von der Farbstoffeinheit (Donor) auf die Photoschalteinheit (Akzeptor) übertragen werden kann. Abschließend kann der Photoschalter die Anregungsenergie durch Fluoreszenz abgeben, vergleiche hierzu auch nochmals Unterabschnitt 2.3.2. Dies stellt mit nur zwei beteiligten Komponenten eine Art Minimalbeispiel für eine solche intramolekulare optische Kaskade dar.

Darüber hinaus gibt es auch zahlreiche Beispiele für analog funktionierende optische Kaskaden mit mehreren Energietransfer-Schritten, welche auch häufig als *pho-*

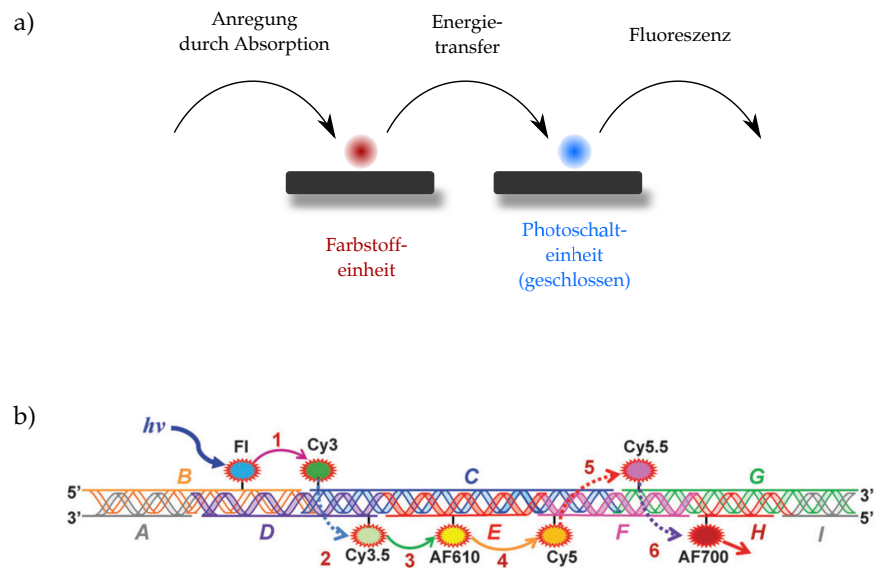


Abbildung 3.1. a) zeigt die Abstraktion eines molekularen Photoschalter-Farbstoff-Systems (vergleiche Unterabschnitt 2.3.2) als Beispiel einer optischen Kaskade. Die Farbstoffeinheit (rote Kugel) und die Photoschalt-einheit in geschlossener Form (blaue Kugel) stellen die Komponenten der Kaskade dar; die verbindenden photophysikalischen Prozesse der Absorption, des Energietransfers und der Fluoreszenz sind dabei gerichtet und treten in fester Abfolge auf. b) Beispiel für eine intramolekulare optische Kaskade mit bis zu sechs Energietransfer-Schritten. Die Skizze zeigt ein DNA-Gerüst (Sequenzen A - I) mit angehängten Farbstoffen (Fluorescein (Fl), Cy3, Cy3.5, Alexa Fluor 610 (AF610), Cy5, Cy5.5 und Alexa Fluor 700 (AF700)). Die Energietransferschritte sind von 1 – 6 nummeriert. Die DNA-Helizität und deren Einfluss auf die Farbstoff-Position ist in der Skizze nicht berücksichtigt. Aus [82].

tonic wire (engl. für photonisches Kabel) bezeichnet werden. [82, 83, 84, 85] Eine beispielhafte optische Kaskade aus [82] ist in Abbildung 3.1 b) gezeigt. Diese besteht aus einem DNA-Grundgerüst, welches sich aus neun verschiedenen Sequenzen (Buchstaben A-I) zusammensetzt, und entlang dessen bis zu sieben verschiedene Fluorophore (Fluorescein (Fl), Cy3, Cy3.5, Alexa Fluor 610 (AF610), Cy5, Cy5.5 und Alexa Fluor 700 (AF700)) angehängt werden können. Entlang dieser Farbstoffe ergeben sich – angefangen mit reinem Fluorescein, welches durch Licht ($h\nu$) angeregt wird, und nach schrittweiser Erhöhung der Farbstoff-Anzahl – bis zu sechs Energietransfer-Schritte, wie sie in Abbildung 3.2 b) durchnummeriert sind. [82]

Damit sind derartige intramolekulare Energietransfer-Systeme einfache Beispiele für optische Kaskaden, wobei die Bandbreite von simplen Donor-Akzeptor-Systemen mit nur einem Energietransfer-Schritt bis hin zu Makromolekülen mit mehreren Energietransfer-Schritten reicht.

3.1.2 Intermolekulare Kaskaden

Weitere Beispiele stellen optische Kaskaden dar, bei welchen die einzelnen Komponenten der Kaskade aus verschiedenen Mikrokügelchen [86, 87], Polymeren oder Quantenpunkten [88] bestehen und damit eine intermolekulare optische Kaskadierung vorliegt.

So zeigt Abbildung 3.2 a) ein Beispiel für eine solche intermolekulare optische Kaskade nach [87]. Im oberen Bild ist der Aufbau der Kaskade gut zu erkennen. Diese besteht aus drei räumlich getrennten Mikrokügelchen (im Folgenden mit MS1 - MS3 für engl. *microsphere* abgekürzt), welche im Abstand von jeweils $2,5\ \mu\text{m}$ von links nach rechts auf einer Polymerfaser aus Polystyrol angeordnet sind. [87] Diese Kügelchen mit einem Durchmesser von $5\ \mu\text{m}$ bestehen aus Polystyrol, in welches für MS1 - MS3 jeweils drei verschiedene Fluorophore integriert sind. Für MS1 wird hierzu 1,4-Bis(2-methylstyryl)benzen verwendet, welches im Blauen emittiert, für MS2 ein grün fluoreszierender Diarylethen-Photoschalter¹ und für MS3 Nilrot, welches im

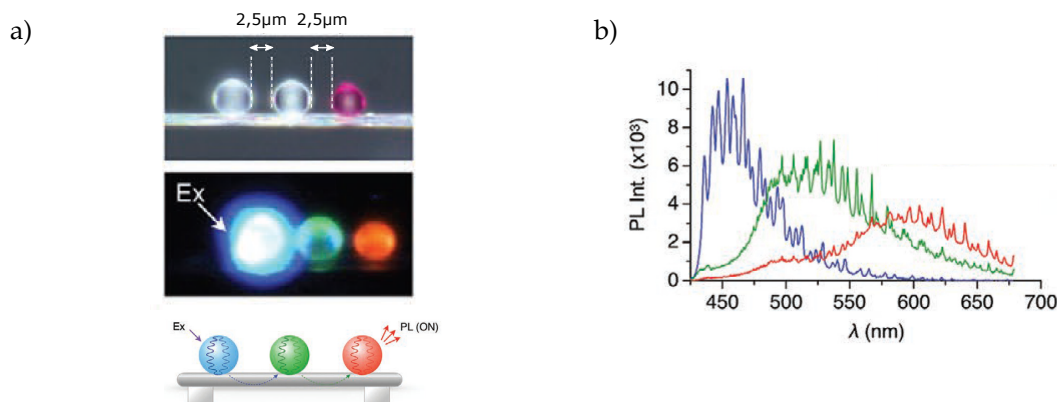


Abbildung 3.2. a) zeigt im oberen Bild den Aufbau der optischen Kaskade, welche sich aus drei Mikrokügelchen MS1-MS3 – bestehend aus Polystyrol versetzt mit jeweils drei verschiedenen Fluorophoren, siehe Text – zusammensetzt, die im Abstand von jeweils $2,5\ \mu\text{m}$ von links nach rechts entlang einer Polystyrolfaser angeordnet sind. In der Mitte ist ein Fluoreszenzmikroskopiebild der Kaskade bei Anregung (Ex für engl. *excitation*) von MS1 mit Licht der Wellenlänge $405\ \text{nm}$ gezeigt. Das untere Bild zeigt eine Skizze der vorliegenden optischen Kaskadierung (PL für Photolumineszenz). b) zeigt die Photolumineszenzspektren (PL) von MS1 (blau), MS2 (grün) und MS3 (rot) bei Anregung des Mikrokügelchens MS1. Alle aus [87], modifiziert.

¹ Funktionsweise analog zu Unterabschnitt 2.3.3: Beleuchtung mit ultraviolettem Licht führt zur Bildung der geschlossenen, grün fluoreszierenden Form. Beleuchtung im sichtbaren Spektralbereich initiiert die Bildung der nicht-fluoreszierenden, offenen Form.

Roten emittiert. Die Polystyrolfaser dient bei dieser Kaskade als optischer Wellenleiter, welcher eine gerichtete, langreichweitige Transmission des Lichts gewährleisten soll. [87] Ein Fluoreszenzmikroskopie-Bild dieser optischen Kaskade ist in der Mitte von Abbildung 3.2 a) gezeigt. Die Anregung von MS1 mit Licht der Wellenlänge 405 nm führt zu einer Fluoreszenz im blauen Spektralbereich, welche durch die Faser zu MS2 hin übertragen wird. Liegen die Photoschalter in MS2 in geschlossener Form vor, so können diese das blaue Licht absorbieren und ihrerseits Fluoreszenz im grünen Spektralbereich aussenden. Dieses kann wiederum über die Faser zu MS3 transmittiert werden und dort eine Emission von rotem Licht erzeugen. [87] Während das obere Bild in Abbildung 3.2 a) die optische Kaskadierung der drei Mikrokügelchen skizziert, ist in Abbildung 3.2 b) die detektierte Emission aller drei Kügelchen nach Anregung von MS1 bei 405 nm gezeigt. Damit liegt in diesem Fall eine Photolumineszenz-Transfer-Kaskade über drei Mikrokügelchen und eine Distanz von einigen Mikrometern vor, welche durch das Schalten der Diarylethene in MS2 in die offene, nicht-fluoreszierende Form auch jederzeit unterbrochen werden kann. [87]

Dieses Beispiel zeigt somit, dass optische Kaskaden durchaus auch über eine räumliche Distanz von einigen Mikrometern realisiert werden können.

3.2 GEPLANTE UMSETZUNG EINER OPTISCHEN KASKADE

In diesem Abschnitt wird vorgestellt, wie die optische Kaskade im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt werden soll. Hierzu wird zunächst die geplante Anordnung skizziert und anschließend auf einige Anforderungen im Hinblick auf die Realisierung eingegangen.

3.2.1 Skizzierung der geplanten Kaskade

Eine Skizze der geplanten optischen Kaskade ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Hierbei sollen zwei verschiedene Komponenten verwendet werden, bei welchen es sich zum Einen um einen Diarylethen-Photoschalter und zum Anderen um einen klassischen Farbstoff handeln soll. Diese beiden Komponenten sollen eine deutliche räumliche Trennung im Dezimeterbereich aufweisen und jeweils als Ensemble im dünnen Film verwendet werden, wie durch die roten Kugeln (Photoschalter) sowie die blauen Kugeln (Farbstoff) in Abbildung 3.3 symbolisiert wird. Die Verbindung dieser beiden Komponenten durch photophysikalische Prozesse soll wie folgt realisiert werden: Die Diarylethene werden mit Licht im sichtbaren Spektralbereich (VIS, grüner Pfeil) kontinuierlich angeregt. Zeitgleich werden sie sequentiell mit Licht im ultravioletten Spektralbereich (UV, violett gestrichelter Pfeil²) beleuchtet, wodurch eine modulierte Fluoreszenz des Photoschalter-Ensembles zwischen einem hohen und einem niedrigen Fluoreszenzniveau (vergleiche hierzu Unterabschnitt 2.3.4 für ein Ensemble aus molekularen Photoschalter-Farbstoff-Systemen) erwartet wird, wie durch den orange gestrichelten Pfeil in Abbildung 3.3 angedeutet ist. Dabei symbolisieren die Li-

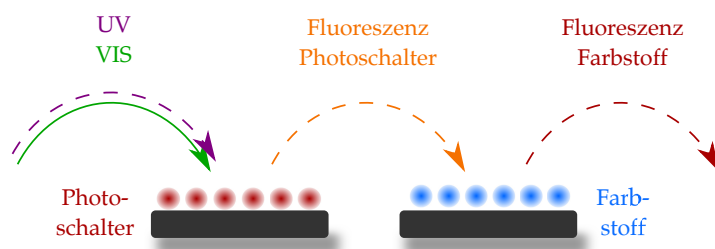


Abbildung 3.3. Skizzierung der im Rahmen dieser Arbeit geplanten optischen Kaskade. Als die beiden Komponenten der Kaskade soll ein Diarylethen-Photoschalter im Ensemble (symbolisiert durch die roten Kügelchen) sowie ein Farbstoff im Ensemble (blaue Kügelchen) jeweils im dünnen Film verwendet werden. Durch eine kontinuierliche Anregung des Photoschalter-Ensembles im sichtbaren Spektralbereich (VIS, grüner Pfeil) sowie eine sequentielle Beleuchtung im ultravioletten Spektralbereich (UV, symbolisiert durch den violett gestrichelten Pfeil) wird eine modulierte Fluoreszenz des Photoschalter-Ensembles (orange gestrichelter Pfeil) erwartet, vergleiche Unterabschnitt 2.3.4. Diese Fluoreszenz soll auf das räumlich getrennte Farbstoff-Ensemble gelenkt werden, wo sie absorbiert wird und die Farbstoffmoleküle seinerseits zur Fluoreszenz anregt. Diese Emission der Farbstoffmoleküle (rot gestrichelter Pfeil) sollte damit dieselbe Modulation aufweisen wie die eingehende Fluoreszenz des Photoschalter-Ensembles.

² Die Linienabschnitte symbolisieren hierbei die Zeiten, in denen das Photoschalter-Ensemble mit ultraviolettem Licht beleuchtet wird. Die Lücken des gestrichelten Pfeils verbildlichen dagegen, dass keine Beleuchtung mit Licht im ultravioletten Spektralbereich stattfindet.

nienabschnitte des orange gestrichelten Pfeils Zeiten mit hohem Fluoreszenzniveau, wohingegen die Lücken Phasen mit niedrigem Fluoreszenzniveau verbildlichen. Diese modulierte Fluoreszenz des Photoschalter-Ensembles soll daraufhin – ohne den Einsatz eines speziellen Wellenleiters – zur räumlich deutlich getrennten Probe des Farbstoff-Ensembles gelenkt werden, wo sie von den Farbstoffmolekülen absorbiert wird und diese damit ihrerseits zur Fluoreszenz (dunkelrot gestrichelter Pfeil in Abbildung 3.3) anregt. Dies sollte eine Emission des Farbstoff-Ensembles erzeugen, die genauso zwischen einem hohen und einem niedrigen Fluoreszenzniveau moduliert ist wie die einfallende Fluoreszenz des Photoschalter-Ensembles (symbolisiert durch die Linienabschnitte und Lücken der gestrichelten Pfeile) – denn nur, wenn das Photoschalter-Ensemble eine Fluoreszenz aussendet, können die Farbstoffmoleküle angeregt werden und selbst fluoreszieren.

Damit würde eine optische Kaskade vorliegen, bei welcher die beiden Komponenten zunächst eine deutliche räumliche Trennung im Dezimeterbereich aufweisen. Zusätzlich würde dadurch, dass die Fluoreszenzmodulation des Photoschalter-Ensembles eine gleichartige Modulation der Fluoreszenz des Farbstoff-Ensembles erzeugen sollte, eine gewisse Informationsübertragung durch die Übermittlung eines hohen und eines niedrigen Fluoreszenzniveaus stattfinden, die über die reine Demonstration einer Emission der Farbstoffmoleküle hinausgeht.

3.2.2 An- und Herausforderungen

Für diese geplante Umsetzung der optischen Kaskade gilt es, verschiedene Aspekte und Herausforderungen zu bedenken und zu meistern. Diese werden nun in der Reihenfolge ihres Auftretens innerhalb der Kaskade kurz erläutert.

- Fluoreszenzmodulation des Photoschalter-Ensembles
Zunächst muss die sequentielle Beleuchtung mit Licht im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich zu einer stark ausgeprägten Fluoreszenzmodulation des Photoschalter-Ensembles führen. Denn nur wenn diese Modulation deutlich erkennbar ist, kann auch versucht werden, diese auf die Fluoreszenz des Farbstoff-Ensembles zu übertragen. Um einen geeigneten Photoschalter hierfür zu finden und gleichzeitig die Synthese eines molekularen Photoschalter-Farbstoff-Systems

zu umgehen, ist zunächst eine Charakterisierung verschiedener fluoreszierender Diarylethene und der entstehenden Fluoreszenzmodulation für verschiedene Beleuchtungsbedingungen nötig, was in Kapitel 5 geschieht. Mit diesem Wissen ist es anschließend möglich, einen fluoreszierenden Diarylethen-Photoschalter mit möglichst stark ausgeprägter Fluoreszenzmodulation im Ensemble auszuwählen.

- Intensität der Fluoreszenz des Photoschalter-Ensembles

Da das Photoschalter-Ensemble eine deutliche räumliche Trennung von einigen Dezimetern vom Farbstoff-Ensemble aufweisen soll und es zugleich keinen speziellen Wellenleiter geben soll, welcher die modulierte Fluoreszenz des Photoschalter-Ensembles effizient zum Farbstoff-Ensemble leitet, muss möglichst viel Fluoreszenz vom Photoschalter-Ensemble (bei dennoch stark ausgeprägter Fluoreszenzmodulation, siehe den vorherigen Aufzählungspunkt) ausgesandt, aufgesammelt und zum Farbstoff-Ensemble gelenkt werden, damit dieses – ausreichend für eine Detektion – zur Fluoreszenz angeregt werden kann. Aufgrund dessen sollte zum Einen der verwendete Photoschalter eine möglichst hohe Fluoreszenzquantenausbeute aufweisen, was Teil der Analyse fluoreszierender Diarylethene in Kapitel 5 ist. Zum Anderen kann durch Verwendung entsprechender Bauteile beim experimentellen Versuchsaufbau (vergleiche Abschnitt 4.1 und Abschnitt 4.2) möglichst viel der emittierten Fluoreszenz der Photoschalter aufgesammelt und zum Farbstoff-Ensemble gelenkt werden. Diese beiden Faktoren würden die Zahl der vom Photoschalter-Ensemble emittierten Photonen (im Rahmen der vorliegenden Fluoreszenzmodulation) erhöhen, welche am Farbstoff-Ensemble zur Anregung der Farbstoffmoleküle zur Verfügung stehen.

- Anregung der Farbstoffmoleküle durch die Fluoreszenz der Photoschalter

Damit die Farbstoffmoleküle überhaupt durch die emittierten Photonen des Photoschalter-Ensembles angeregt werden können, müssen die jeweiligen Energien der beiden Prozesse (Fluoreszenz des Photoschalters und Absorption des Farbstoffs) übereinstimmen: So muss die Energie eines Photons, welches von einem Diarylethen ausgesandt wird, der Energie entsprechen, welche ein Farbstoffmolekül vom elektronischen Grundzustand in einen angeregten Zustand versetzen kann. Im spektralen Sprachgebrauch bedeutet dies, dass das Emissionsspektrum des Photoschalters mit dem Absorptionsspektrum des Farbstoffs überlappen muss, denn durch einen Überlapp dieser beiden Spektren ist die notwendige energeti-

sche Übereinstimmung gegeben. Umso größer dieser spektrale Überlapp ausfällt, umso effektiver kann demnach die Anregung des Farbstoffs durch die Fluoreszenz der Photoschalter erfolgen. Daher ist es für eine funktionierende optische Kaskade nötig, den Farbstoff spektral passend zum verwendeten Photoschalter auszuwählen (siehe hierzu Abschnitt 6.1).

- Detektion der Fluoreszenz des Farbstoff-Ensembles

Für den Nachweis, dass die optische Kaskade wie geplant vorliegt, muss die modulierte Fluoreszenz des Farbstoff-Ensembles zweifelsfrei detektiert werden. Damit nicht fälschlicherweise die Fluoreszenz des Photoschalter-Ensembles, welche dieselbe Modulation aufweisen sollte wie die des Farbstoff-Ensembles, detektiert und als Emission des Farbstoff-Ensembles interpretiert wird, liegt die Herausforderung in der Detektion darin, sämtliche Fluoreszenz des Photoschalter-Ensembles aus dem Signal zu entfernen. Dies kann relativ einfach erreicht werden, wenn das Emissionsspektrum des Farbstoffs einen spektralen Anteil aufweist, welcher nicht mit dem Emissionsspektrum des verwendeten Photoschalters überlappt. Mit dieser Voraussetzung (die in Abschnitt 6.1 bei der Wahl des passenden Farbstoffs geprüft werden kann) wäre es durch ein passendes spektrales Filtersystem (vergleiche hierzu Abschnitt 4.2) möglich, die Fluoreszenz des Photoschalter-Ensembles herauszufiltern. Damit würde das detektierte Signal zweifelsfrei vom Farbstoff-Ensemble stammen und die geplante optische Kaskade wäre nachgewiesen und demonstriert.

Diese Auflistung zeigt, dass es einige Aspekte gibt, welche für die Realisierung der geplanten optischen Kaskade nach Abbildung 3.3 bedacht und untersucht werden müssen, jedoch können diese Punkt für Punkt geklärt und abgearbeitet werden.

EXPERIMENTELLER AUFBAU UND PROBENPRÄPARATION

In diesem Kapitel steht zunächst der optische Aufbau, mit welchem die Messungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, im Fokus. Dabei wird in Abschnitt 4.1 der optische Aufbau beschrieben, mit welchem Experimente an fluoreszierenden Diarylethenen im dünnen Film durchgeführt werden können. Im Anschluss daran wird in Abschnitt 4.2 der Umbau dieses Aufbaus erläutert, welcher nun zusätzlich auch optische Kaskadierungsexperimente an Proben im dünnen Film ermöglicht. Schließlich folgt in Abschnitt 4.3 eine Erläuterung der Probenpräparation.

4.1 AUFBAU FÜR EXPERIMENTE AN FLUORESZIERENDEN DIARYLETHENEN

Der Versuchsaufbau, welcher zur Durchführung von Experimenten an fluoreszierenden Diarylethenen im dünnen Film verwendet wird, ist in Abbildung 4.1 skizziert. Da die Ringöffnungs- bzw. Ringschlussreaktion von Diarylethenen durch Licht im sichtbaren bzw. ultravioletten Spektralbereich initiiert wird, siehe Unterabschnitt 2.3.3, sind für diese Experimente mehrere Laser mit verschiedenen Wellenlängen nötig.

Die ultraviolette Strahlung mit der Wellenlänge 325 nm (violett gezeichneter Strahlengang) stammt aus einem Helium-Cadmium-Laser (*IK3201R-F, Kimmon*). Der linear polarisierte Laserstrahl durchläuft ein Bandpassfilter BP1 (320/40 *BrightLine HC, AHF*) zur spektralen Aufreinigung und passiert anschließend einen variablen Neutralsdichtefilter VND1 (54-537, *opt. Dichte 0,04 – 4,0, Edmund Optics*), mit welchem seine Leistung eingestellt werden kann. Die Referenzleistung wird über ein Leistungsmessgerät LM1 (*FieldMax II, Coherent*), das sich hinter einem Strahlteiler befindet, gemessen. Der Laserstrahl wird nun mithilfe eines Lambda-Viertel-Plättchens

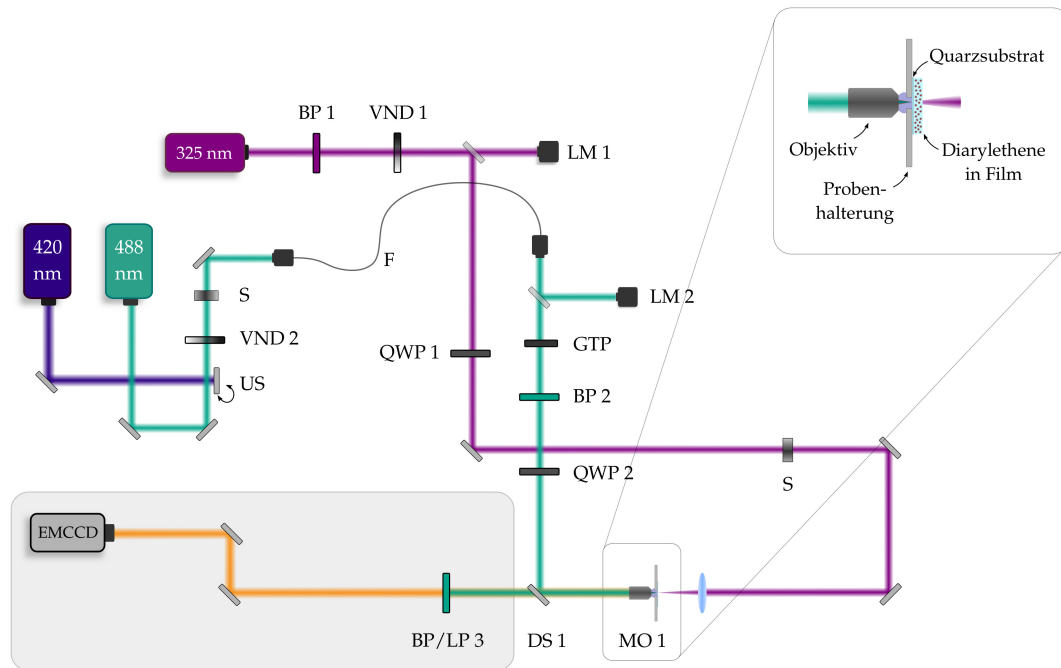


Abbildung 4.1. Skizze des verwendeten Versuchsaufbaus für Experimente an fluoreszierenden Diarylethenen. US bezeichnet einen klappbaren Umlenkspiegel, VND variable Neutraldichtefilter, S elektromechanische Shutter, F eine Faser, LM Leistungsmessgeräte, GTP ein Glan-Taylor-Prisma, BP bzw. LP Bandpass- bzw. Langpassfilter, QWP Lambda-Viertel-Plättchen, DS1 einen dichroitischen Spiegel und EMCCD eine EMCCD-Kamera. MO1 bezeichnet das Mikroskop, in welches die Diarylethen-Probe im dünnen Film eingebaut wird, wie es im vergrößerten Bildausschnitt am rechten oberen Rand dargestellt ist. Der grau hinterlegte Bereich des Detektionspfades zeigt den Teil des Aufbaus, welcher wie in Abschnitt 4.2 beschrieben für die Durchführung von optischen Kaskadierungsexperimenten modifiziert wird. Für weitere Details siehe Text.

QWP1 (engl. quarter-wave plate, *Achromatic Quarter-Wave Plate 260–410 nm, Thorlabs*) zirkular polarisiert und über mehrere Umlenkspiegel in Richtung Mikroskop MO1 gelenkt. Auf diesem Weg durchläuft der Strahl einen elektromechanischen Shutter S, welcher dazu dient, sequentielle Beleuchtungszeiten der Probe mit ultravioletter Strahlung zu realisieren. Schließlich wird der Laserstrahl mithilfe einer Linse der Brennweite $f = 100 \text{ mm}$ schwach von oben auf die Photoschalter-Probe auf eine Fläche von etwa $100 \mu\text{m}^2$ fokussiert. Die Position und der Einbau der Diarylethen-Probe im dünnen Film ist im rechten oberen Bildausschnitt vergrößert dargestellt.

Für die Laserstrahlung im sichtbaren Spektralbereich stehen zwei verschiedene Wellenlängen zur Auswahl. Durch geeignetes Verstellen des klappbaren Umlenkspiegels US kann zwischen 420 nm (dunkelblau gezeichnet, *LDH-D-C-420, Picoquant*) und 488 nm (grünlich gezeichneter Strahlengang, *Cyan Laser Head, Spectra Physics*) gewählt werden. Der ausgewählte Laserstrahl passiert zunächst variable Neutraldichtefilter VND2 (54-536, *opt. Dichte 0,04 – 3,0, Edmund Optics* und 53-9809, *opt. Dichte 0 – 3,1, Coherent*), mit welchem dessen Leistung angepasst werden kann, und einen elektromechanischen Shutter S, welcher die sequentiellen Beleuchtungszeiten der Probe ermöglicht. Anschließend wird der Laserstrahl mit Hilfe einer Faser F (*Singlemodefaser 400 - 680 nm, P1-405BPM-FC-2, Thorlabs*) an das andere Tischende übertragen. Dort wird über ein Leistungsmessgerät LM2 (*PM120VA, Thorlabs*), welches hinter einem Strahlteiler platziert ist, die Referenzleistung des Laserstrahls bestimmt. Anschließend wird der Laserstrahl mithilfe eines Glan-Taylor-Prismas GTP (*350–2300 nm Calcite Glan-Taylor prism, Melles Griot*) linear polarisiert, durchläuft ein Bandpassfilter BP2 (420/10 *BrightLine HC, AHF* für 420 nm; *Laser Clean-up Filter 488/10, AHF* für 488 nm) zur spektralen Aufreinigung und wird durch ein Lambda-Viertel-Plättchen QWP2 (*Berek Polarization Compensator Model 5540, Newport*, eingestellt als Lambda-Viertel-Plättchen) zirkular polarisiert. Daraufhin wird der Laserstrahl über einen dichroitischen Spiegel DS1 (*458DCR, AHF* für 420 nm; *525DCXRU, AHF* für 488 nm) in Richtung Mikroskop MO1 reflektiert, wo es durch ein Ölimmersionsobjektiv (*UPlanSApo, 100x, NA = 1,40, Olympus*) von unten auf die jeweilige Photoschalter-Probe fokussiert wird. Dabei beträgt der Durchmesser des Fokus 0,39 mm (für 420 nm) beziehungsweise 0,37 mm (für 488 nm).

Das von den Photoschaltern ausgesandte Fluoreszenzlicht (orange gezeichnet) wird über das oben genannte Objektiv aufgesammelt – wobei die hohe numerische Apertur des Ölimmersionsobjektivs die Menge der aufgesammelten Fluoreszenz erhöht – und kann aufgrund seiner Rotverschiebung den dichroitischen Spiegel DS1 passieren. Durch den anschließenden Bandpass- bzw. Langpassfilter BP/LP3 (430/LP *Brightline HC, AHF* für 420 nm; *488/LP Edge Basic, AHF* für 488 nm) wird restliches Streulicht entfernt, bevor die Fluoreszenz der Probe mit einer EMCCD-Kamera (*iXon, DV887ECS, Andor*) detektiert wird. Details zur Weiterverarbeitung der Daten der jeweiligen Experimente finden sich in Abschnitt 5.3.

Der in Abbildung 4.1 grau hinterlegte Bereich zeigt den Teil des experimentellen Aufbaus, welcher im Rahmen dieser Arbeit modifiziert wird, damit künftig auch optische Kaskadierungsexperimente an diesem Aufbau durchgeführt werden können. Dieser Umbau wird nun im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

4.2 UMBAU FÜR KASKADIERUNGSEXPERIMENTE

Eine optische Kaskade, wie sie nach Abschnitt 3.2 geplant ist, erfordert zunächst keine Modifikation der Strahlengänge bis hin zur Photoschalter-Probe am Mikroskop MO1. Allerdings muss die von den Photoschaltern ausgesandte Fluoreszenz nun auf eine zweite Probe, in welcher sich ein geeigneter Farbstoff im dünnen Film befindet, umgelenkt werden, anstatt wie bisher direkt mit der EMCCD-Kamera detektiert zu werden. Hierzu muss der in Abbildung 4.1 grau hinterlegte Bereich des Detektionspfades so umgebaut werden, wie es in Abbildung 4.2 a) skizziert ist. Die Herausforderung dieses Umbaus liegt darin, dass die bisherigen Anwendungsmöglichkeiten des Aufbaus nicht eingeschränkt werden dürfen. So muss mit möglichst wenig Aufwand zwischen Experimenten an verschiedenen fluoreszierenden Diarylethenen und optischen Kaskadierungsexperimenten gewechselt werden können, weshalb klappbare Umlenkspiegel zum Einsatz kommen. Diese können bei Bedarf in den Strahlengang ein- bzw. ausgeklappt werden und ermöglichen so eine flexible Nutzung des optischen Aufbaus. Wie in Abschnitt 5.5 geschlussfolgert wird, erfordert der für die Kaskadierung geeignete Photoschalter eine Anregung mit 488 nm, weshalb sich in diesem Abschnitt nur auf diese Anregungswellenlänge konzentriert wird.

Im für Kaskadierungsexperimente modifizierten Aufbau, siehe Abbildung 4.2 a), passiert das von der in Mikroskop MO1 eingebauten Probe 1 (Photoschalter im dünnen Film) ausgesandte Fluoreszenzlicht (orange) wie schon in Abschnitt 4.1 beschrieben den dichroitischen Strahlteiler DS1 (525DCXRU, AHF) und wird durch die nachfolgenden Filter BP/LP3 (488/LP *Edge Basic*, AHF und 578/105 *BrightLine HC*, AHF) von restlichem Streulicht befreit. Durch das Einklappen des Umlenkspiegels US2 wird die Fluoreszenz der Photoschalter nun auf den dichroitischen Spiegel DS2 (620 DCXR, AHF) gelenkt. Dieser reflektiert die Fluoreszenz der Photoschalter von

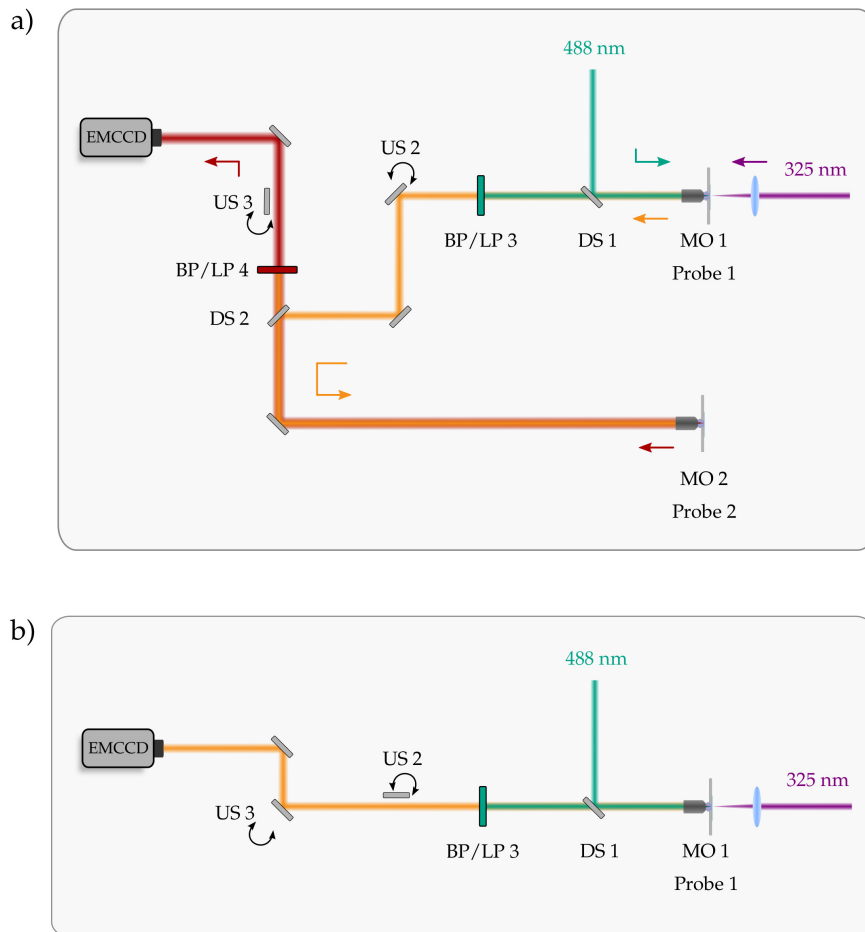


Abbildung 4.2. a) Modifikation des in Abbildung 4.1 grau hinterlegten Abschnitts des experimentellen Aufbaus für die Realisierung einer optischen Kaskadierung. US bezeichnen die klappbaren Umlenkspiegel, DS dichroitische Strahlenteiler, MO1/MO2 das Mikroskop, in welches die Probe 1 (Photoschalter)/Probe 2 (Farbstoff) eingebaut wird, BP bzw. LP Bandpassfilter bzw. Langpassfilter und EMCCD eine EMCCD-Kamera. Zur besseren Orientierung sind die Wellenlängen der auf die Probe 1 einfallenden Laserstrahlen angegeben. Die Pfeile in den entsprechenden Farben verdeutlichen die Ausbreitungsrichtungen der jeweiligen Laserstrahlen (grün und violett) bzw. Fluoreszenz (orange und dunkelrot). b) Durch geeignete Stellung der klappbaren Umlenkspiegel US2 und US3 können auch weiterhin Experimente an nur einer Probe durchgeführt werden.

Probe 1 in Richtung Mikroskop MO2, wo es über ein Ölimmersionsobjektiv (*PLAPO60XOTIRFM*, $NA = 1,45$, *Olympus*) von unten auf die eingebaute Probe 2 (Farbstoff im dünnen Film) fokussiert wird. Das von Probe 2 ausgesandte Fluoreszenzlicht (dunkelrot) wird durch dasselbe Objektiv aufgesammelt – wobei auch hier die ho-

he numerische Apertur des Ölimmersionsobjektivs die Menge der aufgesammelten Fluoreszenz erhöht – und kann nun aufgrund seiner Rotverschiebung den dichroitischen Spiegel DS2 passieren. Die nachfolgenden Filter BP/LP4 (692/LP *BrightLine HC, AHF*; BP 740 - 900, *Hugo Anders*; BP 760 - 865, *Hugo Anders*; BP 785/62, *AHF*) dienen dazu, die restliche Fluoreszenz der Photoschalter von Probe 1 herauszufiltern. Durch Entfernen des klappbaren Umlenkspiegels US3 aus dem Strahlengang trifft die Fluoreszenz des Farbstoffs von Probe 2 nun auf die EMCCD-Kamera (*iXon, DV887 ECS, Andor*) und wird von ihr detektiert. Die Details zur Weiterverarbeitung der Daten finden sich in Abschnitt 6.2.

Entfernt man nun den Umlenkspiegel US2 aus dem Strahlengang und klappt stattdessen den Umlenkspiegel US3 ein, kann die Fluoreszenz von Probe 1 wieder direkt auf die EMCCD-Kamera gelenkt werden, wie Abbildung 4.2 b) zeigt. Damit sind Experimente an fluoreszierenden Diarylethenen auch weiterhin möglich.

Durch diesen Umbau steht nun ein flexibler optischer Aufbau zur Verfügung, mit welchem sowohl Experimente an verschiedenen fluoreszierenden Diarylethenen als auch optische Kaskadierungsexperimente durchgeführt werden können, wobei nur wenige Handgriffe zum Wechsel zwischen den beiden Messmodi nötig sind.

4.3 PROBENPRÄPARATION

Zum Abschluss dieses Kapitels wird die Herstellung der Proben erläutert, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden.

4.3.1 Herstellung von Lösungen

Zur Bestimmung der Absorptions- und Emissionsspektren bei Raumtemperatur werden Lösungen der jeweiligen Substanzen hergestellt.

- Fluoreszierende Diarylethene

Für die Analyse zweier fluoreszierender Diarylethene in Kapitel 5 werden 1,2-Bis(2-methyl-1-benzothiophen-1,1-dioxid-3-yl)perfluorocyclopenten (im Folgenden

abgekürzt als PS1) und 1,2-Bis(2-ethyl-6-phenyl-1-benzothiophen-1,1-dioxid-3-yl)-perfluorocyclopenten (im Folgenden PS2 genannt) verwendet, deren chemische Strukturen in Abschnitt 5.1 vorgestellt werden. Die Synthese der beiden Photoschalter erfolgt am Lehrstuhl *Makromolekulare Chemie I* der Universität Bayreuth, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Mukundan Thelakkat. Für die Herstellung von Lösungen zur spektralen Charakterisierung in Abschnitt 5.2 wird PS1 in einer Konzentration von $c = 1,20 \cdot 10^{-5}$ mol/l in Toluol (Uvasol) und PS2 in einer Konzentration von $c = 2,72 \cdot 10^{-6}$ mol/l ebenfalls in Toluol (Uvasol) gelöst.

- Farbstoff Pyridine 2

Für die Kaskadierungsexperimente in Kapitel 6 wird der Farbstoff Pyridine 2 (1-Ethyl-4-(4-(p-Dimethylaminophenyl)-1,3-butadienyl)-pyridinium Perchlorat, LDS722, $M_w = 378,85$ Da, Lambdachrome Laser Dyes, Lambda Physik [89]) verwendet, siehe hierzu auch Abbildung 6.1. Für die spektrale Untersuchung in Abschnitt 6.1 wird Pyridine 2 in einer Konzentration von $c = 4,7 \cdot 10^{-6}$ mol/l in Ethanol (Uvasol) gelöst.

Die Absorptionsspektren werden dabei jeweils mit *Lambda 750, Perkin Elmer* aufgenommen, die Emissionsspektren mit *Cary Eclipse, Varian*.

4.3.2 Filmherstellung

Nun wird die Herstellung dünner Filme erläutert, welche für Experimente am optischen Aufbau, siehe Abbildung 4.1 bzw. Abbildung 4.2, verwendet werden.

- Charakterisierung der Photoschalter PS1 und PS2

Für die Experimente zur Charakterisierung der beiden fluoreszierenden Diarylethene in Abschnitt 5.3 werden die Photoschalter jeweils in einer PMMA-Matrix immobilisiert. Hierzu werden zunächst Stammlösungen mit den Photoschaltern in Toluol (Uvasol) in einer Konzentration von $c = 2,2 \cdot 10^{-5}$ mol/l für PS1 beziehungsweise $c = 2,7 \cdot 10^{-5}$ mol/l für PS2 hergestellt. Für die Matrix-Lösung wird PMMA (PSS, PDI=1,05, $M_w = 9590$ Da) in einer Konzentration von 10 mg PMMA pro 1 ml Toluol gelöst. Im Anschluss daran werden die Stammlösungen der beiden Photoschalter jeweils im Volumenverhältnis 1 : 1 mit der Matrix-Lösung

gemischt. Von diesen Mischungen werden jeweils 30 μl auf Quarzsubstrate (UQG Optics, 24 mm \times 0,17 mm) rotationsbeschichtet (10 s bei 500 Umdrehungen pro Minute, 60 s bei 2000 Umdrehungen pro Minute).

- Kaskadierungsexperimente

Für die Probenpräparation der Kaskadierungsexperimente aus Abschnitt 6.2 werden zunächst Stammlösungen von PS2 in Toluol (Uvasol) in einer Konzentration von $c = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l beziehungsweise Pyridine 2 in Ethanol (Uvasol) in einer Konzentration von $c = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l hergestellt. Zur Herstellung der Matrixlösung für PS2 wird PMMA (PSS, PDI=1,05, $M_W = 9590$ Da) in einer Konzentration von 10 mg PMMA pro 1 ml Toluol gelöst, für die Matrixlösung für Pyridine 2 wird PEG (SIGMA Life Science, BioUltra, 6000) in einer Konzentration von 10 mg PEG pro 1 ml Ethanol gelöst. Im Anschluss daran werden die Stammlösungen im Volumenverhältnis 1 : 1 mit der jeweiligen Matrix-Lösung gemischt. Von diesen Mischungen werden jeweils 30 μl auf Quarzsubstrate (UQG Optics, 24 mm \times 0,17 mm) rotationsbeschichtet (10 s bei 500 Umdrehungen pro Minute, 60 s bei 2000 Umdrehungen pro Minute).

CHARAKTERISIERUNG ZWEIER FLUORESZIERENDER DITHIENYLETHENE

Für die Umsetzung der optischen Kaskade, wie sie nach Abschnitt 3.2 geplant ist, liegt der erste wichtige Schritt darin, einen dafür geeigneten Photoschalter auszuwählen. Deshalb werden im Zuge dieses Kapitels zwei verschiedene fluoreszierende Dithienylethene (Synthese am Lehrstuhl *Makromolekulare Chemie I* der Universität Bayreuth, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Mukundan Thelakkat) in Bezug auf ihre spektralen Eigenschaften (siehe Abschnitt 5.2) sowie ihr Schaltverhalten im Ensemble bei Modulationsmessungen im dünnen Film (Abschnitt 5.3) analysiert. Im Rahmen dessen wird in Abschnitt 5.4 ein kinetisches Modell entwickelt, das zur Einordnung und Interpretation der Daten der Modulationsmessungen dient. Anhand dieser umfassenden Charakterisierung kann schließlich in Abschnitt 5.5 ausgewählt werden, welcher Photoschalter und welche Art von Experiment sich am besten für die im Rahmen dieser Arbeit geplante optische Kaskadierung eignet.

Die Messungen und Ergebnisse dieses Kapitels sind in [90] veröffentlicht, weshalb dieses Kapitel dieser Veröffentlichung folgt und sie zitiert.

5.1 CHEMISCHE STRUKTUR DER PHOTOSCHALTER

Die beiden untersuchten Photoschalter PS1 (1,2-Bis(2-methyl-1-benzothiophen-1,1-dioxid-3-yl)perfluorocyclpenten), welches in Abbildung 5.1 links gezeigt ist, und PS2 (1,2-Bis(2-ethyl-6-phenyl-1-benzothiophen-1,1-dioxid-3-yl)-perfluorocyclopenten), siehe Abbildung 5.1 rechts, gehören zu den fluoreszierenden Diarylethenen, welche in Unterabschnitt 2.3.3 beschrieben wurden und können sowohl in einer geöffneten Konformation vorliegen, siehe den oberen Teil von Abbildung 5.1, als auch in einer geschlossenen Konformation, siehe den unteren Abschnitt von Abbildung 5.1. Die

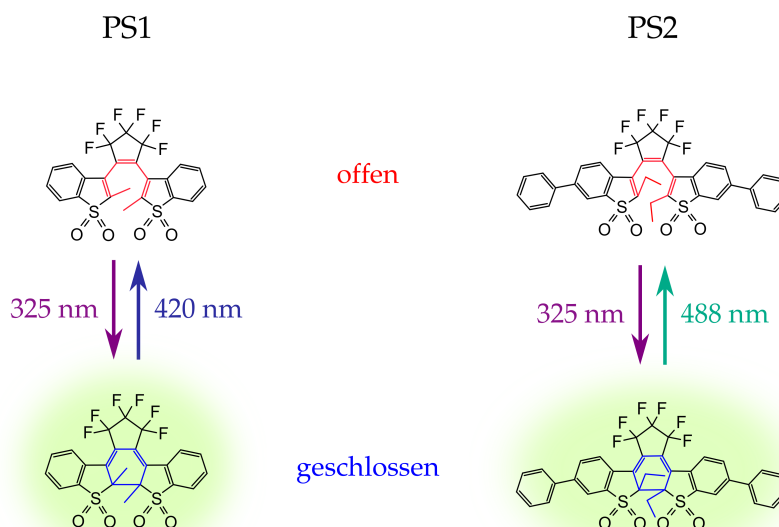


Abbildung 5.1. Chemische Struktur der beiden analysierten Photoschalter PS1 (links) und PS2 (rechts). Die geöffneten Konformationen der Photoschalter sind im oberen Teil der Abbildung gezeigt, die geschlossenen Konformationen im unteren Teil. Die Fluoreszenz der beiden geschlossenen Konformationen ist jeweils durch die grünen Schattierungen angedeutet. Die Wellenlängen der reversiblen Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen sind neben den entsprechenden Pfeilen angegeben. Aus [90], modifiziert.

Fluoreszenz der beiden geschlossenen Konformationen ist durch die grünen Schattierungen veranschaulicht. Die Ringschlussreaktion der zwei Photoschalter wird jeweils durch ultraviolettes Licht (325 nm) initiiert, die Ringöffnungsreaktion durch Licht im sichtbaren Spektralbereich, genauer durch 420 nm für PS1 und 488 nm für PS2.

5.2 SPEKTRALE EIGENSCHAFTEN IN LÖSUNG

Zunächst werden die Absorptions- und Emissionsspektren der beiden Photoschalter PS1 und PS2 in Lösung bei Raumtemperatur vermessen, die Probenpräparation hierzu folgt Unterabschnitt 4.3.1. Die Spektren von PS1 sind in Abbildung 5.2 a) gezeigt,

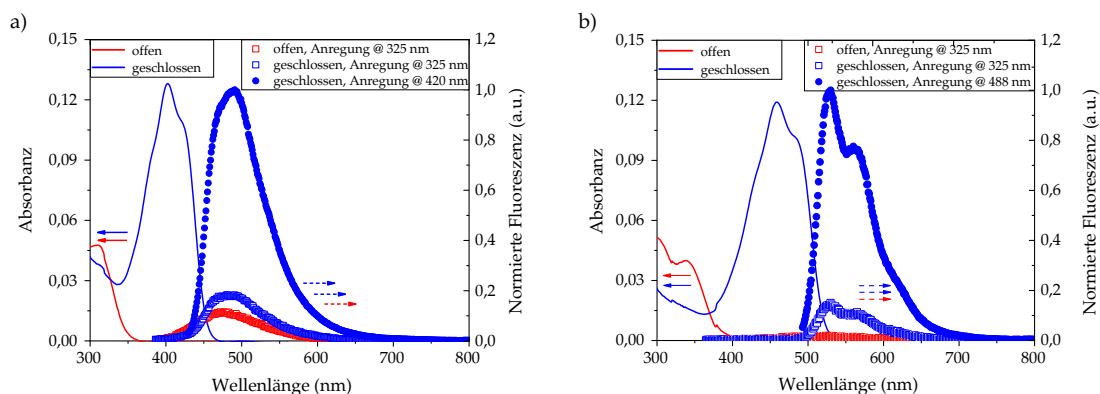


Abbildung 5.2. Absorptions- und Emissionsspektren der Photoschalter PS1 und PS2 in Toluol bei Raumtemperatur. Dabei beziehen sich die roten Spektren jeweils auf die offene Konformation, die blauen auf die geschlossene Konformation. a) zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren von PS1. Die durchgezogenen Linien zeigen die Absorptionsspektren in Bezug auf die linke Skala. Die leeren roten Rechtecke zeigen die Emission der offenen Konformation bei Anregung mit 325 nm, die leeren blauen Rechtecke die Emission der geschlossenen Konformation bei Anregung mit 325 nm und die ausgefüllten blauen Kreise die Emission der geschlossenen Konformation bei Anregung mit 420 nm. Die Emissionsspektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf das Maximum des letztgenannten Spektrums normiert, siehe rechte Skala. b) zeigt die Spektren von PS2. Die durchgezogenen Linien zeigen die Absorptionsspektren in Bezug auf die linke Skala. Die leeren roten Rechtecke zeigen die Emission der offenen Konformation bei Anregung mit 325 nm, die leeren blauen Rechtecke die Emission der geschlossenen Konformation bei Anregung mit 325 nm und die ausgefüllten blauen Kreise die Emission der geschlossenen Konformation bei Anregung mit 488 nm. Auch hier wurden die Emissionsspektren zur besseren Vergleichbarkeit auf das Maximum des letztgenannten Spektrums normiert, siehe rechte Skala. Beide aus [90], modifiziert.

die Spektren von PS2 in Abbildung 5.2 b). Die roten Spektren beziehen sich dabei jeweils auf die offene Konformation, die blauen auf die geschlossene Konformation.

Das Absorptionsspektrum der offenen Konformation von PS1 (rote durchgezogene Kurve in Abbildung 5.2 a)) zeigt eine Absorptionsbande im ultravioletten Spektralbereich bei etwa 300-350 nm. Die geschlossene Konformation (blaue durchgezogene Kurve in Abbildung 5.2 a)) zeigt eine etwas geringere Absorption im ultravioletten Spektralbereich, dafür eine deutlich stärkere Absorptionsbande im Bereich um 400 nm. Wird PS1 mit einer Wellenlänge von 325 nm angeregt, so zeigt sich sowohl in der offenen Konformation (leere rote Rechtecke in Abbildung 5.2 a)) als auch in der geschlossenen Konformation (leere blaue Rechtecke in Abbildung 5.2 a)) eine Emission im Bereich von etwa 450-600 nm. Regt man die geschlossene Konformation von PS1 jedoch mit 420 nm an (gefüllte blaue Kreise in Abbildung 5.2 a)), so ist eine deutlich stärkere Emission im Bereich von 450-650 nm erkennbar.

PS2 zeigt in der offenen Konformation eine Absorption (rot durchgezogene Linie in Abbildung 5.2 b)) im Bereich von etwa 300-350 nm. In der geschlossenen Konformation ist die Absorption (blau durchgezogene Linie in Abbildung 5.2 b)) im ultravioletten Spektralbereich geringer, dafür liegt jedoch eine starke Absorptionsbande im Bereich von 400-500 nm mit einem Maximum bei etwa 450 nm vor. Regt man die offene Konformation mit einer Wellenlänge von 325 nm an, so zeigt sich eine sehr schwache Emission (leere rote Rechtecke in Abbildung 5.2 b)) um 550 nm. Die Anregung der geschlossenen Konformation mit 325 nm (leere blaue Rechtecke in Abbildung 5.2 b)) führt zu einer deutlich ausgeprägteren Emission im Bereich um 500-600 nm. Regt man die geschlossene Konformation jedoch mit 488 nm an (gefüllte blaue Kreise in Abbildung 5.2 b)), so ist die Emission nochmals deutlich stärker ausgeprägt und deckt einen Bereich von 500-650 nm ab, wobei das Maximum bei etwa 530 nm liegt.

Die Betrachtung der Emissionsspektren verdeutlicht, dass die Photoschalter PS1 und PS2 hauptsächlich in ihren geschlossenen Konformationen durch Anregung im sichtbaren Spektralbereich fluoreszieren. So führt lediglich die Anregung der geschlossenen Konformationen mit 420 nm (PS1) bzw. 488 nm (PS2) (blaue gefüllte Kreise in Abbildung 5.2) zu einer deutlich ausgeprägten Fluoreszenz. Die Anregung der geschlossenen Konformationen (leere blaue Rechtecke in Abbildung 5.2) sowie der offenen Konformationen (leere rote Rechtecke in Abbildung 5.2) mit 325 nm liefert für beide Photoschalter eine deutlich geringe Emission. Dennoch ist auch hier eine schwache Fluoreszenz messbar, weshalb diese im Folgenden auch nicht vernachlässigt werden darf.

Dieses unterschiedliche Fluoreszenzverhalten der Photoschalter in den beiden Konformationen soll nun durch die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten der offenen Konformationen Φ_o sowie die der geschlossenen Konformationen Φ_c quantifiziert werden. Diese werden nach [91] relativ zu Standardfarbstoffen bestimmt, wobei als Referenz Coumarin 153 (für PS1) und Rhodamin 6G (für PS2) verwendet werden. Die so ermittelten Fluoreszenzquantenausbeuten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst und liegen in derselben Größenordnung wie Vergleichswerte aus der Literatur, welche für PS1 in Ethylacetat $\Phi_c = 1\%$ [74, 75] und für PS2 in 1,4-Dioxan $\Phi_c = 87\%$ [71, 73, 75, 76, 79], in n-Hexan 92% [76, 79], in CCl_4 89% [76], in Ethanol 76% [79] und in Acetonitril 70% [79] angibt. Anhand der gemessenen Fluoreszenz-

Tabelle 5.1. Gemessene Fluoreszenzquantenausbeuten der offenen Konformationen Φ_o sowie die der geschlossenen Konformationen Φ_c der Photoschalter PS1 und PS2

	PS1	PS2
Φ_o	1,1% bei 325 nm	6,6% bei 325 nm
Φ_c	1,6 % bei 400 nm	90,6% bei 488 nm

quantenausbeuten wird deutlich, dass PS1 auch in seiner geschlossenen Konformation nur ein schwacher Emittor ist, wohingegen PS2 in seiner geschlossenen Konformation mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_c \approx 90\%$ stark fluoresziert.

5.3 MODULATIONSMESSUNGEN IM DÜNNEN FILM

Als nächsten Schritt in der Charakterisierung der beiden fluoreszierenden Photoschalter PS1 und PS2 werden Modulationsmessungen im Ensemble im dünnen Polymethylmethacrylat (PMMA) - Film durchgeführt. Dabei wird sowohl die Ringschlussreaktion als auch die Ringöffnungsreaktion für verschiedene Beleuchtungsbedingungen analysiert.

Die jeweiligen Proben (Details zur Präparation siehe Unterabschnitt 4.3.2) werden für die nachfolgenden Ringschluss- und Ringöffnungsexperimente in das Mikroskop MO1, siehe hierzu Abbildung 4.1, eingebaut, wobei für jede Messung eine neue Stelle an der jeweiligen Probe verwendet wird. Zur Auswertung der Messungen wird ein 7×7 Pixel großer Bereich auf der EMCCD-Kamera betrachtet und die Werte dieser Pixel aufsummiert. Dieser Bereich entspricht dem Gebiet auf der Probe, welches von beiden Lasern beleuchtet wird.

5.3.1 Ringschluss-Experimente im Ensemble

Zur Untersuchung der Ringschlussreaktion von PS1 und PS2 im PMMA-Film bei verschiedenen Anregungsintensitäten werden die Proben kontinuierlich mit 420 nm

(PS1) beziehungsweise 488 nm (PS2) beleuchtet, wohingegen die Beleuchtung bei 325 nm periodisch an- und ausgeschaltet wird¹. Ein Experiment umfasst dabei jeweils zehn Beleuchtungszyklen. Bei PS1 dauert ein Beleuchtungszyklus sieben Sekunden, welche sich aus vier Sekunden reiner Beleuchtung mit 420 nm gefolgt von drei Sekunden mit gleichzeitiger Beleuchtung von 420 nm und 325 nm zusammensetzen. Die EMCCD-Kamera nimmt während eines Experiments eine Serie einzelner Bilder auf, wobei die Beleuchtungszeit eines Einzelbildes 100 ms beträgt. Bei PS2 dauert ein Zyklus 14 Sekunden an, welche sich aus zwölf Sekunden reiner Beleuchtung mit 488 nm gefolgt von zwei Sekunden mit gleichzeitiger Beleuchtung von 488 nm und 325 nm zusammensetzen. Während eines Experiments nimmt die EMCCD-Kamera eine Serie einzelner Bilder auf, wobei die Beleuchtungszeit einer Einzelaufnahme 30 ms beträgt. Die längere Zyklusdauer und alleinige Beleuchtungszeit mit 488 nm bei den PS2-Experimenten (im Vergleich zu den Messungen an PS1) stammt daher, dass die höhere Fluoreszenzquantenausbeute Φ_c von PS2, siehe Tabelle 5.1, zu einer Verringerung der Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion führt, wie in Unterabschnitt 2.3.3 erläutert wurde.

Beispiele für Ringschlussexperimente an PS1 und PS2 sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Beleuchtungszeiten der Laser sind dabei jeweils durch die dunkelblauen (420 nm), cyanfarbenen (488 nm) und violetten (325 nm) Balken an den oberen Bildrändern illustriert. Abbildung 5.3 a) zeigt die Fluoreszenz der PS1-Probe während zehn Beleuchtungszyklen für verschiedene Beleuchtungsintensitäten. Die Intensität der Anregung bei 325 nm beträgt $I_{325} = 0,75 \text{ W/cm}^2$, die Intensitäten der 420 nm Beleuchtung betragen 25 W/cm^2 (schwarze Kurve) beziehungsweise 1 W/cm^2 (orange Kurve). Während der Abschnitte, in denen beide Laser die Probe beleuchten, ist ein starker Anstieg der Fluoreszenz bis zum Erreichen eines Plateaus erkennbar. Dieser Anstieg kommt daher, dass die Beleuchtung mit ultraviolettem Licht die Photoschalter in ihre geschlossene Konformation überführt, welche nun durch die zeitgleiche Beleuchtung mit 420 nm zur Fluoreszenz angeregt wird. Nach Ausschalten der Beleuchtung mit 325 nm liegt ein starker Abfall der Fluoreszenz bis zum Erreichen eines niedrigeren Plateaus vor. Dieser Abfall lässt sich dadurch erklären, dass durch die alleinige Beleuchtung mit 420 nm die Photoschal-

¹ Genauer wird diese sequentielle Beleuchtung mit ultraviolettem Licht durch das Öffnen und Schließen des betreffenden Shutters S realisiert, siehe hierzu Abbildung 4.1. Der Einfachheit halber wird im Folgenden aber von ein- bzw. ausgeschaltetem Laser gesprochen.

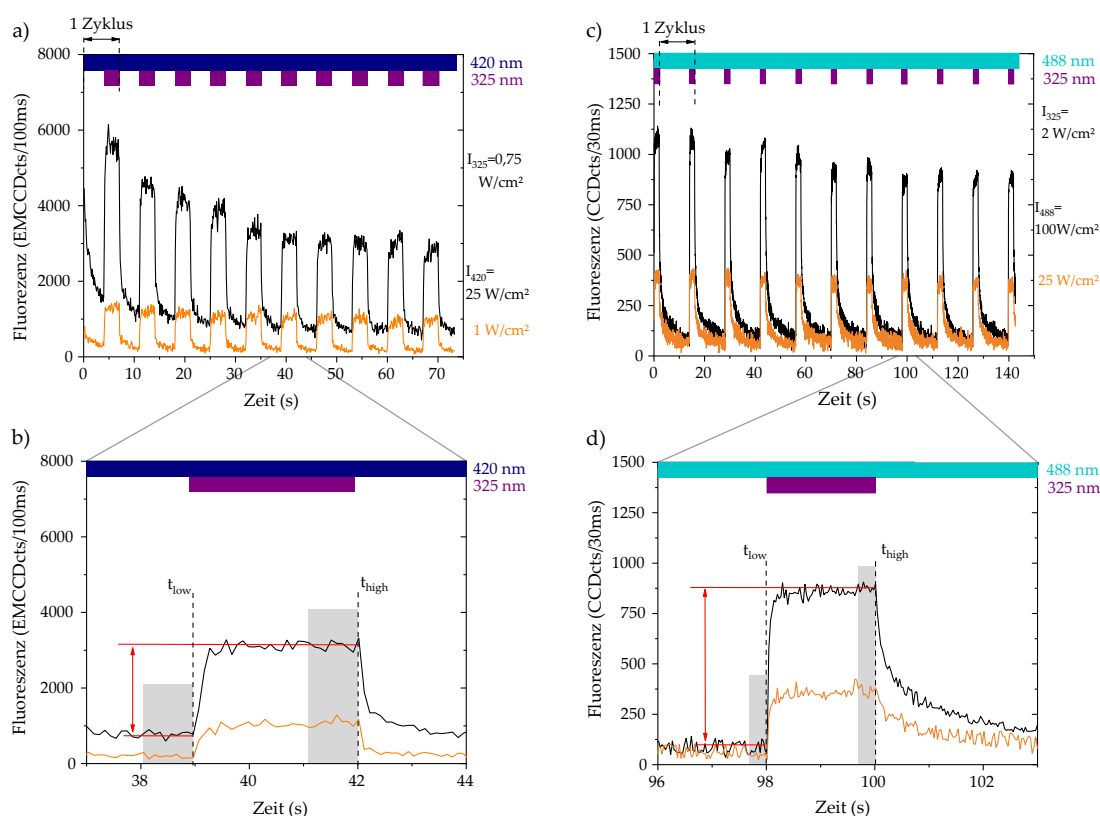


Abbildung 5.3. Gezeigt sind Beispiele für Ringschlusseexperimente an PS1 (links) und PS2 (rechts). a) zeigt die Fluoreszenz der PS1-Probe für zwei verschiedene Beleuchtungsintensitäten. Die Probe wurde kontinuierlich mit 420 nm beleuchtet, dabei betrug die Anregungsintensität 25 W/cm^2 (schwarze Kurve) beziehungsweise 1 W/cm^2 (orange Kurve). Die Beleuchtung bei 325 nm wurde periodisch für 4 Sekunden ausgeschaltet und im Anschluss für 3 Sekunden angeschaltet. Während der Zeiten, in denen die Probe mit ultraviolettem Licht beleuchtet wurde, betrug dessen Intensität $0,75 \text{ W/cm}^2$. Die Beleuchtungszeiten der beiden Laser sind durch die dunkelblauen (420 nm) beziehungsweise violetten Balken (325 nm) an der Bildoberseite illustriert. b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der in a) gezeigten Fluoreszenzsignale. Die beiden grauen Rechtecke markieren die Datenpunkte, welche zur Bestimmung für $F(t_{\text{high}})$ und $F(t_{\text{low}})$, siehe hierzu Unterabschnitt 5.4.3, gemittelt wurden. Diese beiden Niveaus sind für die schwarze Kurve durch die horizontalen, roten Linien gekennzeichnet. Der zugehörige rote Pfeil symbolisiert die entstandene Modulationstiefe. c) zeigt analog Beispiele für Ringschlusseexperimente an PS2. Die Probe wurde kontinuierlich mit 488 nm mit einer Intensität von 100 W/cm^2 (schwarze Kurve) beziehungsweise 25 W/cm^2 (orange Kurve) beleuchtet, wohingegen die Beleuchtung mit 325 nm periodisch für 12 Sekunden aus- und 2 Sekunden angeschaltet wurde. Während der Zeiten, in denen die Probe mit ultraviolettem Licht beleuchtet wurde, beträgt dessen Intensität 2 W/cm^2 . Auch hier sind die Beleuchtungszeiten durch cyanfarbene (488 nm) sowie violette (325 nm) Balken am oberen Bildrand veranschaulicht. d) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der in c) gezeigten Fluoreszenzsignale. Die grauen Rechtecke und roten Markierungen sind analog zu b). Alle aus [90], modifiziert.

ter in der geschlossenen Konformation entweder fluoreszieren oder in die geöffnete Konformation überführt werden können. Da Photoschalter der offenen Konformati-

on bei Anregung mit 420 nm nicht fluoreszieren, sinkt die detektierte Fluoreszenz mit andauernder Beleuchtung im sichtbaren Spektralbereich. Während der ersten fünf Zyklen ist erkennbar, dass die Fluoreszenzplateaus, welche nach Hinzuschalten der UV-Beleuchtung entstehen, leicht sinken, was auf Photobleichen schließen lässt. So sind die PS1-Moleküle, welche nahe der Oberfläche der PMMA-Schicht liegen, Sauerstoff ausgesetzt, welcher dafür bekannt ist, photochemische Reaktionen zu induzieren [47, 92]. Sobald diese Moleküle nahe der Grenzfläche gebleicht sind, bleiben die Plateaus der Fluoreszenzsignale auf etwa einem konstanten Niveau. Abbildung 5.3 b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt eines einzelnen Abschnitts mit zugeschalteter Beleuchtung bei 325 nm. Hier ist deutlich erkennbar, dass mit Beginn der UV-Beleuchtung die Fluoreszenz der Photoschalter PS1 auf einer Zeitskala von wenigen Sekunden ansteigt, bis zum Zeitpunkt t_{high} ein konstantes Niveau mit hoher Fluoreszenz erreicht ist. Wird die Beleuchtung der Probe mit 325 nm blockiert, so sinkt die Fluoreszenz auf einer ähnlichen Zeitskala, bis sie zum Zeitpunkt t_{low} ein konstantes, niedriges Fluoreszenzniveau erreicht.

Abbildung 5.3 c) und d) zeigen Beispiele für Ringschlusseperimente an PS2. Hierbei beträgt die UV-Intensität 2 W/cm^2 , die Intensitäten der Beleuchtung mit 488 nm sind 100 W/cm^2 (schwarze Kurve) beziehungsweise 25 W/cm^2 (orange Kurve). Bei den Experimenten an PS2 können dieselben Beobachtungen wie bei PS1 getroffen werden: So ist auch hier eine Modulation der Fluoreszenz zwischen einem hohen Fluoreszenzniveau (bei gleichzeitiger Beleuchtung mit beiden Lasern) und einem niedrigen Fluoreszenzniveau (alleinige Beleuchtung mit 488 nm) erkennbar. Auch die Zeitskala von einigen Sekunden, auf welcher der Fluoreszenzanstieg beziehungsweise -abfall stattfindet, ist bei PS2 analog wie bei PS1 erkennbar.

Damit findet die Fluoreszenzmodulation des Ensembles fluoreszierender Diarylethene im Vergleich zu molekularen Photoschalter-Farbstoff-Systemen genau entgegengesetzt statt – während das hohe Fluoreszenzniveau $F(t_{\text{high}})$ beim Photoschalter-Farbstoff-System bei alleiniger Beleuchtung mit Licht im sichtbaren Spektralbereich vorliegt, vergleiche Abbildung 2.9, liegt es bei fluoreszierenden Diarylethenen bei gleichzeitiger Beleuchtung mit beiden Wellenlängen vor, vergleiche Abbildung 5.3. Zur Quantifizierung der Fluoreszenzmodulation, welche in Abbildung 5.3 erkennbar ist, wird der Kontrast

$$C = \frac{F(t_{\text{high}}) - F(t_{\text{low}})}{F(t_{\text{high}})} \quad (5.1)$$

verwendet, welcher auch schon in Unterabschnitt 2.3.4 eingeführt wurde. Dabei bezieht sich $F(t_{\text{high}})$ auf das hohe Fluoreszenzniveau, welches bei gleichzeitiger Beleuchtung mit 325 nm und 420 nm (PS1) bzw. 488 nm (PS2) erreicht wird. $F(t_{\text{low}})$ bezieht sich dementsprechend auf das niedrige Fluoreszenzniveau, welches bei alleiniger Beleuchtung mit 420 nm (PS1) bzw. 488 nm (PS2) erreicht wird, siehe jeweils Abbildung 5.3 b) und d). Zur Bestimmung eines Zahlenwerts für $F(t_{\text{high}})$, $F(t_{\text{low}})$ und damit auch für den Kontrast C für jeden einzelnen Zyklus werden jeweils die letzten zehn Datenpunkte der Fluoreszenz vor An- beziehungsweise Ausschalten der UV-Beleuchtung gemittelt. Diese Datenpunkte sind mit den grauen Rechtecken in Abbildung 5.3 b) und d) markiert. Damit das beobachtete Photobleichen die Bestimmung des Kontrastes eines Experiments nicht beeinflusst, werden für jedes Experiment die Kontrastwerte über die letzten fünf Zyklen gemittelt.

Insgesamt wurde bei den Ringschlussexperimenten an PS1 die Intensitäten I_{325} von 0,05 bis 1,25 W/cm^2 und I_{420} zwischen 1 und 500 W/cm^2 variiert. Bei PS2 wurden die Intensitäten I_{325} von 0,05 bis 5 W/cm^2 und I_{488} zwischen 5 und 1000 W/cm^2 variiert. Der Kontrast, welcher für jede dieser Experimente ermittelt wurde, ist in Abbildung 5.4 a) für PS1 und b) für PS2 als zweidimensionale Farbdarstellung als Funktion der Anregungsintensitäten I_{325} und I_{420} (PS1) bzw. I_{488} (PS2) gezeigt. Es ist erkennbar, dass die erreichten Kontrastwerte einen großen Bereich von $C \approx 0,4$

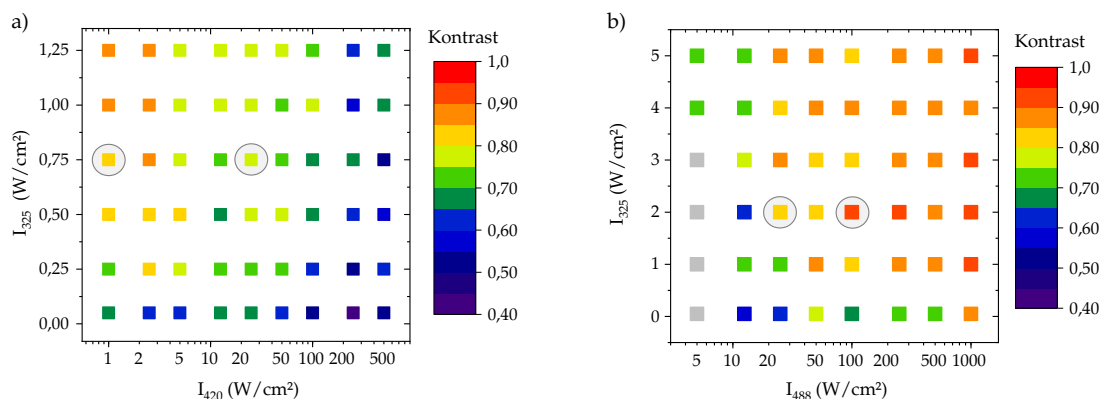


Abbildung 5.4. Zweidimensionale Farbdarstellung des erreichten Kontrastes als Funktion der Beleuchtungsintensitäten. a) zeigt die Ergebnisse für PS1, b) die Ergebnisse für PS2. Die horizontale Achse entspricht der Anregungsintensität bei 420 nm (PS1) beziehungsweise 488 nm (PS2), die vertikale Achse zeigt jeweils die Intensität bei 325 nm. Die erreichten Kontrastwerte sind als Farbcode dargestellt. Die grau eingekreisten Datenpunkte entsprechen den Messungen, welche in Abbildung 5.3 gezeigt wurden. Die grauen Datenpunkte in b) zeigen Messungen, bei denen das Signal-Rausch-Verhältnis nicht ausreichte, um den Kontrast zu ermitteln. Beide aus [90], modifiziert.

bis etwa $C \approx 0,95$ abdecken. Dabei kann für beide Photoschalter ein sehr hoher Kontrast ($C \geq 0,85$, orange und rote Datenpunkte in Abbildung 5.4) erreicht werden, wobei für PS1 deutlich weniger Experimente einen hohen Kontrast liefern als für PS2. Für PS1 liegt der höchste ermittelte Kontrast bei $C = 0,89$ und wurde bei einem Experiment mit vergleichsweise hoher UV-Intensität ($I_{325} = 1,25 \text{ W/cm}^2$) aber niedriger Intensität bei 420 nm (1 W/cm^2) erreicht. Bei PS2 war der höchste Kontrast mit $C = 0,93$ sogar noch größer und wurde bei einem Experiment mit hoher UV-Intensität ($I_{325} = 2 \text{ W/cm}^2$) und hoher Intensität bei 488 nm (1000 W/cm^2) erreicht.

5.3.2 Ringöffnungs-Experimente im Ensemble

Zur Untersuchung der Ringöffnungsreaktion von PS1 und PS2 im PMMA-Film bei verschiedenen Anregungsintensitäten werden die Proben kontinuierlich mit 325 nm beleuchtet, wohingegen die Beleuchtung bei 420 nm (PS1) beziehungsweise 488 nm (PS2) periodisch an- und ausgeschaltet wird. Bei PS1 umfasst ein Experiment zehn Zyklen. Dabei dauert ein Zyklus sieben Sekunden, welche sich aus vier Sekunden gleichzeitiger Beleuchtung mit 325 nm und 420 nm gefolgt von drei Sekunden alleiniger Beleuchtung mit 325 nm zusammensetzen. Die EMCCD-Kamera nimmt während eines Experiments eine Serie einzelner Bilder auf, wobei die Beleuchtungszeit eines Einzelbildes 100 ms beträgt. Bei PS2 umfasst ein Experiment 20 Zyklen. Auch hier dauert ein Zyklus sieben Sekunden an, welche sich nun aber aus fünf Sekunden gleichzeitiger Beleuchtung mit 325 nm und 488 nm, gefolgt von zwei Sekunden alleiniger Beleuchtung mit 325 nm zusammensetzen. Während eines Experiments nimmt die EMCCD-Kamera eine Serie einzelner Bilder auf, wobei die Beleuchtungszeit einer Einzelaufnahme 30 ms beträgt.

Beispiele für Ringöffnungsexperimente an PS1 und PS2 für verschiedene Anregungsintensitäten sind in Abbildung 5.5 gezeigt. Die Beleuchtungszeiten der Laser sind dabei jeweils durch die dunkelblauen (420 nm), cyanfarbenen (488 nm) und violetten (325 nm) Balken an den oberen Bildrändern illustriert. Die Fluoreszenz während der gesamten Ringöffnungsexperimente ist für PS1 in Abbildung 5.5 a) und für PS2 in Abbildung 5.5 c) gezeigt, ein vergrößerter Ausschnitt eines einzelnen Beleuchtungszyklus ist jeweils in Abbildung 5.5 b) und d) dargestellt.

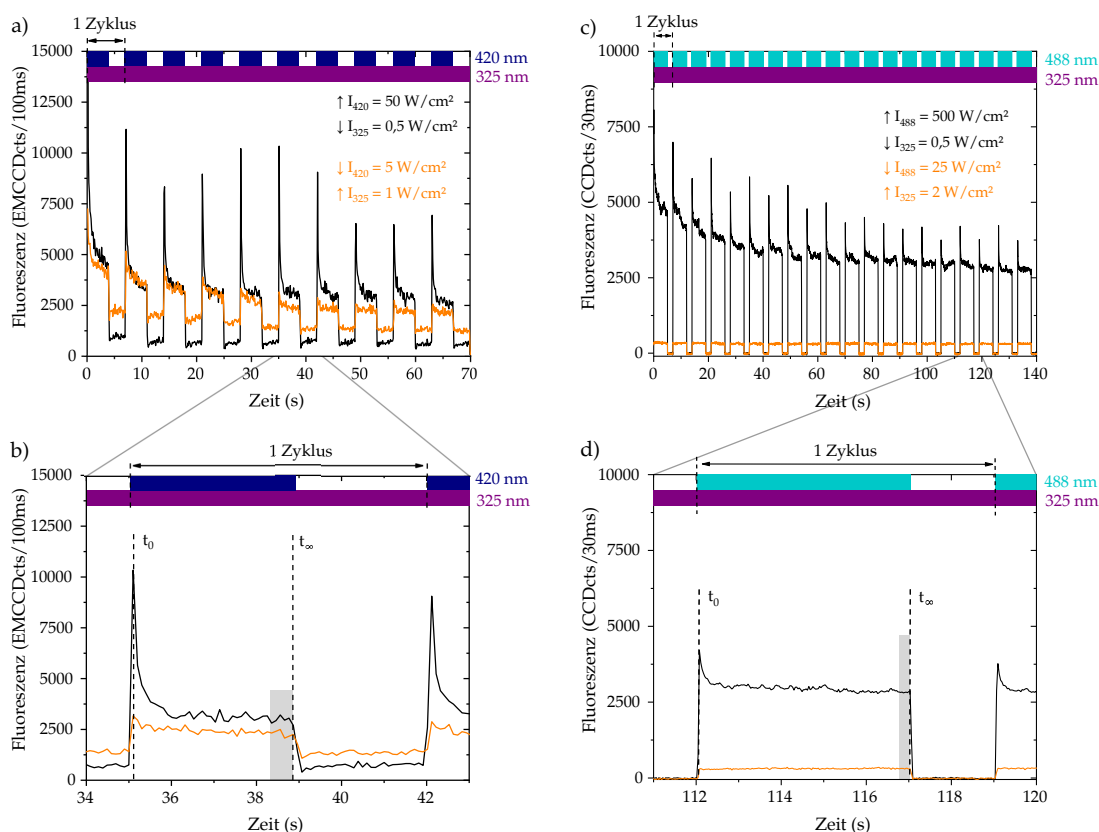


Abbildung 5.5. Beispiele für Ringöffnungsexperimente an PS1 (links) und PS2 (rechts). a) zeigt die Fluoreszenz der PS1-Probe für zwei verschiedene Beleuchtungsintensitäten. Die schwarze Kurve zeigt ein Experiment für $I_{420} = 50 \text{ W/cm}^2$ und $I_{325} = 0,5 \text{ W/cm}^2$, die orange Kurve zeigt eine Messung mit $I_{420} = 5 \text{ W/cm}^2$ und $I_{325} = 1 \text{ W/cm}^2$. Die Pfeile neben den angegebenen Anregungsintensitäten symbolisieren, ob es sich um vergleichsweise hohe (Pfeil nach oben) oder niedrige (Pfeil nach unten) Intensitäten im Rahmen der durchgeführten Ringöffnungsexperimente handelt. Die Probe wurde kontinuierlich mit 325 nm beleuchtet, wohingegen die Beleuchtung bei 420 nm periodisch für vier Sekunden ein- und für drei Sekunden ausgeschaltet wurde. Die Beleuchtungszeiten sind durch die dunkelblauen (420 nm) und violetten (325 nm) Balken am oberen Bildrand veranschaulicht. b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus den in a) gezeigten Messungen. Die grauen Rechtecke markieren die Datenpunkte, welche zur Bestimmung von $F(t_\infty)$ (siehe Abschnitt 5.4) gemittelt werden. c) zeigt die Fluoreszenz der PS2-Probe für zwei verschiedene Anregungsintensitäten. Die schwarze Kurve zeigt ein Experiment für $I_{488} = 500 \text{ W/cm}^2$ und $I_{325} = 0,5 \text{ W/cm}^2$, die orange Kurve eine Messung mit $I_{488} = 25 \text{ W/cm}^2$ und $I_{325} = 2 \text{ W/cm}^2$. Die Pfeile neben den angegebenen Anregungsintensitäten symbolisieren, ob es sich um vergleichsweise hohe (Pfeil nach oben) oder niedrige (Pfeil nach unten) Intensitäten im Rahmen der durchgeführten Ringöffnungsexperimente handelt. Die Probe wurde kontinuierlich mit 325 nm beleuchtet, wohingegen die Beleuchtung bei 488 nm periodisch für fünf Sekunden ein- und für zwei Sekunden ausgeschaltet wurde. Die Beleuchtungszeiten sind durch die cyanfarbenen (488 nm) und violetten (325 nm) Balken am oberen Bildrand veranschaulicht. d) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus den in c) gezeigten Messungen. Die grauen Rechtecke markieren analog zu b) die Datenpunkte, welche zur Bestimmung von $F(t_\infty)$ (siehe Abschnitt 5.4) gemittelt werden. Alle aus [90], modifiziert.

Die schwarze Kurve in Abbildung 5.5 a) und b) zeigt ein Ringöffnungsexperiment für PS1, welches eine (im Rahmen der durchgeführten Ringöffnungsexperimente) vergleichsweise geringe Anregungsintensität bei 325 nm ($0,5 \text{ W/cm}^2$) und hohe Intensität bei 420 nm (50 W/cm^2) aufweist. Diese Kombination aus Anregungsintensitäten führt bei Beginn der Beleuchtung mit 420 nm zum Zeitpunkt t_0 jeweils zu deutlich ausgeprägten Fluoreszenzspitzen, bevor die Fluoreszenz auf einer Zeitskala von wenigen Sekunden abfällt und schließlich zum Zeitpunkt t_∞ jeweils ein niedriges Fluoreszenzniveau erreicht. Die orange Kurve in Abbildung 5.5 a) und b) zeigt ein Experiment mit vergleichsweise niedrigem I_{420} (5 W/cm^2) und hohem I_{325} (1 W/cm^2). Bei dieser Kombination aus Anregungsintensitäten sind nahezu keine Fluoreszenzspitzen mehr erkennbar und die Fluoreszenz gleicht einem Rechtecksignal, welches eine konstante Fluoreszenz während der Beleuchtung mit beiden Wellenlängen aufweist. Für PS2, siehe Abbildung 5.5 c) und d), liegen qualitativ dieselben Beobachtungen vor, allerdings sind die Beleuchtungsintensitäten I_{488} deutlich größer. Dies liegt wiederum daran, dass die hohe Fluoreszenzquantenausbeute Φ_c der geschlossenen Konformation von PS2, siehe Tabelle 5.1, eine geringe Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion zur Folge hat, wie in Unterabschnitt 2.3.3 erläutert wurde.

Das Zustandekommen dieser zwei verschiedener Arten an Fluoreszenzsignalen für verschiedene Beleuchtungsbedingungen - die schwarzen Kurven mit ausgeprägten Fluoreszenzspitzen sowie die orangen Kurven, welche einem Rechtecksignal ähneln - ist qualitativ einfach erklärbar. Bei alleiniger Beleuchtung mit 325 nm werden die Photoschalter jeweils in ihre geschlossene Konformation initialisiert. Wird nun zusätzlich eine Beleuchtung mit 420 nm (PS1) bzw. 488 nm (PS2) eingeschaltet, werden die Photoschalter in geschlossener Konformation zur Fluoreszenz angeregt, was den deutlichen Anstieg der Fluoreszenz bedingt. Eine mehrere Sekunden andauernde Beleuchtung mit sichtbarem Licht hoher Intensität (entspricht den schwarzen Kurven in Abbildung 5.5) führt - da die zeitgleiche Beleuchtung mit ultraviolettem Licht nur von geringer Intensität ist - aber auch zu einem Schalten der Photoschalter in die offene Konformation, welche bei Anregung mit sichtbarem Licht nicht fluoresziert und daher auch als Dunkelzustand bezeichnet werden kann. Dieses Schalten in die offene Konformation und die damit verbundene Entvölkerung des geschlossenen, stark fluoreszierenden Zustands erklärt den Abfall der Fluoreszenz bis zum

Erreichen eines Gleichgewichtsniveaus bei t_{∞} . Dieses Fluoreszenzverhalten erinnert stark an die bereits bekannte Entvölkerung des Singulett-Grundzustands eines organischen Moleküls, welches aufgrund von Intersystem-Crossing in den weniger bzw. nicht emittierenden Triplett-Zustand überführt wird [93, 94]. Zudem macht es die Photoschalter zu vielversprechenden Kandidaten für Anwendungen in der hochauflösenden Mikroskopie, welche auf der Entvölkerung emittierender Zustände beruhen, wie beispielsweise die STED-Mikroskopie (engl. *stimulated emission depletion*) [15, 95], GSD-Mikroskopie (engl. *ground state depletion*) [96, 97], RESOLFT-Mikroskopie (engl. *reversible saturable optical fluorescence transitions*) [21, 22] oder DSOM (engl. *dynamic saturation optical microscopy*) [98].

Wird das Verhältnis der Beleuchtungsintensitäten umgekehrt und eine niedrige Anregungsintensität im sichtbaren Spektralbereich sowie eine hohe Intensität bei 325 nm angelegt (entspricht den orangen Kurven in Abbildung 5.5), so ist der Anstieg der Fluoreszenz nach Einschalten der Beleuchtung mit 420 nm bzw. 488 nm aufgrund der niedrigen Anregungsintensität zunächst deutlich geringer als bei den schwarzen Kurven. Die andauernde Beleuchtung im sichtbaren Spektralbereich führt nun jedoch zu keiner deutlichen Entvölkerung des geschlossenen Zustands, da die zeitgleiche Beleuchtung mit ultraviolettem Licht hoher Intensität dem entgegenwirkt und die Bevölkerung des geschlossenen Zustands aufrecht erhält.

5.4 ENTWICKLUNG EINES KINETISCHEN MODELLS

Nachdem die Beobachtungen der Ringschluss- und Ringöffnungsexperimente beschrieben wurden, wird in diesem Abschnitt (analog zum bereits charakterisierten Verhalten molekularer Photoschalter-Farbstoff-Systeme nach Unterabschnitt 2.3.4) ein kinetisches Modell entwickelt, um die Abhängigkeit der Fluoreszenzsignale der Modulationsmessungen von den jeweiligen Beleuchtungsbedingungen zu quantifizieren.

5.4.1 Ein simples Modell als Ausgangspunkt

Dieses kinetische Modell soll zunächst so einfach wie möglich gehalten werden. Zu Beginn soll der erreichte Kontrast der Ringschlussexperimente, siehe Abbildung 5.4, genauer betrachtet werden. Nach Gleichung 5.1 ist für die Bestimmung des Kontrastes die Fluoreszenz zu den Zeitpunkten t_{high} und t_{low} , siehe Abbildung 5.3, von Interesse. Zur Bestimmung dieser Niveaus wird zunächst die Gesamtzahl der fluoreszierenden Diarylethene im Ensemble als konstant angenommen

$$N_{\text{total}} = N_{\text{closed}}(t) + N_{\text{open}}(t) = \text{const.}, \quad (5.2)$$

wobei N_{closed} und N_{open} die Anzahl der Moleküle in der geschlossenen bzw. offenen Form bezeichnet. Die Änderung der Populationen der Diarylethene in der offenen und geschlossenen Form kann durch die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_{\text{open}}(t) &= -k_{\text{oc}} N_{\text{open}}(t) + k_{\text{co}} N_{\text{closed}}(t) = \\ &= -k_{\text{oc}} N_{\text{open}}(t) + k_{\text{co}} [N_{\text{total}} - N_{\text{open}}(t)] = -\frac{d}{dt} N_{\text{closed}}(t), \end{aligned} \quad (5.3)$$

beschrieben werden, wobei k_{co} und k_{oc} wieder die Ringöffnungs- und Ringschlussrate bezeichnen (co für closed \rightarrow open, oc für open \rightarrow closed) und gegeben sind durch

$$\begin{aligned} k_{\text{co}} &= \frac{I_{420/488}}{h\nu_{420/488}} \sigma_{420/488,c} \varphi_{\text{co}} \\ k_{\text{oc}} &= \frac{I_{325}}{h\nu_{325}} \sigma_{325,o} \varphi_{\text{oc}}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Dabei bezeichnet der Faktor $\frac{I}{h\nu}$ erneut den Photonenfluss bei der jeweiligen Wellenlänge, σ den Absorptionsquerschnitt des offenen (o) bzw. geschlossenen (c) Diarylethens bei der entsprechenden Wellenlänge und φ die Quantenausbeute für die Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion.

Unter Annahme eines Gleichgewichtszustands zu den Zeitpunkten t_{high} und t_{low} können durch das Lösen von Gleichung 5.3 die Populationen N_{open} und N_{closed} zu

diesen beiden Zeitpunkten bestimmt werden. Dies liefert für die Beleuchtung mit beiden Wellenlängen, was dem Zeitpunkt t_{high} entspricht, vergleiche Abbildung 5.3,

$$\begin{aligned} N_{\text{open}}(t_{\text{high}}) &= \frac{k_{\text{co}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} N_{\text{total}} \\ N_{\text{closed}}(t_{\text{high}}) &= \frac{k_{\text{oc}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} N_{\text{total}}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Für den Zeitpunkt t_{low} , für welchen $I_{325} = 0$ und damit $k_{\text{oc}} = 0$ gilt, vergleiche Abbildung 5.3 und Gleichung 5.4, lauten die entsprechenden Gleichgewichtspopulationen

$$\begin{aligned} N_{\text{open}}(t_{\text{low}}) &= N_{\text{total}} \\ N_{\text{closed}}(t_{\text{low}}) &= 0. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Berücksichtigt man, dass auch ultraviolettes Licht die Diarylethene zur Fluoreszenz anregen kann, siehe hierzu Abbildung 5.2, ist das detektierte Fluoreszenzsignal des Ensembles gegeben durch

$$\begin{aligned} F(t) &= \frac{I_{420/488}}{h\nu_{420/488}} \eta_{\text{det}} \sigma_{420/488,c} \Phi_c N_{\text{closed}}(t) + \\ &+ \frac{I_{325}}{h\nu_{325}} \eta_{\text{det}} [\sigma_{325,c} \Phi_c N_{\text{closed}}(t) + \sigma_{325,o} \Phi_o N_{\text{open}}(t)], \end{aligned} \quad (5.7)$$

wobei η_{det} die Detektionseffizienz des Aufbaus angibt und Φ die jeweilige Fluoreszenzquantenausbeute des Diarylethens in der offenen (o) bzw. geschlossenen (c) Form bezeichnet.

Zum Zeitpunkt t_{low} ergibt sich aus Gleichung 5.7 aufgrund von $N_{\text{closed}}(t_{\text{low}}) = 0$ und $I_{325} = 0$ eine Fluoreszenz von

$$F(t_{\text{low}}) = 0. \quad (5.8)$$

Verwendet man den Kontrast, siehe Gleichung 5.1, zur Charakterisierung der Fluoreszenzmodulation, ergibt sich damit ein theoretischer Kontrast von

$$C = 1, \quad (5.9)$$

welcher unabhängig von den verwendeten Anregungsintensitäten zu erwarten ist. Dies ist, wie in Abbildung 5.4 erkennbar, eindeutig nicht der Fall. Daher muss dieses einfache Modell für fluoreszierende Diarylethene zur Beschreibung der Messergebnisse noch erweitert und angepasst werden.

5.4.2 Modifikationen und Erweiterung des Modells

5.4.2.1 Nicht-photoaktive Photoschalter

Der Grund, weshalb die Ringschlusseexperimente von PS1 und PS2 einen von $C = 1$ verschiedenen Kontrast aufweisen, liegt darin, dass die Fluoreszenz der Photoschalter während der alleinigen Beleuchtung mit 420 nm (PS1) bzw. 488 nm (PS2) nicht auf Null absinkt, wie es das einfache Modell vorhersagt, sondern sich auf einem niedrigen, aber von Null verschiedenen Fluoreszenzniveau einpendelt (siehe beispielhaft die roten durchgezogenen Linien in Abbildung 5.3). Da die offene Konformation der Photoschalter bei 420 nm (PS1) bzw. 488 nm (PS2) keine Absorption zeigt, siehe Abbildung 5.2, liegt die Vermutung nahe, dass diese Fluoreszenz von einem kleinen Anteil an Photoschaltern stammt, welcher nicht an der lichtinduzierten Ringöffnungsreaktion teilnimmt und stattdessen dauerhaft in der geschlossenen Konformation vorliegt. Diese Vermutung wird dadurch bestärkt, dass das niedrige Fluoreszenzniveau $F(t_{\text{low}})$ in Abbildung 5.3 bei höherer Anregungsleistung I_{420} (PS1) beziehungsweise I_{488} (PS2) steigt. Daher wird das einfache Modell für fluoreszierende Diarylethene um die Hypothese erweitert, dass nur ein Teil der Photoschalter photoaktiv ist. Damit ist die Gesamtzahl der Photoschalter N_{total} , welche weiterhin als konstant angenommen wird, statt bisher nach Gleichung 5.2, nun gegeben durch

$$N_{\text{total}} = \underbrace{N_{\text{closed}}^{\text{hindered}} + N_{\text{closed}}^{\text{active}}(t)}_{N_{\text{closed}}(t)} + N_{\text{open}}(t) = \text{const.}, \quad (5.10)$$

wobei $N_{\text{closed}}(t) = N_{\text{closed}}^{\text{hindered}} + N_{\text{closed}}^{\text{active}}(t)$ alle Photoschalter in der geschlossenen Konformation bezeichnet. Dabei werden mit *active* die photoaktiven und mit *hindered*

die nicht-photoaktiven Moleküle benannt. Der konstante Anteil photoaktiver Photoschalter wird als

$$s = \frac{N_{\text{closed}}^{\text{active}}(t) + N_{\text{open}}(t)}{N_{\text{total}}} \quad (5.11)$$

definiert, womit sich die Anzahl geschlossener Photoschalter auch als

$$N_{\text{closed}}(t) = N_{\text{closed}}^{\text{active}}(t) + (1 - s)N_{\text{total}} \quad (5.12)$$

formulieren lässt. Die Zahl der photoaktiven Moleküle ist nun gegeben durch

$$N_{\text{closed}}^{\text{active}}(t) + N_{\text{open}}(t) = sN_{\text{total}}. \quad (5.13)$$

Da nur noch ein Teil der Photoschalter photoaktiv ist, ändert sich auch die Differentialgleichung für die Anzahl der Photoschalter in den jeweiligen Konformationen von Gleichung 5.3 zu

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}N_{\text{open}}(t) &= -k_{\text{oc}}N_{\text{open}}(t) + k_{\text{co}}N_{\text{closed}}^{\text{active}}(t) = \\ &= -k_{\text{oc}}N_{\text{open}}(t) + k_{\text{co}}[sN_{\text{total}} - N_{\text{open}}(t)] = -\frac{d}{dt}N_{\text{closed}}^{\text{active}}(t). \end{aligned} \quad (5.14)$$

Damit ist das kinetische Modell um das Vorhandensein eines festen Anteils nicht-photoaktiver Photoschalter erweitert.

5.4.2.2 Sättigung des Absorptionsquerschnittes

Für eine zusätzliche Modifikation des Modells wird die Sättigung des Absorptionsquerschnitts bei hohen Anregungsintensitäten überprüft. Der lineare Zusammenhang zwischen dem detektierten Fluoreszenzsignal $F(t)$ und der Anregungsintensität $I_{420/488}$, der in Gleichung 5.7 für ein einfaches kinetisches Modell angenommen wird, gilt nur, solange eine Sättigung der Absorption vernachlässigt werden kann. Um zu testen, ob diese Annahme zutrifft, wird in extra Sättigungsmessungen die Fluoreszenz der Photoschalter PS1 und PS2 eines bestimmten Punkts der jeweiligen Probe als Funktion der Anregungsintensität I_{420} (PS1) bzw. I_{488} (PS2) gemessen, wobei die UV-Intensität I_{325} jeweils konstant gehalten wird.

Für ein Sättigungsexperiment an PS1 wird I_{325} auf $3,8 \text{ W/cm}^2$ fixiert und die Anregungsintensität I_{420} zwischen 5 und 1250 W/cm^2 variiert. Dabei wird ein fester Punkt der Probe mit beiden Lasern für 400 ms beleuchtet, um den Einfluss von Bleichen auf die Messung zu minimieren. Während dieser Zeit wird eine Serie von sieben Einzelbildern mit einer Beleuchtungszeit von jeweils 50 ms aufgenommen. Die gemittelte Fluoreszenz eines 7×7 Pixel großen Bereichs dieser sieben Einzelbilder entspricht dem Signal der jeweiligen Anregungsintensität I_{420} . Ein Beispiel für eine Sättigungsmessung für PS1 ist in Abbildung 5.6 a) gezeigt. Für PS2 wird I_{325} bei 6 W/cm^2 festgehalten und die Anregungsintensität I_{488} zwischen $12,5$ und 1250 W/cm^2 variiert. Für jeden Datenpunkt wird ein fester Punkt der Probe mit beiden Lasern für 200 ms beleuchtet und sechs Einzelaufnahmen mit einer Beleuchtungszeit von jeweils 30 ms aufgenommen. Da im ersten Einzelbild die Öffnungszeit des elektromechanischen Shutters (vergleiche Abbildung 4.1) sichtbar ist, werden zur Bestimmung der Fluoreszenz der entsprechenden Anregungsintensität I_{488} nur die Werte eines 7×7 Pixel großen Bereichs der letzten fünf Einzelaufnahmen gemittelt. Ein Beispiel für eine Sättigungsmessung an PS2 ist in Abbildung 5.6 b) gezeigt.

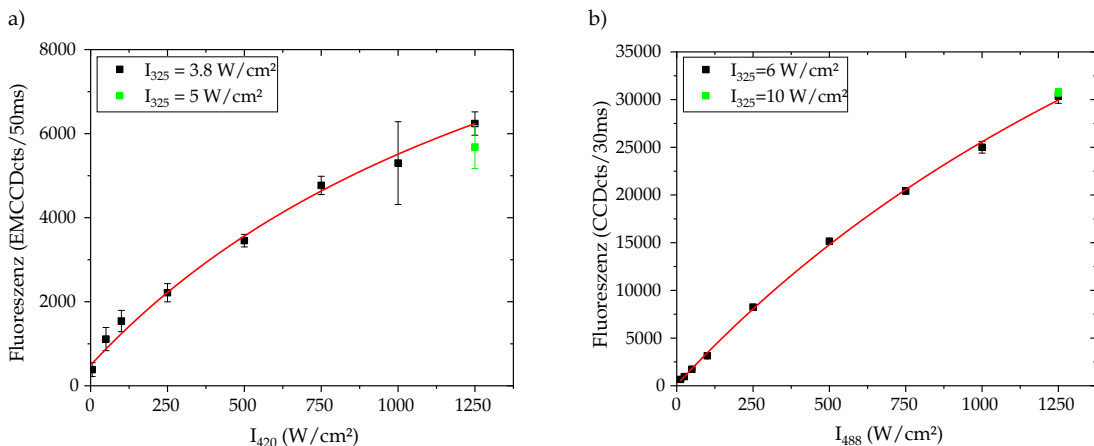


Abbildung 5.6 zeigt für beide Photoschalter eine deutliche Abweichung vom linearen Verlauf, weshalb diese Sättigung in das kinetische Modell eingearbeitet werden muss.

Für steigende Anregungsintensitäten $I_{420/488}$ sättigt der Absorptionsquerschnitt der geschlossenen Konformationen der Photoschalter $\sigma_{420/488,c}$ gemäß [99] nach

$$\sigma_{420/488,c}(I_{420/488}) = \frac{I_{S,420/488}}{I_{420/488} + I_{S,420/488}} \cdot \sigma_{420/488,c}^0, \quad (5.15)$$

wobei $\sigma_{420/488,c}^0$ den Absorptionsquerschnitt für geringe Anregungsintensitäten und $I_{S,420/488}$ die Sättigungsintensität des jeweiligen Photoschalters bezeichnet. Mit diesem modifizierten, intensitätsabhängigen Absorptionsquerschnitt ändert sich die detektierte Fluoreszenz des einfachen kinetischen Modells von Gleichung 5.7 zu

$$F(t) = \frac{I_{420/488}}{h\nu_{420/488}} \frac{I_{S,420/488}}{I_{420/488} + I_{S,420/488}} \sigma_{420/488,c}^0 \eta_{\text{det}} \Phi_c N_{\text{closed}}(t) + \frac{I_{325}}{h\nu_{325}} \eta_{\text{det}} [\sigma_{325,c} \Phi_c N_{\text{closed}}(t) + \sigma_{325,o} \Phi_o N_{\text{open}}(t)]. \quad (5.16)$$

Unter Verwendung der effektiven Anregungsintensität

$$I_{420/488, \text{eff}} = I_{420/488} \cdot \frac{I_{S,420/488}}{I_{420/488} + I_{S,420/488}} \quad (5.17)$$

kann die detektierte Fluoreszenz nun umgeschrieben werden zu

$$F(t) = \frac{I_{420/488, \text{eff}}}{h\nu_{420/488}} \sigma_{420/488,c}^0 \eta_{\text{det}} \Phi_c N_{\text{closed}}(t) + \frac{I_{325}}{h\nu_{325}} \eta_{\text{det}} [\sigma_{325,c} \Phi_c N_{\text{closed}}(t) + \sigma_{325,o} \Phi_o N_{\text{open}}(t)]. \quad (5.18)$$

Zur Bestimmung der Sättigungsintensitäten kann durch Einführung der Abkürzungen

$$\begin{aligned} a &= \frac{\sigma_{420/488,c}^0}{h\nu_{420/488}} \eta_{\text{det}} \Phi_c N_{\text{closed}}(t) \\ b &= \frac{I_{325}}{h\nu_{325}} \eta_{\text{det}} [\sigma_{325,c} \Phi_c N_{\text{closed}}(t) + \sigma_{325,o} \Phi_o N_{\text{open}}(t)] \end{aligned} \quad (5.19)$$

die detektierte Fluoreszenz aus Gleichung 5.18 in die Form

$$\begin{aligned} F(I_{420/488}) &= a \cdot I_{420/488,eff} + b = \\ &= a \cdot I_{420/488} \cdot \frac{I_{S,420/488}}{I_{420/488} + I_{S,420/488}} + b \end{aligned} \quad (5.20)$$

gebracht werden, was nun einen Fit der Daten der Sättigungsexperimente ermöglicht. Diese Fits sind durch die roten Kurven in Abbildung 5.6) gezeigt und ermöglichen die Bestimmung der Sättigungsintensitäten $I_{S,420/488}$ der beiden Photoschalter.

Von mehreren unabhängigen Experimenten an verschiedenen Stellen an den Proben ergeben sich die mittleren Sättigungsintensitäten zu

$$\begin{aligned} I_{S,420} &= (1070 \pm 835) \text{ W/cm}^2 \text{ für PS1} \\ I_{S,488} &= (2344 \pm 655) \text{ W/cm}^2 \text{ für PS2.} \end{aligned} \quad (5.21)$$

Daher können bei Experimenten mit Anregungsintensitäten von bis zu 1000 W/cm^2 Sättigungseffekte nicht außer Acht gelassen werden, weshalb die Sättigung des Absorptionsquerschnitts in das kinetische Modell eingearbeitet werden muss und die detektierte Fluoreszenz nun nach Gleichung 5.18 gegeben ist.

Da der Absorptionsquerschnitt $\sigma_{420/488,c}$ auch in der Definition der Ringöffnungsrate k_{co} , siehe Gleichung 5.4, auftritt, ändert sich auch diese Definition zu

$$\begin{aligned} k_{oc} &= \frac{I_{325}}{h\nu_{325}} \sigma_{325,o} \varphi_{oc} \\ k_{co} &= \frac{I_{420/488,eff}}{h\nu_{420/488}} \sigma_{420/488,c}^0 \varphi_{co}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Ausgehend von diesen Modifikationen können nun die Ergebnisse der durchgeführten Modulationsexperimente weiter analysiert werden.

5.4.3 Modellierung des Kontrastes

Zunächst soll die Intensitätsabhängigkeit des Kontrastes der Ringschlussexperimente quantitativ betrachtet werden. Unter der Annahme, dass zu t_{high} und t_{low} jeweils ein stationärer Zustand vorliegt, folgen die Gleichgewichtspopulationen der aktiven

Photoschalter für die gleichzeitige Beleuchtung mit sichtbarem und ultraviolettem Licht aus Gleichung 5.14 zu

$$\begin{aligned} N_{\text{closed}}^{\text{active}}(t_{\text{high}}) &= \frac{k_{\text{oc}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} \cdot sN_{\text{total}} \\ N_{\text{open}}(t_{\text{high}}) &= \frac{k_{\text{co}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} \cdot sN_{\text{total}}, \end{aligned} \quad (5.23)$$

wobei die Ringöffnungs- und Ringschlussraten k_{co} und k_{oc} durch Gleichung 5.22 gegeben sind. Da zum Zeitpunkt t_{low} keine Beleuchtung mit 325 nm vorliegt (vergleiche Abbildung 5.3), gilt $I_{325} = 0$ und nach Gleichung 5.22 damit auch $k_{\text{oc}} = 0$. Dadurch sind die Gleichgewichtspopulationen der aktiven Photoschalter für t_{low} gegeben durch

$$\begin{aligned} N_{\text{closed}}^{\text{active}}(t_{\text{low}}) &= 0 \\ N_{\text{open}}(t_{\text{low}}) &= sN_{\text{total}}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Die Gesamtzahl der Photoschalter in geschlossener Konformation zu den Zeiten t_{high} und t_{low} kann nun – unter Berücksichtigung der nicht photoaktiven Schalter nach Gleichung 5.12 – angegeben werden als

$$\begin{aligned} N_{\text{closed}}(t_{\text{high}}) &= \frac{k_{\text{oc}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} \cdot sN_{\text{total}} + (1 - s)N_{\text{total}} \\ N_{\text{closed}}(t_{\text{low}}) &= (1 - s)N_{\text{total}}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Damit folgt nun nach Gleichung 5.18 für die detektierte Fluoreszenz zum Zeitpunkt t_{high}

$$\begin{aligned} F(t_{\text{high}}) &= \frac{I_{420/488, \text{eff}}}{h\nu_{420/488}} \eta_{\text{det}} \sigma_{420/488, c}^0 \Phi_c \left(\frac{k_{\text{oc}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} \cdot sN_{\text{total}} + (1 - s)N_{\text{total}} \right) + \\ &+ \frac{I_{325}}{h\nu_{325}} \eta_{\text{det}} \left[\sigma_{325, c} \Phi_c \left(\frac{k_{\text{oc}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} \cdot sN_{\text{total}} + (1 - s)N_{\text{total}} \right) + \right. \\ &\left. + \sigma_{325, o} \Phi_o \frac{k_{\text{co}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} \cdot sN_{\text{total}} \right] \end{aligned} \quad (5.26)$$

und für die detektierte Fluoreszenz zum Zeitpunkt t_{low} , wobei hier $I_{325} = 0$ gilt,

$$F(t_{\text{low}}) = \frac{I_{420/488,\text{eff}}}{h\nu_{420/488}} \eta_{\text{det}} \sigma_{420/488,c}^0 \Phi_c (1-s) N_{\text{total}}. \quad (5.27)$$

Hiermit kann schließlich der Kontrast C in Abhängigkeit von den Anregungsintensitäten berechnet werden. Hierzu werden Gleichung 5.26 und Gleichung 5.27 sowie die Ringschluss- und Ringöffnungsraten nach Gleichung 5.22 in Gleichung 5.1 eingesetzt. Durch das Einführen der Abkürzungen $\gamma = \frac{\Phi_c}{\Phi_o}$ für das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten der geschlossenen und offenen Konformation und $\delta = \frac{\varphi_{co}}{\varphi_{oc}}$ für das Verhältnis der Quantenausbeuten der Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion kann der Kontrast geschrieben werden als

$$\begin{aligned} C \left(\frac{I_{325}}{I_{420/488,\text{eff}}} \right) &= \\ &= \frac{\gamma \frac{\sigma_{325,c}}{\sigma_{420/488,c}^0} \frac{\nu_{420/488}}{\nu_{325}} \frac{I_{325}}{I_{420/488,\text{eff}}} + (1-s) \gamma \delta \frac{\sigma_{325,c}}{\sigma_{325,o}} + s(\gamma + \delta)}{\gamma \frac{\sigma_{325,c}}{\sigma_{420/488,c}^0} \frac{\nu_{420/488}}{\nu_{325}} \frac{I_{325}}{I_{420/488,\text{eff}}} + (1-s) \gamma \delta \left[\frac{\sigma_{325,c}}{\sigma_{325,o}} + \frac{\frac{\sigma_{420/488,c}^0}{\sigma_{325,o}} \frac{\nu_{420/488}}{\nu_{325}} \frac{I_{325}}{I_{420/488,\text{eff}}}}{\nu_{325}} \right]} + \gamma + s\delta \end{aligned} \quad (5.28)$$

Um den experimentell ermittelten Kontrast mit diesem Modell vergleichen zu können, werden die in Lösung gemessenen Absorptionsquerschnitte (aus Abbildung 5.2) und Fluoreszenzquantenausbeuten (nach Tabelle 5.1) genutzt. Diese Werte sind für PS1 und PS2 in Tabelle 5.2 aufgelistet. Damit kann nun der Kontrast der Ringschlussexperimente aus Abbildung 5.4 gegen das jeweils vorliegende Intensitätsverhältnis

Tabelle 5.2. Aus den Messungen in Lösung, siehe Abbildung 5.2, ermittelte Absorptionsquerschnitte sowie nach Tabelle 5.1 bestimmtes γ der Photoschalter PS1 und PS2.

	PS1	PS2
$\sigma_{325,c}$	$4,28 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$	$1,17 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$
$\sigma_{420/488,c}^0$	$1,51 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$	$6,13 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$
$\sigma_{325,o}$	$4,54 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$	$2,39 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$
γ	1,45	13,73

$\frac{I_{325}}{I_{420/488,eff}}$ aufgetragen und nach Gleichung 5.28 gefittet werden, wobei s und δ als Fitparameter behandelt werden. Diese Auftragung inklusive Fits ist in Abbildung 5.7 gezeigt, in a) für PS1 und b) für PS2. Dabei ist für beide Photoschalter erkennbar, dass der Kontrast C stark einbricht, sobald sich das Intensitätsverhältnis $\frac{I_{325}}{I_{420/488,eff}}$ Null annähert. Für PS2 wurden die Datenpunkte bei geringer Anregungsintensität von $I_{488} = 5$ und $12,5 \text{ W/cm}^2$ aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht für den Fit berücksichtigt. Für beide Photoschalter werden die Datenpunkte qualitativ gut durch den jeweiligen Fit reproduziert. Ein 95%-Konfidenzintervall liefert für die Fitparameter $\delta = (1,05 \pm 0,45) \cdot 10^{-3}$ und $s = (0,81 \pm 0,02)$ für PS1 und $\delta = (4,81 \pm 3,31) \cdot 10^{-5}$ und $s = (0,88 \pm 0,01)$ für PS2. Da für jedes Experiment eine andere Stelle der jeweiligen Probe verwendet wurde, um Artefakte durch Bleichen zu minimieren, ist es wahrscheinlich, dass die wahren Werte für s und δ einer Verteilung unterliegen, die vom Probenort abhängt. Daher dürfen die hier ermittelten Werte für s und δ nur als grobe Richtwerte angesehen werden. Damit kann das entwickelte

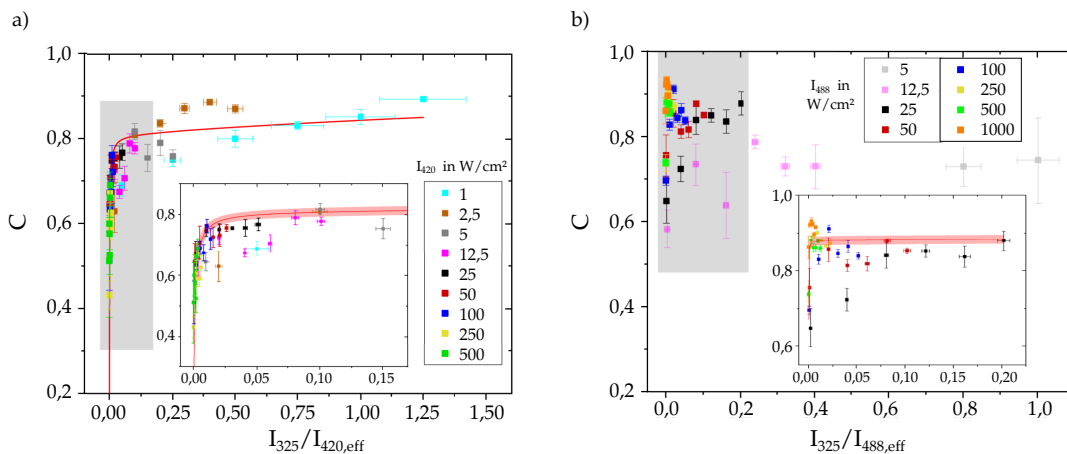


Abbildung 5.7. Kontrast C als Funktion des Intensitätsverhältnisses $\frac{I_{325}}{I_{420/488,eff}}$. a) zeigt das Ergebnis für PS1. Die UV-Intensitäten I_{325} betragen $0,05$ bis $1,25 \text{ W/cm}^2$, die Intensitäten I_{420} sind über die Farbcodierung angegeben. Der grau markierte Bereich ist im eingefügten Diagramm vergrößert dargestellt. Die rote Linie zeigt einen Fit der Daten nach Gleichung 5.28, das hellrote Band ein 95%-Konfidenzintervall, welches $\delta = (1,05 \pm 0,45) \cdot 10^{-3}$ und $s = (0,81 \pm 0,02)$ als Fitparameter liefert. b) zeigt die Ergebnisse für PS2. Die Daten wurden bei UV-Intensitäten I_{325} von $0,05$ bis 5 W/cm^2 gewonnen, die Intensitäten I_{488} sind erneut durch die Farbcodierung angegeben. Der grau markierte Bereich ist im eingefügten Diagramm vergrößert dargestellt. Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses für geringe Anregungsintensitäten von $I_{488} = 5$ und $12,5 \text{ W/cm}^2$ werden nur die Daten im eingefügten Diagramm für einen Fit nach Gleichung 5.28 berücksichtigt. Das rote Band zeigt das 95%-Konfidenzintervall, welches für die Fitparameter $\delta = (4,81 \pm 3,31) \cdot 10^{-5}$ und $s = (0,88 \pm 0,01)$ liefert. Beide aus [90], modifiziert.

kinetische Modell die Ergebnisse der Ringschlussexperimente und deren Intensitätsabhängigkeit gut beschreiben und ergibt, dass nur etwa 80% der Photoschalter im Ensemble photoaktiv sind. Dieser Wert stimmt gut mit der Literatur überein, welche ähnliche Werte für *turn-off*- Photoschalter mit Ringschlussreaktion in CDCl_3 angibt [25].

5.4.4 Analyse der Fluoreszenzspitzen

Nun soll mithilfe des modifizierten kinetischen Modells die relative Höhe der Fluoreszenzspitzen, welche für geeignete Intensitätsverhältnisse in den Ringöffnungsexperimenten in Abbildung 5.5 auftreten, quantitativ betrachtet werden. Hierzu muss zunächst die Anzahl der Photoschalter in der offenen und geschlossenen Konformation als Funktion der Zeit ($t - t_0$) bestimmt werden, wobei t_0 den Startzeitpunkt der Beleuchtung mit 420 nm (PS1) bzw. 488 nm (PS2) angibt, siehe Abbildung 5.5.

Da die reine Beleuchtung mit 325 nm unmittelbar vor dem Zeitpunkt t_0 alle photoaktiven Moleküle in den geschlossenen Zustand initialisiert, muss Gleichung 5.14 mit den Startbedingungen

$$\begin{aligned} N_{\text{open}}(t_0) &= 0 \\ N_{\text{closed}}^{\text{active}}(t_0) &= sN_{\text{total}} \end{aligned} \quad (5.29)$$

gelöst werden. Dies liefert einen zeitlichen Verlauf der photoaktiven Moleküle zwischen t_0 und t_∞ von

$$\begin{aligned} N_{\text{closed}}^{\text{active}}(t - t_0) &= \frac{sN_{\text{total}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} \left(k_{\text{oc}} + k_{\text{co}} e^{-(k_{\text{co}} + k_{\text{oc}})t} \right) \\ N_{\text{open}}(t - t_0) &= N_{\text{total}} - (1 - s)N_{\text{total}} - N_{\text{closed}}^{\text{active}}(t - t_0). \end{aligned} \quad (5.30)$$

Um die Gesamtzahl aller Photoschalter in geschlossener Konformation zu erhalten und damit auch die nicht-photoaktiven Moleküle zu berücksichtigen, wird Gleichung

chung 5.12 verwendet. Dies liefert den zeitlichen Verlauf aller Photoschalter in geschlossener Konformation ab Zeitpunkt t_0 zu

$$N_{\text{closed}}(t - t_0) = \frac{sN_{\text{total}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} \left(k_{\text{oc}} + k_{\text{co}} e^{-(k_{\text{co}} + k_{\text{oc}})t} \right) + (1 - s)N_{\text{total}}. \quad (5.31)$$

Der zeitliche Fluoreszenzverlauf lässt sich nun berechnen, indem $N_{\text{closed}}(t - t_0)$ und $N_{\text{open}}(t - t_0)$ in Gleichung 5.18 eingesetzt werden und ergibt sich zu

$$\begin{aligned} F(t - t_0) = & \frac{I_{420/488,\text{eff}}}{h\nu_{420/488}} \eta_{\text{det}} \sigma_{420/488,c}^0 \Phi_c \left[\frac{sN_{\text{total}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} \left(k_{\text{oc}} + k_{\text{co}} e^{-(k_{\text{co}} + k_{\text{oc}})t} \right) + \right. \\ & \left. + (1 - s)N_{\text{total}} \right] + \frac{I_{325}}{h\nu_{325}} \eta_{\text{det}} \left[\sigma_{325,c} \Phi_c \left(\frac{sN_{\text{total}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} \left(k_{\text{oc}} + k_{\text{co}} e^{-(k_{\text{co}} + k_{\text{oc}})t} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + (1 - s)N_{\text{total}} \right) + \sigma_{325,o} \Phi_o \left(sN_{\text{total}} - \frac{sN_{\text{total}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} \left(k_{\text{oc}} + k_{\text{co}} e^{-(k_{\text{co}} + k_{\text{oc}})t} \right) \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Für die Berechnung der relativen Fluoreszenzspitzen $\frac{F(t_0)}{F(t_\infty)}$ sind insbesondere die Fluoreszenzwerte zu $t = 0$ und $t = \infty$ von Bedeutung. Den Wert der Fluoreszenzspitze zum Zeitpunkt t_0 (siehe Abbildung 5.5) erhält man, indem man $t = 0$ in Gleichung 5.32 einsetzt zu

$$F(t_0) = \frac{I_{420/488,\text{eff}}}{h\nu_{420/488}} \eta_{\text{det}} \sigma_{420/488,c}^0 \Phi_c N_{\text{total}} + \frac{I_{325}}{h\nu_{325}} \eta_{\text{det}} \sigma_{325,c} \Phi_c N_{\text{total}}. \quad (5.33)$$

Der Wert des Fluoreszenzplateaus zum Zeitpunkt t_∞ (siehe Abbildung 5.5) ergibt sich durch Einsetzen von $t = \infty$ in Gleichung 5.32 zu

$$\begin{aligned} F(t_\infty) = & \frac{I_{420/488,\text{eff}}}{h\nu_{420/488}} \eta_{\text{det}} \sigma_{420/488,c}^0 \Phi_c \left[sN_{\text{total}} \frac{k_{\text{oc}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} + (1 - s)N_{\text{total}} \right] + \\ & + \frac{I_{325}}{h\nu_{325}} \eta_{\text{det}} \left[\sigma_{325,c} \Phi_c \left(sN_{\text{total}} \frac{k_{\text{oc}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} + (1 - s)N_{\text{total}} \right) + \right. \\ & \left. + \sigma_{325,o} \Phi_o sN_{\text{total}} \left(1 - \frac{k_{\text{oc}}}{k_{\text{co}} + k_{\text{oc}}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Unter Verwendung der Definition der Ringöffnungs- und Ringschlussraten k_{co} und k_{oc} , siehe Gleichung 5.22, sowie der Abkürzungen $\gamma = \frac{\Phi_c}{\Phi_o}$ und $\delta = \frac{\varphi_{\text{co}}}{\varphi_{\text{oc}}}$ kann nun das

Verhältnis $\frac{F(t_0)}{F(t_\infty)}$, welches der relativen Fluoreszenzspitzenhöhe entspricht, berechnet werden zu

$$\begin{aligned} \frac{F(t_0)}{F(t_\infty)} = & \left[\gamma + \gamma \frac{I_{325}}{I_{420/488,eff}} \frac{\nu_{420/488}}{\nu_{325}} \frac{\sigma_{325,c}}{\sigma_{420/488,c}^0} \right] \cdot \left[\frac{\frac{I_{325}}{I_{420/488,eff}} \frac{\nu_{420/488}}{\nu_{325}}}{\frac{\sigma_{420/488,c}^0}{\sigma_{325,o}} \delta + \frac{I_{325}}{I_{420/488,eff}} \frac{\nu_{420/488}}{\nu_{325}}} \right] \\ & \cdot \left(\gamma s + \frac{I_{325}}{I_{420/488,eff}} \frac{\nu_{420/488}}{\nu_{325}} s \left(\gamma \frac{\sigma_{325,c}}{\sigma_{420/488,c}^0} - \frac{\sigma_{325,o}}{\sigma_{420/488,c}^0} \right) \right) + \gamma(1-s) + \\ & + \frac{I_{325}}{I_{420/488,eff}} \frac{\nu_{420/488}}{\nu_{325}} \left(\gamma(1-s) \frac{\sigma_{325,c}}{\sigma_{420/488,c}^0} + s \frac{\sigma_{325,o}}{\sigma_{420/488,c}^0} \right) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Dieses Verhältnis $\frac{F(t_0)}{F(t_\infty)}$ der Messungen mit vorliegender Fluoreszenzspitze ist in Abbildung 5.8 als Funktion des Intensitätsverhältnisses $\frac{I_{325}}{I_{420/488,eff}}$ gezeigt, in a) für PS1 und in b) für PS2. Zum Ausschluss von Artefakten durch Bleichen wird das Verhältnis $\frac{F(t_0)}{F(t_\infty)}$ jeweils nur für die letzte Hälfte der Zyklen (die letzten fünf Zyklen für PS1 und die letzten zehn Zyklen für PS2) ermittelt. Dabei werden zur Bestimmung von $F(t_\infty)$ für PS1 jeweils die letzten fünf Datenpunkte vor Beenden der Beleuchtung mit

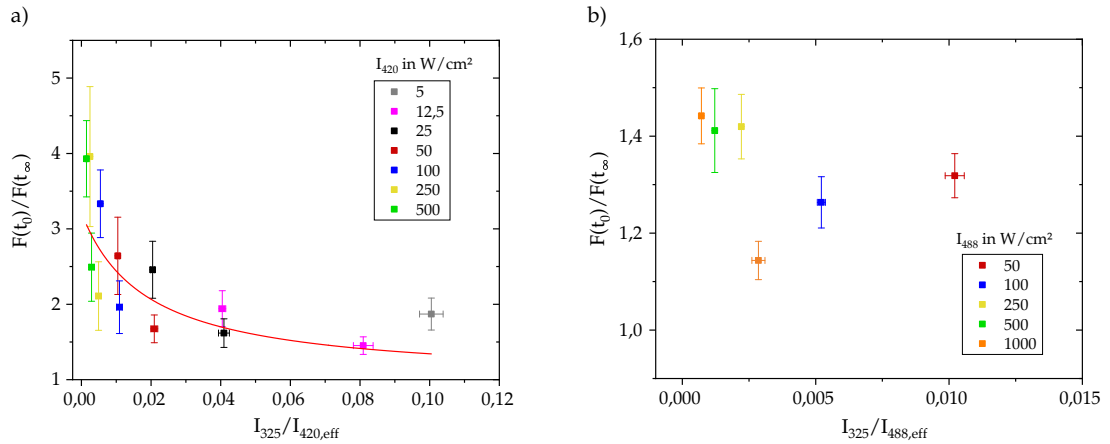


Abbildung 5.8. Relative Fluoreszenzspitze $\frac{F(t_0)}{F(t_\infty)}$ als Funktion des Intensitätsverhältnisses $\frac{I_{325}}{I_{420/488,eff}}$ der Messungen, welche eine Fluoreszenzspitze zum Zeitpunkt t_0 aufweisen. a) zeigt das Ergebnis für PS1, wobei die absoluten Intensitäten I_{420} durch den Farbcode angegeben sind. Die rote Kurve zeigt einen Fit nach Gleichung 5.35, welcher für die Fitparameter $s = (0,69 \pm 0,05)$ und $\delta = (1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ ausgibt. b) zeigt die Ergebnisse für PS2, wobei die absoluten Intensitäten I_{488} durch den Farbcode angegeben sind. Beide aus [90], modifiziert.

420 nm gemittelt, für PS2 die letzten sieben Datenpunkte vor Beenden der Beleuchtung mit 488 nm. Für die in Abbildung 5.8 a) gezeigten Daten von PS1 reproduziert der Fit nach Gleichung 5.35 den Trend und liefert als Fitparameter $s = (0,69 \pm 0,05)$ und $\delta = (1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$. Für PS2 liegen nur wenige Datenpunkte vor, welche nur einen sehr schmalen Bereich an $\frac{I_{325}}{I_{420/488,eff}}$ -Werten abdecken und die Werte für $\frac{F(t_0)}{F(t_\infty)}$ dabei stark streuen. Daher ist für PS2 kein sinnvoller Fit möglich.

Damit zeigt sich, dass die Analyse der Ringöffnungsexperimente mit dem entwickelten kinetischen Modell, welches zur Interpretation der Ringschlussexperimente und des erreichten Kontrastes in Unterabschnitt 5.4.3 verwendet wurde, nur eine qualitative Übereinstimmung zwischen theoretischer Fitfunktion und Experiment liefert. So zeigt ein Vergleich der Zahlenwerte für s und δ für PS1 mit den Zahlenwerten des Ringschlussexperimentes, vergleiche Unterabschnitt 5.4.3, dass der Anteil photoaktiver Schalter s in etwa reproduziert wird. Allerdings unterscheiden sich die Zahlenwerte für δ der Ringschluss- und Ringöffnungsexperimente um etwa einen Faktor 10. Es ist gut möglich, dass dieser Unterschied sowohl die Variation der photophysikalischen Parameter zwischen verschiedenen Proben, als auch die räumliche Heterogenität innerhalb einer Probe widerspiegelt. So ist aus bisherigen Experimenten an einzelnen *turn-off*-Photoschaltern mit Ringschlussreaktion beispielsweise schon bekannt, dass die Ringschluss- und Ringöffnungsraten k_{oc} und k_{co} einer Verteilung unterliegen und sich zwischen einzelnen Molekülen durchaus um einen Faktor 10 unterscheiden können [67].

5.5 EIGNUNG FÜR DIE OPTISCHE KASKADIERUNG

Zum Abschluss dieses Kapitels soll nach der umfassenden Charakterisierung der Photoschalter PS1 und PS2 ausgewählt werden, welcher der beiden Photoschalter sowie welche Art von Modulationsexperiment sich am besten für die optische Kaskadierung, wie sie nach Abschnitt 3.2 geplant ist, eignet.

Einer der Aspekte für diese Beurteilung ist die spektrale Lage der Absorption und Emission, welche in Abbildung 5.2 dargestellt ist. So ist, wie in Abschnitt 3.2 begründet wurde, für eine erfolgreiche optische Kaskadierung ein Überlapp des Emissions-

pektrum des Photoschalters in geschlossener Form mit dem Absorptionsspektrum des Farbstoffes erforderlich; gleichzeitig muss der spektrale Überlapp der Emission des Photoschalters mit der Emission des Farbstoffs so gering wie möglich sein. Die Emission der Photoschalter liegt für PS1 bei etwa 450 – 600 nm und für PS2 bei etwa 500 – 650 nm (vergleiche Abbildung 5.2) und damit in beiden Fällen mitten im sichtbaren Spektralbereich. Aufgrund der hohen Bandbreite an kommerziell verfügbaren Farbstoffen kann damit für beide Photoschalter ein passender Farbstoff gefunden werden, sodass nur anhand dieses Aspekts keine Aussage über die Eignung der Photoschalter für die Kaskadierung getroffen werden kann.

Als nächstes wichtiges Kriterium werden die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_c und Φ_o der geschlossenen und offenen Formen der beiden Photoschalter PS1 und PS2 betrachtet, siehe Tabelle 5.1. Aus diesen Werten ist deutlich ersichtlich, dass es sich bei PS1 um einen schwachen Emittierer handelt, da beide Konformationen nur eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute von etwa 1% aufweisen. Im Gegensatz dazu weist der Photoschalter PS2 in der geschlossenen Konformation eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute von etwa 90% auf. Wie in Unterabschnitt 3.2.2 erläutert wurde, ist für die geplante optische Kaskade ein stark emittierender Photoschalter nötig. In Anbetracht dieses Kriteriums kommt damit nur der Photoschalter PS2 für den Einsatz in der optischen Kaskade infrage.

Einen großen Teil der Charakterisierung der beiden Photoschalter nehmen die Modulationsmessungen im dünnen PMMA-Film ein, die in Abschnitt 5.3 beschrieben sind. Durch Betrachtung deren Ergebnisse kann ausgewählt werden, ob sich ein Ringschluss- oder Ringöffnungsexperiment besser für eine optische Kaskade nach Abschnitt 3.2 eignet. Die Ringöffnungsexperimente ergeben, dass sich für geeignete Beleuchtungsbedingungen eine Fluoreszenzspitze ausbildet, welche die Entvölkerung des geschlossenen, stark fluoreszierenden Zustands widerspiegelt. Für eine optische Kaskadierung liefern diese Fluoreszenzspitzen jedoch keinen Mehrwert – es genügt die Übertragung einer ausgeprägten Fluoreszenzmodulation, um die Realisierung der in Abschnitt 3.2 geplanten optischen Kaskade zu demonstrieren. Da die Ringschlussexperimente zeigen, dass die Fluoreszenz der Photoschalter bei geeigneten Beleuchtungsbedingungen – nach anfänglichem Einfluss durch Bleichen – stabil mit einem sehr hohen Kontrast von bis zu 90 % zwischen einem hohen und

einem niedrigen Fluoreszenzniveau moduliert werden kann, wird die optische Kaskade nach Art eines Ringschlussexperiments durchgeführt.

OPTISCHE KASKADIERUNG ZWEIER RÄUMLICH GETRENNTER PROBEN

Nachdem im vorangegangenen Kapitel ausgewählt wurde, welcher Photoschalter und welche Art von Experiment sich am besten für eine optische Kaskade, wie sie nach Abschnitt 3.2 geplant ist, eignen, soll in diesem Kapitel schließlich die Realisierung der optischen Kaskadierung zweier räumlich deutlich getrennter Proben im dünnen Film erfolgen. Hierzu wird in Abschnitt 6.1 zunächst ein zum Photoschalter PS2 passender Farbstoff ausgewählt, bevor in Abschnitt 6.2 die Demonstration der optischen Kaskade und eine quantitative Betrachtung der Ergebnisse erfolgt. Danach wird in Abschnitt 6.3 ein Kontrollexperiment vorgestellt, welches zur Bestätigung der optischen Kaskadierung dient. Abschließend werden in Abschnitt 6.4 die Ergebnisse der optischen Kaskadierungsexperimente kurz diskutiert und im Rahmen anderer bekannter optischer Kaskaden eingeordnet.

Die Ergebnisse der Kaskadierungs- und Kontrollexperimente sind Teil der Veröffentlichung [100], weshalb im Folgenden diese Quelle zitiert wird.

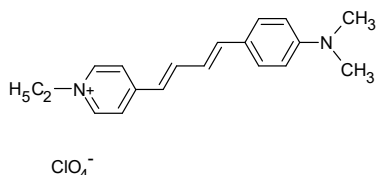
6.1 AUSWAHL EINES GEEIGNETEN FARBSTOFFS

Zur Realisierung einer optischen Kaskadierung ist es zunächst notwendig, einen Farbstoff auszuwählen, dessen spektrale Eigenschaften zu denen des Photoschalters PS2 passen. Hierzu müssen die Voraussetzungen, welche in Unterabschnitt 3.2.2 erläutert wurden, erfüllt werden. So muss zunächst die Absorption des Farbstoffs und die Emission der geschlossenen Form des Photoschalters PS2 zwingend einen spektralen Überlapp aufweisen. Wie ein Vergleich mit Abbildung 5.2 b) zeigt, erfordert dies eine Absorptionsbande des Farbstoffs bei etwa 500 – 600 nm. Die zweite Anforderung liegt darin, dass ein Teil der Emission des Farbstoffs nicht mit dem Emis-

onsspektrum von PS2 überlappt, vergleiche nochmals Unterabschnitt 3.2.2. Da die Emission von PS2 bei etwa 650 – 700 nm stark abfällt, vergleiche Abbildung 5.2 b), ist es somit erforderlich, dass der Farbstoff auch eine deutliche Emission oberhalb von 700 nm aufweist.

Diese beiden Voraussetzungen sind beim kommerziellen Laser-Farbstoff *Pyridine 2* gegeben, dessen chemische Struktur in Abbildung 6.1 a) dargestellt ist. Das Absorptions- und Emissionsspektrum in Lösung bei Raumtemperatur ist in Abbildung 6.1 b) gezeigt (Details zur Probenpräparation siehe Unterabschnitt 4.3.1). Das Absorptionsspektrum von Pyridine 2 zeigt eine geringe Absorption im ultravioletten Spektralbereich sowie eine breite Absorptionsbande im Bereich von etwa 450 – 600 nm. Damit liegt ein deutlicher Überlapp mit der Emission der geschlossenen Konformation von PS2 (siehe Abbildung 5.2 b)) vor. Das Emissionsspektrum von Pyridine 2 (orange gefüllte Kreise in Abbildung 6.1 b)) nach Anregung mit 530 nm weist eine breite Bande von etwa 650 – 800 nm auf. Dadurch ist der spektrale Überlapp mit der Emission von PS2 (vergleiche Abbildung 5.2 b)) begrenzt und beide Voraussetzungen für die spektralen Eigenschaften, welche in Unterabschnitt 3.2.2 genannt wurden, sind erfüllt.

a)



b)

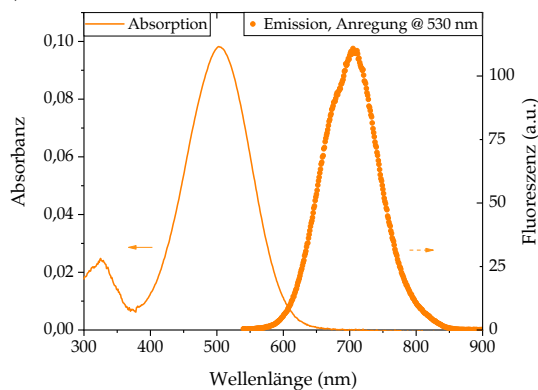


Abbildung 6.1. a) zeigt die Struktur des Laserfarbstoffs Pyridine 2. Erstellt nach [89]. b) Absorptions- und Emissionsspektrum von Pyridine 2 in Ethanol bei Raumtemperatur. Die durchgezogene orange Kurve zeigt das Absorptionsspektrum in Bezug auf die linke Skala, die orangen Kreise zeigen die Emission nach Anregung mit 530 nm in Bezug auf die Skala rechts.

6.2 KASKADIERUNGSEXPERIMENTE AN DÜNNEN FILMEN

Nach der ganzen Vorarbeit, die die Auswahl eines geeigneten Photoschalters, Messprinzips und Farbstoffes umfasste, kann nun schließlich die optische Kaskadierung zweier räumlich getrennter Proben in dünnen Filmen durchgeführt werden. Hierfür werden die Photoschalter PS2 in einer PMMA-Matrix und Pyridine 2 in einer Polyethylenglycol (PEG) - Matrix immobilisiert. Die Details zur Probenpräparation finden sich in Unterabschnitt 4.3.2. Die daraus entstehenden Proben werden für das Kaskadierungsexperiment in den in Abbildung 4.2 a) gezeigten Aufbau eingebaut, die PS2-Probe in das Mikroskop MO1 und die Pyridine 2 - Probe in das Mikroskop MO2. Für die Experimente wird die beleuchtete Stelle an der Photoschalter-Probe variiert, um Effekte durch Photobleichen zu minimieren; an der Farbstoff-Probe wird immer dieselbe Stelle verwendet. Zur Auswertung der Messungen wird ein 21×21 Pixel großer Bereich auf der EMCCD-Kamera betrachtet und die Werte dieser Pixel aufsummiert.

6.2.1 Demonstration

Wie in Abschnitt 5.5 geschlussfolgert wurde, ist für die geplante optische Kaskade eine Messung nach Art des in Abschnitt 5.3 gezeigten Ringschlussexperimentes am besten geeignet. Daher wird zur Untersuchung der optischen Kaskadierung die PS2-Probe kontinuierlich mit 488 nm angeregt, die Beleuchtung der PS2-Probe mit 325 nm wird periodisch an- und ausgeschaltet. Ein Kaskadierungsexperiment umfasst zehn Beleuchtungszyklen, wobei ein Zyklus 14 Sekunden dauert. Diese 14 Sekunden setzen sich aus zwölf Sekunden reiner Beleuchtung mit 488 nm gefolgt von zwei Sekunden gleichzeitiger Beleuchtung mit 488 nm und 325 nm zusammen. Die EMCCD-Kamera nimmt während eines Experiments eine Serie einzelner Bilder auf, wobei die Beleuchtungszeit einer Einzelaufnahme 100 ms beträgt.

Beispiele für optische Kaskadierungsexperimente von PS2 auf Pyridine 2 für verschiedene Anregungsintensitäten sind in Abbildung 6.2 gezeigt. Die Beleuchtungszeiten der Laser sind jeweils durch die cyanfarbenen (488 nm) und violetten (325 nm) Balken an den oberen Bildrändern illustriert. Abbildung 6.2 a) zeigt die Fluo-

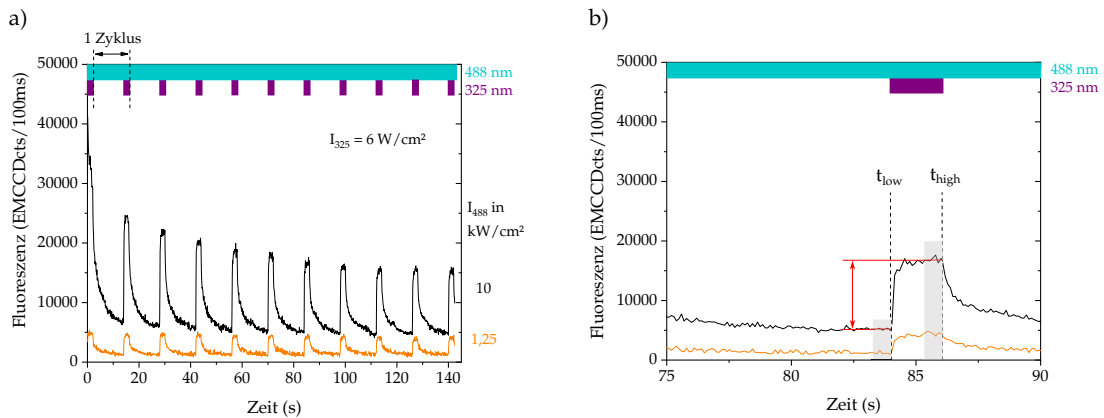


Abbildung 6.2. Beispiele für Kaskadierungsexperimente von PS2 auf Pyridine 2. a) zeigt das Fluoreszenzsignal von Pyridine 2 für zwei verschiedene Beleuchtungsintensitäten der PS2-Probe. Die PS2-Probe wurde dabei kontinuierlich mit 488 nm beleuchtet, dessen Intensität 10 kW/cm^2 (schwarze Kurve) beziehungsweise $1,25 \text{ kW/cm}^2$ (orange Kurve) beträgt. Die Beleuchtung der PS2-Probe bei 325 nm wurde periodisch für zwölf Sekunden ausgeschaltet und im Anschluss für zwei Sekunden angeschaltet. Während der Zeiten, in denen die PS2-Probe mit 325 nm beleuchtet wurde, betrug dessen Intensität 6 W/cm^2 . Die Beleuchtungszeiten der beiden Laser sind durch die cyanfarbenen (488 nm) beziehungsweise violetten Balken (325 nm) am oberen Bildrand illustriert. b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der in a) gezeigten Fluoreszenzsignale. Die beiden grauen Rechtecke markieren die Datenpunkte, welche zur Bestimmung für $F(t_{\text{high}})$ und $F(t_{\text{low}})$ gemittelt wurden, siehe hierzu Unterabschnitt 6.2.2. Diese beiden Niveaus sind für die schwarze Kurve durch die horizontalen, roten Linien gekennzeichnet. Der zugehörige rote Pfeil symbolisiert die entstandene Modulationstiefe.

reszenz der Pyridine 2-Probe während zehn Beleuchtungszyklen für verschiedene Beleuchtungsintensitäten der PS2-Probe. Die Intensität der Anregung bei 325 nm beträgt $I_{325} = 6 \text{ W/cm}^2$, die Intensitäten der Beleuchtung mit 488 nm betragen 10 kW/cm^2 (schwarze Kurve) beziehungsweise $1,25 \text{ kW/cm}^2$ (orange Kurve). Während der Abschnitte, in denen beide Laser die Probe beleuchten, ist – ähnlich zu den Ringschlussexperimenten in Abbildung 5.3 – ein starker Anstieg der Fluoreszenz erkennbar. Dieser kommt dadurch zustande, dass die Beleuchtung der PS2-Probe mit ultraviolettem Licht die Photoschalter in die geschlossene Konformation überführt, diese durch die zeitgleiche Beleuchtung mit 488 nm zur Fluoreszenz angeregt werden und diese ausgesandte Fluoreszenz der Photoschalter nun Pyridine 2 seinerseits zur Fluoreszenz anregt. Nach Ausschalten der Beleuchtung der PS2-Probe mit 325 nm liegt ein deutlicher Abfall der Fluoreszenz vor. Dieser Abfall lässt sich wiederum dadurch erklären, dass durch die alleinige Beleuchtung der Photoschalter mit 488 nm diese entweder fluoreszieren oder in die geöffnete Konformation überführt werden können. Da die Photoschalter in ihrer offenen Konformation bei Anregung

mit 488 nm nicht fluoreszieren, können diese dementsprechend auch die Pyridine 2-Moleküle nicht mehr zur Fluoreszenz anregen, weshalb die detektierte Fluoreszenz der Pyridine 2-Probe mit andauernder Beleuchtung der Photoschalter im sichtbarem Spektralbereich sinkt. Während der ersten fünf Zyklen ist deutlich erkennbar, dass die Fluoreszenzplateaus, welche nach Hinzuschalten der UV-Beleuchtung entstehen, sinken, was genau wie in Abschnitt 5.3 auf Photobleichen schließen lässt. Abbildung 6.2 b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt eines einzelnen Abschnitts mit zugeschalteter Beleuchtung der PS2-Probe mit 325 nm. Hier ist deutlich erkennbar, dass bei alleiniger Beleuchtung der Photoschalter-Probe mit 488 nm die Fluoreszenz der Pyridine 2-Probe bis zum Zeitpunkt $F(t_{\text{low}})$ auf ein niedriges Fluoreszenzniveau abfällt. Mit Beginn der UV-Beleuchtung steigt die Fluoreszenz der Pyridine 2-Probe auf einer Zeitskala von wenigen Sekunden dagegen stark an, bis zum Zeitpunkt $F(t_{\text{high}})$ ein konstantes Niveau mit hoher Fluoreszenz erreicht ist.

Diese beispielhaften Kaskadierungsexperimente zeigen, dass eine optische Kaskadierung zweier räumlich getrennter Proben im dünnen Film möglich ist. Dabei lässt sich die Fluoreszenzmodulation der PS2-Probe, welche durch die sequentielle Beleuchtung mit sichtbarem und ultraviolettem Licht entsteht (vergleiche hierzu auch Abbildung 5.3 c) und d)) und als Anregung für die Pyridine 2-Probe dient, deutlich erkennbar auf die Fluoreszenz der Pyridine 2-Probe übertragen.

6.2.2 Quantitative Betrachtung

Zur Quantifizierung der Fluoreszenzmodulation, welche in Abbildung 6.2 erkennbar ist, wird erneut der Kontrast

$$C = \frac{F(t_{\text{high}}) - F(t_{\text{low}})}{F(t_{\text{high}})} \quad (6.1)$$

verwendet, welcher in Unterabschnitt 2.3.4 eingeführt und auch schon zur Charakterisierung der Ringschlusseexperimente in Abschnitt 5.3 verwendet wurde. Dabei bezieht sich $F(t_{\text{high}})$ wieder auf das hohe Fluoreszenzniveau, welches bei gleichzeitiger Beleuchtung mit 325 nm und 488 nm erreicht wird und $F(t_{\text{low}})$ auf das niedrige Fluoreszenzniveau, welches bei alleiniger Beleuchtung mit 488 nm erreicht wird, sie-

he Abbildung 6.2 b). Zur Bestimmung eines Zahlenwerts für $F(t_{\text{high}})$, $F(t_{\text{low}})$ und damit auch für den Kontrast C werden jeweils die letzten 7 Datenpunkte der Fluoreszenz vor An- beziehungsweise Ausschalten der UV-Beleuchtung gemittelt. Diese Datenpunkte sind mit den grauen Rechtecken in Abbildung 6.2 b) markiert. Damit das beobachtete Photobleichen die Bestimmung des Kontrastes eines Kaskadierungsexperimentes nicht beeinflusst, erfolgt für jedes Experiment die Mittelung nur über die letzten fünf Zyklen beziehungsweise Kontrastwerte.

Insgesamt wurde bei den Kaskadierungsmessungen die UV-Intensität I_{325} von $0,2 \text{ W/cm}^2$ bis 10 W/cm^2 und I_{488} von $1,25 \text{ kW/cm}^2$ bis 25 kW/cm^2 variiert. Der Kontrast, welcher für jede dieser Experimente ermittelt wurde, ist in Abbildung 6.3 als zweidimensionale Farbdarstellung als Funktion der Anregungsintensitäten der PS2-Probe I_{488} und I_{325} gezeigt. Es ist erkennbar, dass die erreichten Kontrastwerte einen Bereich von $C \approx 0,35$ bis $C \approx 0,8$ abdecken. Die niedrigsten Kontrastwerte liegen dabei bei den Messungen mit geringer UV-Intensität I_{325} vor. Der höchste Wert beträgt $C = 0,79$ und wurde bei einem Experiment mit hoher UV-Intensität (10 W/cm^2) und hoher Intensität bei 488 nm (25 kW/cm^2) erreicht. Dies zeigt damit, dass auch in einem Kaskadierungsexperiment ein sehr hoher Kontrast der Fluoreszenzmodulation erreicht werden kann.

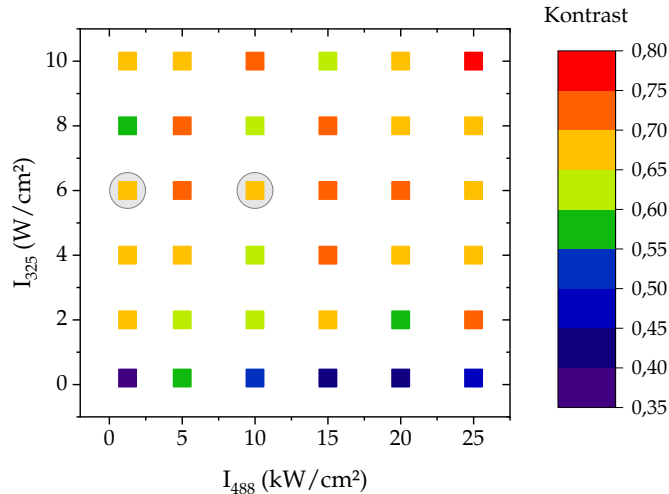


Abbildung 6.3. Zweidimensionale Farbdarstellung des erreichten Kontrasts als Funktion der Beleuchtungsintensitäten. Die horizontale Achse entspricht der Beleuchtungsintensität bei 488 nm, die vertikale Achse zeigt die Intensität bei 325 nm. Die erreichten Kontrastwerte sind über die Farbcodierung angegeben. Die grau eingekreisten Datenpunkte entsprechen den Messungen, die in Abbildung 6.2 gezeigt sind. Aus [100], modifiziert.

6.3 KONTROLLEXPERIMENT ZUR BESTÄTIGUNG DER OPTISCHEN KASKADIERUNG

Um auch zweifelsfrei sagen zu können, dass in Abbildung 6.2 eine optische Kaskade vorliegt und nicht nur ein Überbleibsel der Photoschalter-Fluoreszenz detektiert wird, wird ein Kontrollexperiment durchgeführt. Hierzu wird statt einer Pyridine 2-Probe ein leeres Quarzsubstrat in das Mikroskop MO2 (vergleiche Abbildung 4.2 a)) eingebaut, die PS2-Probe in Mikroskop MO1 bleibt unverändert. Sollte die detektierte Fluoreszenz aus Abbildung 6.2 nur ein Reflex der modulierten PS2-Fluoreszenz sein, so müsste auch im Kontrollexperiment eine Fluoreszenzmodulation sichtbar sein. Wenn die in Abbildung 6.2 gezeigte Fluoreszenz jedoch von der Pyridine 2-Probe stammt, so würde nun das Kontrollexperiment kein Signal liefern.

Dieses Kontrollexperiment wird mit denselben Beleuchtungszeiten wie die in Abschnitt 6.2 durchgeführten Kaskadierungsexperimente vermessen. So wird auch nun die PS2-Probe kontinuierlich mit 488 nm beleuchtet, die Beleuchtung mit 325 nm wird periodisch an- und ausgeschaltet. Das Kontrollexperiment umfasst zehn Beleuchtungszyklen, wobei ein Zyklus 14 Sekunden dauert. Diese 14 Sekunden setzen sich erneut aus zwölf Sekunden mit alleiniger Beleuchtung mit 488 nm gefolgt von zwei Sekunden gleichzeitiger Beleuchtung mit 325 nm und 488 nm zusammen. Auch für dieses Kontrollexperiment nimmt die EMCCD-Kamera eine Serie einzelner Bilder mit einer Beleuchtungszeit von jeweils 100 ms auf.

Die orange Kurve in Abbildung 6.4 zeigt das durchgeführte Kontrollexperiment. Dabei betragen die Anregungsintensitäten der PS2-Probe $I_{488} = 100 \text{ kW/cm}^2$ und $I_{325} = 12 \text{ W/cm}^2$. Zum Vergleich ist mit der schwarzen Kurve ein Kaskadierungsexperiment mit deutlich niedrigeren Anregungsintensitäten von $I_{488} = 10 \text{ kW/cm}^2$ und $I_{325} = 6 \text{ W/cm}^2$ gezeigt (dies entspricht demselben Experiment wie die schwarze Kurve in Abbildung 6.2). Die Beleuchtungszeiten der Laser sind wieder durch die cyanfarbenen (488 nm) und violetten (325 nm) Balken am oberen Bildrand illustriert. Obwohl für das Kontrollexperiment (orange Kurve in Abbildung 6.4) die Anregungsintensitäten einen Faktor 10 (bei I_{488}) beziehungsweise einen Faktor 2 (bei I_{325}) höher sind als bei dem zum Vergleich gezeigten Kaskadierungsexperiment (schwarze Kurve in Abbildung 6.4), zeigt das Kontrollexperiment im Gegensatz zum Kaskadierungsexperiment keinerlei Fluoreszenzsignal oder -modulation. Dies bestätigt, dass

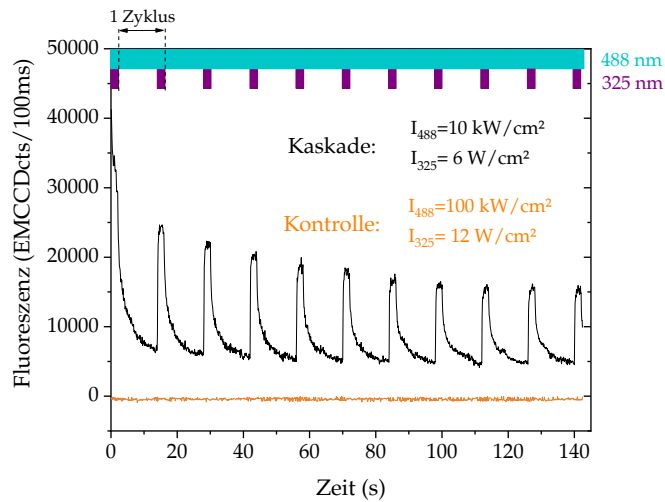


Abbildung 6.4. Die orange Kurve zeigt das durchgeführte Kontrollexperiment im Vergleich zu einem Kaskadierungsexperiment (schwarze Kurve) aus Abbildung 6.2. Die PS2-Probe wurde dabei jeweils kontinuierlich mit 488 nm beleuchtet, die Beleuchtung bei 325 nm wurde periodisch für zwölf Sekunden ausgeschaltet und im Anschluss für zwei Sekunden angeschaltet. Die Beleuchtungszeiten der beiden Laser sind durch die cyanfarbenen (488 nm) beziehungsweise violetten Balken (325 nm) am oberen Bildrand illustriert. Für das Kontrollexperiment betragen die Anregungsintensitäten $I_{325} = 12 \text{ W/cm}^2$ und $I_{488} = 100 \text{ kW/cm}^2$, die Anregungsintensitäten des Kaskadierungsexperiments lagen bei $I_{325} = 6 \text{ W/cm}^2$ und $I_{488} = 10 \text{ kW/cm}^2$. Aus [100], modifiziert.

die Fluoreszenzmodulation, die in den Kaskadierungsexperimenten (vergleiche Abbildung 6.2) vorliegt, kein Reflex der PS2-Fluoreszenz ist, sondern in den Kaskadierungsexperimenten aus Abschnitt 6.2 eine optische Kaskadierung der PS2-Probe auf die Pyridine 2-Probe vorliegt.

6.4 BEDEUTUNG UND EINORDNUNG DER ERGEBNISSE

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse und Erkenntnisse, welche im Rahmen der demonstrierten optischen Kaskadierung gewonnen wurden, hinsichtlich ihrer Bedeutung – auch im Vergleich zu anderen optischen Kaskaden, siehe hierzu auch nochmals Abschnitt 3.1 – kurz diskutiert und eingeordnet werden.

- Räumliche Trennung der verwendeten Komponenten

In der demonstrierten optischen Kaskade sind die beiden Komponenten PS2 und Pyridine 2 räumlich mehrere Dezimeter voneinander getrennt, wohingegen bei

den beispielhaft in Abschnitt 3.1 vorgestellten optischen Kaskaden die verwendeten Komponenten innerhalb eines Moleküls vorliegen bzw. einen Abstand von nur wenigen Mikrometern aufweisen. Damit zeigen die Ergebnisse der Kaskadierungsexperimente, dass optische Kaskaden auch mit einer vergleichsweise großen Reichweite realisiert werden können, ohne dass eine vorherige aufwendige Synthese des Systems oder exakte Platzierungen im Mikrometerbereich nötig sind.

- Kein Einsatz spezieller Wellenleiter

Während in der beispielhaft vorgestellten optischen Kaskade aus Abbildung 3.2 eine Polystyrolfaser als Wellenleiter verwendet wurde, um eine Kaskadierung der einzelnen Komponenten zu erreichen [87], wird das Signal der im Rahmen dieser Arbeit demonstrierten optischen Kaskade lediglich über Umlenkspiegel geleitet und über die Luft transmittiert, vergleiche Abschnitt 4.2 a). Dies zeigt, dass auch mit verhältnismäßig einfachen experimentellen Mitteln eine optische Kaskade realisiert werden kann, ohne dass spezielle Wellenleiter zur Weiterleitung der optischen Signale verwendet werden müssen.

- Möglichkeit der Informationsübertragung

Die realisierte optische Kaskade zeigt eindeutig, dass sich die modulierte Fluoreszenz der PS2 - Probe, welche zur Anregung der Pyridine 2 - Probe verwendet wird, auch in der Fluoreszenz von Pyridine 2 widerspiegelt, siehe Abbildung 6.2. Damit wird nicht nur demonstriert, dass eine Fluoreszenz von Pyridine 2 überhaupt erzeugt werden kann – viel mehr zeigt diese Modulation, dass auch eine Übertragung von Informationen möglich ist, wobei die Information in diesem Fall durch die verschiedenen Höhen der vorliegenden Fluoreszenzniveaus gegeben ist.

- Detektion der isolierten Pyridine 2 - Fluoreszenz

Durch Verwenden eines spektralen Filtersystems, vergleiche BP/LP4 in Abbildung 4.2 a), kann die Fluoreszenz der PS2 - Probe eliminiert und nur die reine Fluoreszenz der Pyridine 2 - Probe detektiert werden, wie das Kontrollexperiment in Abbildung 6.4 bestätigt. Dies steht in Kontrast zu beispielsweise der optischen Kaskade aus [87], welche in Abbildung 3.2 deutlich eine Emission aller beteiligter Komponenten zeigt [87]. Durch das spektrale Aufreinigen innerhalb der demonstrierten Kaskade entfällt diese Überschneidung der Emissionen der einzelnen Komponenten und mit dem Vorliegen der reinen Pyridine 2 - Fluoreszenz kann

dieses Signal verwendet werden (zur Detektion oder für weitere, sich anschließende Kaskadierungsschritte), ohne störende oder unerwünschte Einflüsse durch die Emission anderer Komponenten befürchten zu müssen.

Damit bietet die demonstrierte optische Kaskade – auch gegenüber den Beispielen aus Abschnitt 3.1 – einige Vorteile und stellt einen wichtigen Schritt in der Entwicklung optischer Kaskaden dar.

FAZIT UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine optische Kaskade zweier räumlich getrennter Proben im dünnen Film realisiert, wobei die erste Komponente aus fluoreszierenden Diarylethenen (Photoschalter PS2) im Ensemble und die zweite Komponente aus einem Farbstoff (Pyridine 2) im Ensemble besteht.

Hierzu wurde in Kapitel 2 zunächst der theoretische Hintergrund zu photoschaltbaren Molekülen erarbeitet. Nach einer kurzen Vorstellung des Phänomens der Photochromie sowie verschiedener Arten photoschaltbarer Moleküle – hierbei wurde auf Photoschalter mit Cis-Trans-Isomerisierung sowie Photoschalter mit Ringschluss-/Ringöffnungsreaktionen eingegangen – wurde der Fokus auf Diarylethene gelegt, welche zur zweitgenannten Kategorie gehören und deren Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktion durch Beleuchtung mit Licht im ultravioletten bzw. sichtbarem Spektralbereich initiiert wird. Dabei wurde sowohl der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus vorgestellt als auch zwei mögliche und verbreitete Varianten von Diarylethenen – zum Einen molekulare Systeme aus kovalent gebundenen Diarylethen- und fluoreszierenden Farbstoffeinheiten und zum Anderen Diarylethene mit Eigenfluoreszenz. Abschließend wurde das Fluoreszenzverhalten von molekularen Diarylethen-Farbstoff-Systemen im Ensemble für sequentielle Beleuchtung mit sichtbarem und ultraviolettem Licht thematisiert. Hier konnte auf Ergebnisse der Literatur zurückgegriffen werden, wobei die entstehende Fluoreszenzmodulation durch den sogenannten Kontrast quantifiziert und durch ein relativ einfaches, kinetisches Modell beschrieben wurde.

Anschließend wurde in Kapitel 3 der Fokus auf optische Kaskaden gelegt. Zunächst wurden einige Beispiele für optische Kaskaden aus der Literatur vorgestellt. Dies umfasste dabei sowohl intramolekulare Energietransfer-Systeme als auch intermolekulare Kaskaden, welche auf einer Größenordnung von bis zu einigen Mikrometern vorliegen können. Daraufhin wurde die optische Kaskade, wie sie im Rahmen dieser Arbeit geplant war, skizziert und vorgestellt. Dabei soll mit einem

Ensemble aus Diarylethenen im dünnen Film eine Fluoreszenzmodulation erzeugt werden, welche anschließend zur Anregung eines Ensembles von Farbstoffmolekülen in einem weiteren, räumlich getrennten dünnen Film verwendet werden soll. Abschließend wurde auf die verschiedenen An- und Herausforderungen eingegangen, welche im Zuge der Realisierung der geplanten optischen Kaskade aufkommen können.

Nach der theoretischen Vorarbeit wurde in Kapitel 4 zunächst der verwendete experimentelle Aufbau erläutert. Dies umfasste zuerst den optischen Aufbau, mit welchem fluoreszierende Diarylethene auf ihr Fluoreszenzverhalten im Ensemble hin untersucht werden können, um einen für die optische Kaskade geeigneten Photoschalter auswählen zu können. Im Anschluss daran wurde vorgestellt, wie dieser optische Aufbau mit wenigen Handgriffen für die optischen Kaskadierungsexperimente umgebaut werden kann. Dabei war es insbesondere wichtig, die Flexibilität des optischen Aufbaus zu erhalten, um zwischen seinen beiden Modi problemlos hin- und herwechseln zu können. Anschließend wurde noch die Präparation der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben erläutert.

Im Anschluss wurden in Kapitel 5 zwei fluoreszierende Diarylethene (im Rahmen dieser Arbeit PS1 und PS2 genannt) intensiv charakterisiert, deren Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktion durch Beleuchtung mit Licht im ultravioletten bzw. sichtbarem Spektralbereich initiiert wird. So wurden nach einer kurzen Vorstellung der chemischen Strukturen zunächst die Absorptions- und Emissionsspektren beider Diarylethene in Lösung sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten der geschlossenen und offenen Konformationen betrachtet. Anschließend wurden Modulationsmessungen an den beiden Photoschaltern im Ensemble in dünnen Filmen durchgeführt, um das Fluoreszenzverhalten für verschiedene Beleuchtungsbedingungen zu analysieren. Dabei zeigte sich, dass die Photoschalter in den Ringschlussexperimenten eine Fluoreszenzmodulation mit einem sehr hohen Kontrast von über 80 % erzeugen können. In den Ringöffnungsexperimenten dagegen wurde festgestellt, dass für geeignete Anregungsintensitäten der sichtbaren bzw. ultravioletten Beleuchtung eine effektive Entvölkerung des fluoreszierenden Zustands (entspricht der geschlossenen Konformation) der Photoschalter erreicht werden kann und sich eine deutliche Fluoreszenzspitze bilden kann. Daraufhin wurde ein kinetisches Modell entwickelt, welches die Annahme beinhaltet, dass nur ein Teil der Photoschalter im Ensemble

photoaktiv ist, und unter anderem den von 100 % abweichenden Kontrast der Fluoreszenzmodulation der Ringschlussexperimente erklären kann. Abschließend war es Dank dieser umfassenden Charakterisierung der beiden Diarylethene PS1 und PS2 möglich, den Photoschalter auszuwählen, welcher sich am besten für die geplante optische Kaskade eignet, wobei die Wahl auf den Photoschalter PS2 fiel.

Im darauffolgenden Kapitel 6 wurde die geplante optische Kaskade realisiert und entsprechende Kaskadierungsexperimente durchgeführt. Hierzu wurde zunächst ein Farbstoff gesucht, welcher wegen seiner spektralen Eigenschaften zum bereits gewählten Photoschalter PS2 passt. Anschließend wurde die optische Kaskade zweier räumlich getrennter, dünner Filme demonstriert. Dabei zeigte sich, dass die Fluoreszenzmodulation des PS2 - Ensembles deutlich erkennbar auf die Emission des Pyridine 2 - Ensembles übertragen werden kann. Eine darauffolgende quantitative Betrachtung legte dar, dass auch bei der optischen Kaskade ein Kontrast der Fluoreszenzmodulation des Pyridine 2 - Ensembles von etwa 80 % erreicht werden kann. Durch ein Kontrollexperiment konnte bestätigt werden, dass die detektierte Fluoreszenzmodulation kein Überbleibsel der Diarylethene PS2 darstellt und somit eine optische Kaskadierung vorliegt. Abschließend wurden die Erkenntnisse der realisierten Kaskade hinsichtlich ihrer Bedeutung – auch im Vergleich zu bereits vorgestellten optischen Kaskaden in der Literatur aus Kapitel 3 – kurz diskutiert und eingeordnet, wobei sich einige Vorteile offenbarten.

Aufgrund der Tatsache, dass sich die Modulation der PS2 - Fluoreszenz deutlich sichtbar mit einem Kontrast von bis zu 80 % in der Emission der Pyridine 2 - Probe widerspiegelt, vergleiche hierzu Abschnitt 6.2, ist es durchaus denkbar, ausgehend von der im Rahmen dieser Arbeit demonstrierten Kaskade eine rein optische, logische Verknüpfung zu entwickeln. Das Prinzip für eine derartige kaskadierte logische Verknüpfung ist in Abbildung 7.1 a) skizziert. So würde sich der Startpunkt eines solchen Logikgatters nicht von der demonstrierten optischen Kaskade dieser Arbeit unterscheiden: Durch sequentielle Beleuchtung eines Ensembles photoschaltbarer Moleküle (Photoschalter A, rote Kugeln) mit ultraviolettem (UV1, violett gestrichelter Pfeil¹) und sichtbarem (VIS, grüner Pfeil) Licht kann eine Fluoreszenzmodulation der Photoschalter A (orange gestrichelter Pfeil) erzeugt werden, siehe hierzu auch

¹ Auch hier symbolisieren die Linienabschnitte Zeiten, in denen das Photoschalter A - Ensemble mit ultraviolettem Licht beleuchtet wird. Die Lücken des gestrichelten Pfeils verbildlichen, dass keine Beleuchtung mit Licht im ultravioletten Spektralbereich stattfindet.

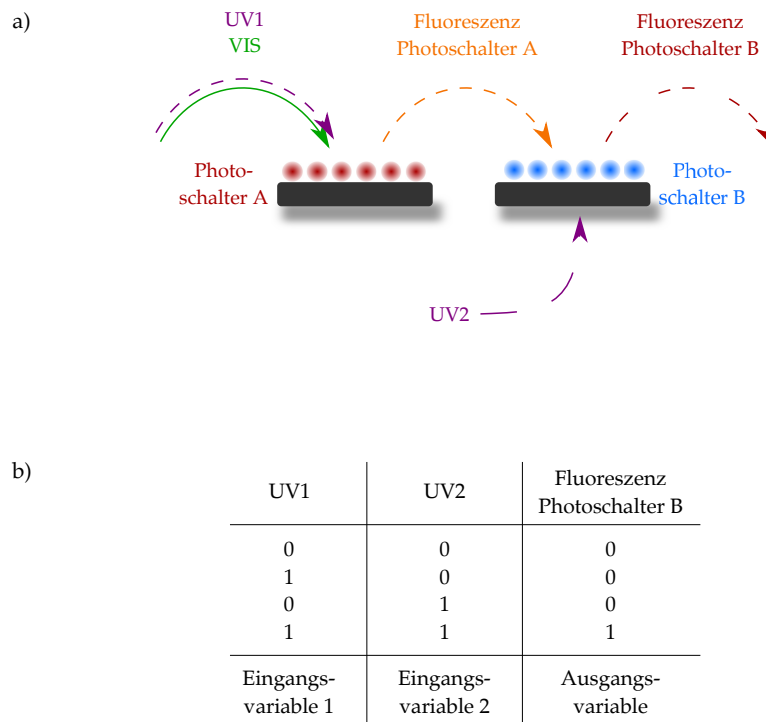


Abbildung 7.1. a) Skizzierung einer denkbaren logischen Verknüpfung als Weiterentwicklung der demonstrierten optischen Kaskade dieser Arbeit. Durch eine kontinuierliche Anregung eines Photoschalter A - Ensembles (rote Kugeln) im sichtbaren Spektralbereich (VIS, grüner Pfeil) sowie eine sequentielle Beleuchtung im ultravioletten Spektralbereich (UV1, symbolisiert durch den violett gestrichelten Pfeil) kann eine modulierte Fluoreszenz des Photoschalter A - Ensembles (orange gestrichelter Pfeil) erzeugt werden, vergleiche Unterabschnitt 2.3.4 oder Abbildung 5.3. Diese Fluoreszenz soll auf ein räumlich getrenntes Photoschalter B - Ensemble (blaue Kügelchen) gelenkt werden und diese zur Fluoreszenz anregen. Durch Verwendung einer weiteren, sequentiellen Beleuchtung für das Photoschalter B - Ensemble im ultravioletten Spektralbereich (UV2, ebenfalls violett gestrichelter Pfeil) kann auch bei den Photoschalter B - Molekülen eine photochrome Reaktion initiiert werden. Bei Verwendung zweier fluoreszierender Diarylethene als Photoschalter A und B würde dies darin resultieren, dass nur dann eine Fluoreszenz vom Photoschalter B - Ensemble emittiert werden kann, wenn sowohl UV1 als auch UV2 die jeweiligen Proben beleuchten, siehe Text. b) zeigt die zugehörige Wahrheitstafel dieser resultierenden UND-Verknüpfung. Die ultravioletten Beleuchtungen UV1 und UV2 fungieren als die beiden Eingangsvariablen der logischen Verknüpfung, die Fluoreszenz der Photoschalter B als Ausgangsvariable. Die Zahlen 0 stehen jeweils für eine ausgeschaltete Beleuchtung bzw. eine nicht vorhandene Fluoreszenz, die Zahlen 1 dementsprechend für eine eingeschaltete Beleuchtung bzw. eine vorliegende Fluoreszenz.

nochmals Unterabschnitt 2.3.4 oder Abbildung 5.3. Im Vergleich zur optischen Kaskade nach Abbildung 3.3 würde die Fluoreszenz der Photoschalter A nun jedoch nicht auf einen simplen Farbstoff im Ensemble gelenkt, sondern auf einen spektral passenden Photoschalter B (blaue Kugeln) im Ensemble und diesen zur Fluoreszenz anregen. Die Verwendung eines zweiten Photoschalters erfordert dabei auch den

Einsatz einer weiteren Beleuchtung im ultravioletten Spektralbereich (UV2, violett gestrichelter Pfeil). Für den Fall, dass als Photoschalter A und B fluoreszierende Diarylethene (siehe Unterabschnitt 2.3.3) verwendet werden, können die Photoschalter A nur dann fluoreszieren und damit die Photoschalter B anregen, wenn sie mit ultraviolettem Licht von UV1 beleuchtet und damit in ihre geschlossene Form überführt werden. Zeitgleich können die Photoschalter B nur dann auch selbst fluoreszieren, wenn sie selbst durch ultraviolettes Licht von UV2 beleuchtet werden und damit in ihrer geschlossenen, fluoreszierenden Form vorliegen. Dies entspräche einer logischen UND-Verknüpfung, da nur dann ein Ausgangssignal (in diesem speziellen Fall die Fluoreszenz der Photoschalter B) vorliegt, wenn die beiden Eingangsvariablen (hier UV1 und UV2) gleichzeitig „an sind“ (d.h. die jeweilige Probe beleuchten) [101]. Die zugehörige Wertetabelle dieser UND-Verknüpfung ist in Abbildung 7.1 b) dargestellt. Da es sich bei der Fluoreszenz der Photoschalter B (Ausgangsvariable) um ein analoges Signal handeln würde, wäre hierfür die Einführung einer Schwellwertbedingung nötig (wie beispielsweise auch in [35] beschrieben), sodass jeder Wert über diese Schwelle als 1 (= an) und jeder Wert unterhalb der Schwelle als 0 (= aus) definiert wird. In [100] wird demonstriert, dass eine derartige logische UND-Verknüpfung nach Art von Abbildung 7.1 durchaus möglich ist.

Zwar existieren in der Literatur schon zahlreiche Beispiele für weitere verschiedene, rein optische logische Verknüpfungen unter Verwendung zweier Photoschalter bzw. Photoschalteinheiten, allerdings werden hierfür auch häufig Parameter wie beispielsweise die Absorption des Systems bei einer bestimmten Wellenlänge [32, 34, 102] oder auch die Änderung der Absorption bei einer gegebenen Wellenlänge [34] als Ausgangsvariable verwendet. Damit demonstrieren solche molekularen Systeme zwar eine rein optische logische Verknüpfung, allerdings stellt sich dabei die Frage, inwiefern eine derartige Ausgangsvariable auch abseits von der reinen Demonstration nutzbar ist. Im Vergleich hierzu wäre es mit einer Fluoreszenz als Ausgangsvariable – wie es bei einer kaskadierten logischen Verknüpfung nach Abbildung 7.1 der Fall wäre – durchaus möglich, dieses Ausgangssignal zum Beispiel für die Anregung weiterer Komponenten weiterzuverwenden.

Damit wurde im Rahmen dieser Arbeit demonstriert, wie eine optische Kaskade bestehend aus zwei räumlich deutlich getrennten Proben realisiert werden kann. Des Weiteren wurde gezeigt, dass dabei eine deutliche Abbildung der Fluoreszenzmo-

dulation des Photoschalter-Ensembles auf die Fluoreszenz des Farbstoff-Ensembles möglich ist und erörtert, inwiefern dies Weiterentwicklungen wie beispielsweise kaskadierte optische logische Verknüpfungen ermöglicht.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] BAMFIELD, Peter: *Chromic Phenomena - The Technological Applications of Colour Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2001
- [2] EVANS, Rachel C. (Hrsg.); DOUGLAS, Peter (Hrsg.) ; BURROWS, Hugh D. (Hrsg.): *Applied Photochemistry*. Springer, 2013
- [3] FRITZSCHE, J: Note sur les carbures d'hydrogène solides, tirés du goudron de houille. In: *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences* 69 (1867), S. 1035–1037
- [4] BOUAS-LAURENT, Henri; DÜRR, Heinz: Organic photochromism (IUPAC Technical Report). In: *Pure and Applied Chemistry* 73 (2001), Nr. 4, S. 639–665
- [5] TER MEER, Edmund: Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe. In: *Justus Liebig's Annalen der Chemie* 181 (1876), Nr. 1, S. 1–22
- [6] QIN, Tianyou; HAN, Jiaqi; GENG, Yue; JU, Le; SHENG, Lan ; ZHANG, Sean Xiao-An: A Multiaddressable Dyad with Switchable Cyan/Magenta/Yellow Colors for Full-Color Rewritable Paper. In: *Chemistry—A European Journal* 24 (2018), Nr. 48, S. 12539–12545
- [7] NAREN, Gaowa; LI, Shiming ; ANDRÉASSON, Joakim: One-Time Password Generation and Two-Factor Authentication Using Molecules and Light. In: *ChemPhysChem* 18 (2017), Nr. 13, S. 1726–1729
- [8] DREOS, Ambra; WANG, Zhihang; TEBIKACHEW, Behabitu E.; MOTH-POULSEN, Kasper ; ANDRÉASSON, Joakim: Three-Input Molecular Keypad Lock Based on a Norbornadiene–Quadricyclane Photoswitch. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9 (2018), Nr. 21, S. 6174–6178
- [9] RITCHIE, Chris; VAMVOUNIS, George; SOLEIMANINEJAD, Hamid; SMITH, Trevor A.; BIESKE, Evan J. ; DRYZA, Viktoras: Photochrome-doped organic films for photonic keypad locks and multi-state fluorescence. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017), Nr. 30, S. 19984–19991

- [10] IMATO, Keiichi; ISHII, Akira; KANEDA, Naoki; HIDAHA, Taichi; SASAKI, Ayane; IMAE, Ichiro ; OYAMA, Yousuke: Thermally Stable Photomechanical Molecular Hinge: Sterically Hindered Stiff-Stilbene Photoswitch Mechanically Isomerizes. In: *JACS Au* 3 (2023), Nr. 9, S. 2458–2466
- [11] KOUMURA, Nagatoshi; ZIJLSTRA, Robert W. J.; DELDEN, Richard A.; HARADA, Nobuyuki ; FERINGA, Ben L.: Light-driven monodirectional molecular rotor. In: *Nature* 401 (1999), Nr. 6749, S. 152–155
- [12] FERINGA, Ben L.: The Art of Building Small: From Molecular Switches to Motors (Nobel Lecture). In: *Angewandte Chemie International Edition* 56 (2017), Nr. 37, S. 11060–11078
- [13] IMATO, Keiichi; OYAMA, Yousuke: Polymer Mechanochemistry of Component Parts for Artificial Molecular Machines. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 224 (2023), Nr. 24
- [14] WÖLL, Dominik; FLORS, Cristina: Super-resolution Fluorescence Imaging for Materials Science. In: *Small Methods* 1 (2017), Nr. 10
- [15] KLAR, Thomas A.; JAKOBS, Stefan; DYBA, Marcus; EGNER, Alexander ; HELL, Stefan W.: Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 97 (2000), Nr. 15, S. 8206–8210
- [16] BETZIG, Eric; PATTERSON, George H.; SOUGRAT, Rachid; LINDWASSER, O. W.; OLENYCH, Scott; BONIFACINO, Juan S.; DAVIDSON, Michael W.; LIPPINCOTT-SCHWARTZ, Jennifer ; HESS, Harald F.: Imaging Intracellular Fluorescent Proteins at Nanometer Resolution. In: *Science* 313 (2006), Nr. 5793, S. 1642–1645
- [17] RUST, Michael J.; BATES, Mark ; ZHUANG, Xiaowei: Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (STORM). In: *Nature Methods* 3 (2006), Nr. 10, S. 793–796
- [18] ARAI, Yuhei; ITO, Syoji; FUJITA, Hajime; YONEDA, Yusuke; KAJI, Takahiro; TAKEI, Satoshi; KASHIHARA, Ryota; MORIMOTO, Masakazu; IRIE, Masahiro ; MIYASAKA,

- Hiroshi: One-colour control of activation, excitation and deactivation of a fluorescent diarylethene derivative in super-resolution microscopy. In: *Chemical Communications* 53 (2017), Nr. 29, S. 4066–4069
- [19] ROUBINET, Benoît; WEBER, Michael; SHOJAEI, Heydar; BATES, Mark; BOSSI, Mariano L.; BELOV, Vladimir N.; IRIE, Masahiro ; HELL, Stefan W.: Fluorescent Photoswitchable Diarylethenes for Biolabeling and Single-Molecule Localization Microscopies with Optical Superresolution. In: *Journal of the American Chemical Society* 139 (2017), Nr. 19, S. 6611–6620
- [20] NEVSKYI, Oleksii; SYSOIEV, Dmytro; OPPERMANN, Alex; HUH, Thomas ; WÖLL, Dominik: Nanoscopic Visualization of Soft Matter Using Fluorescent Diarylethene Photoswitches. In: *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016), Nr. 41, S. 12698–12702
- [21] ROUBINET, Benoît; BOSSI, Mariano L.; ALT, Philipp; LEUTENEGGER, Marcel; SHOJAEI, Heydar; SCHNORRENBERG, Sebastian; NIZAMOV, Shamil; IRIE, Masahiro; BELOV, Vladimir N. ; HELL, Stefan W.: Carboxylated Photoswitchable Diarylethenes for Biolabeling and Super-Resolution RESOLFT Microscopy. In: *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016), S. 15429–15433
- [22] NEVSKYI, Oleksii; SYSOIEV, Dmytro; DREIER, Jes; STEIN, Simon C.; OPPERMANN, Alex; LEMKEN, Florian; JANKE, Tobias; ENDERLEIN, Jörg; TESTA, Ilaria; HUH, Thomas ; WÖLL, Dominik: Fluorescent Diarylethene Photoswitches-A Universal Tool for Super-Resolution Microscopy in Nanostructured Materials. In: *Small* 14 (2018), S. 1703333
- [23] FÜRSTENBERG, Alexandre; HEILEMANN, Mike: Single-molecule localization microscopy – near-molecular spatial resolution in light microscopy with photoswitchable fluorophores. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013), Nr. 36, S. 14919
- [24] IRIE, Masahiro: Diarylethenes for Memories and Switches. In: *Chemical Reviews* 100 (2000), Nr. 5, S. 1685–1716
- [25] IRIE, Masahiro; FUKAMINATO, Tuyoshi; MATSUDA, Kenji ; KOBATAKE, Seiya: Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators. In: *Chemical Reviews* 114 (2014), S. 12174–12277

- [26] PARIANI, Giorgio; CASTAGNA, Rossella; DASSA, Giovanni; HERMES, Stephan; VAILATI, Claudio; BIANCO, Andrea ; BERTARELLI, Chiara: Diarylethene-based photochromic polyurethanes for multistate optical memories. In: *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011), Nr. 35, S. 13223
- [27] STELLACCI, F; BERTARELLI, C; TOSCANO, F; GALLAZZI, M.C ; ZERBI, G: Diarylethene-based photochromic rewritable optical memories: on the possibility of reading in the mid-infrared. In: *Chemical Physics Letters* 302 (1999), Nr. 5-6, S. 563-570
- [28] PARS, Martti; HOFMANN, Christiane C.; WILLINGER, Katja; BAUER, Peter; THELAKKAT, Mukundan ; KÖHLER, Jürgen: An Organic Optical Transistor Operated under Ambient Conditions. In: *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011), Nr. 48, S. 11405-11408
- [29] PÄRS, Martti; GRÄF, Katja; BAUER, Peter; THELAKKAT, Mukundan ; KÖHLER, Jürgen: Optical gating of perylene bisimide fluorescence using dithienylcyclopentene photochromic switches. In: *Applied Physics Letters* 103 (2013), Nr. 22
- [30] GEMAYEL, Mirella E.; BÖRJESSON, Karl; HERDER, Martin; DUONG, Duc T.; HUTCHISON, James A.; RUZIÉ, Christian; SCHWEICHER, Guillaume; SALLESO, Alberto; GEERTS, Yves; HECHT, Stefan; ORGIU, Emanuele ; SAMORÌ, Paolo: Optically switchable transistors by simple incorporation of photochromic systems into small-molecule semiconducting matrices. In: *Nature Communications* 6 (2015), Nr. 1
- [31] SENANAYAK, Satyaprasad P.; SANGWAN, Vinod K.; MCMORROW, Julian J.; EVERAERTS, Ken; CHEN, Zhihua; FACCHETTI, Antonio; HERSAM, Mark C.; MARKS, Tobin J. ; NARAYAN, K. S.: Self-Assembled Photochromic Molecular Dipoles for High-Performance Polymer Thin-Film Transistors. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 10 (2018), Nr. 25, S. 21492-21498
- [32] BUDYKA, Mikhail F.; LI, Vitalii M.: Multifunctional Photonic Molecular Logic Gate Based On A Biphotochromic Dyad With Reduced Energy Transfer. In: *ChemPhysChem* 18 (2016), Nr. 2, S. 260-264

- [33] AI, Qi; AHN, Kwang-Hyun: A photoswitchable diarylethene heterodimer for use as a multifunctional logic gate. In: *RSC Advances* 6 (2016), Nr. 49, S. 43000–43006
- [34] ANDRÉASSON, Joakim; PISCHEL, Uwe; STRAIGHT, Stephen D.; MOORE, Thomas A.; MOORE, Ana L. ; GUST, Devens: All-Photonic Multifunctional Molecular Logic Device. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011), Nr. 30, S. 11641–11648
- [35] ANDRÉASSON, Joakim; PISCHEL, Uwe: Smart molecules at work—mimicking advanced logic operations. In: *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010), Nr. 1, S. 174–188
- [36] KATZ, Evgeny (Hrsg.): *Molecular and Supramolecular Information Processing - From Molecular Switches to Logic Systems*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2012
- [37] KIM, Dojin; KWON, Ji E. ; PARK, Soo Y.: Fully Reversible Multistate Fluorescence Switching: Organogel System Consisting of Luminescent Cyanostilbene and Turn-On Diarylethene. In: *Advanced Functional Materials* 28 (2017), Nr. 7, S. 1706213
- [38] BUDYKA, M. F.: Molecular photonic logic gates. In: *High Energy Chemistry* 44 (2010), Nr. 2, S. 121–126
- [39] ZHANG, Na; LO, Wai-Yip; JOSE, Anex; CAI, Zhengxu; LI, Lianwei ; YU, Luping: A Single-Molecular AND Gate Operated with Two Orthogonal Switching Mechanisms. In: *Advanced Materials* 29 (2017), Nr. 28, S. 1701248
- [40] SILVA, A. P.; MCCLENAGHAN, Nathan D.: Molecular-Scale Logic Gates. In: *Chemistry – A European Journal* 10 (2004), Nr. 3, S. 574–586
- [41] CRANO, John C. (Hrsg.); GUGLIEMETTI, Robert J. (Hrsg.): *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds - Volume 2: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism*. New York, Boston, Dordrecht, London, Moskau : Kluwer Academic Publishers, 2002
- [42] ZIMMERMAN, George; CHOW, Lue-Yung ; PAIK, Un-Jin: The Photochemical Isomerization of Azobenzene. In: *Journal of the American Chemical Society* 80 (1958), Nr. 14, S. 3528–3531

- [43] WYMAN, George M.: The Cis-Trans Isomerization of Conjugated compounds. In: *Chemical Reviews* 55 (1955), Nr. 4, S. 625–657
- [44] IRIE, Masahiro: Photochromism of diarylethene single molecules and single crystals. In: *Photochemical and Photobiological Sciences* 9 (2010), Nr. 12, S. 1535–1542
- [45] VILLARÓN, David; WEZENBERG, Sander J.: Stiff-Stilbene Photoswitches: From Fundamental Studies to Emergent Applications. In: *Angewandte Chemie International Edition* 59 (2020), Nr. 32, S. 13192–13202
- [46] CAMERON, David; EISLER, Sara: Photoswitchable double bonds: Synthetic strategies for tunability and versatility. In: *Journal of Physical Organic Chemistry* 31 (2018), Nr. 10
- [47] FERINGA, Ben L. (Hrsg.); BROWNE, Wesley R. (Hrsg.): *Molecular Switches*. Wiley-VCH Verlag, 2011
- [48] IRIE, Masahiro (Hrsg.); YOKOYAMA, Yasushi (Hrsg.) ; SEKI, Takahiro (Hrsg.): *New Frontiers in Photochromism*. Springer Japan, 2013
- [49] SHIM, Sangdeok; EOM, Intae; JOO, Taiha; KIM, Eunkyoungh ; KIM, Kwang S.: Ring Closure Reaction Dynamics of Diarylethene Derivatives in Solution. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007), Nr. 37, S. 8910–8917
- [50] BOGGIO-PASQUA, Martial; RAVAGLIA, Marcella; BEARPARK, Michael J.; GARAVELLI, Marco ; ROBB, Michael A.: Can Diarylethene Photochromism Be Explained by a Reaction Path Alone? A CASSCF Study with Model MMVB Dynamics. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003), Nr. 50, S. 11139–11152
- [51] SOTOME, Hikaru; UNE, Kanako; NAGASAKA, Tatsuhiko; KOBATAKE, Seiya; IRIE, Masahiro ; MIYASAKA, Hiroshi: A dominant factor of the cycloreversion reactivity of diarylethene derivatives as revealed by femtosecond time-resolved absorption spectroscopy. In: *The Journal of Chemical Physics* 152 (2020), Nr. 3
- [52] THURN, Johann; MAIER, Johannes; PÄRS, Martti; GRÄF, Katja; THELAKKAT, Mukundan ; KÖHLER, Jürgen: Temperature dependence of the conversion efficiency of photochromic perylene bisimide dithienylcyclopentene triads embedded

- in a polymer. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017), Nr. 38, S. 26065–26071
- [53] SUMI, Takaki; TAKAGI, Yuta; YAGI, Akira; MORIMOTO, Masakazu ; IRIE, Masahiro: Photoirradiation wavelength dependence of cycloreversion quantum yields of diarylethenes. In: *Chemical Communications* 50 (2014), Nr. 30, S. 3928
- [54] WARD, Cassandra L.; ELLES, Christopher G.: Controlling the Excited-State Reaction Dynamics of a Photochromic Molecular Switch with Sequential Two-Photon Excitation. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3 (2012), Nr. 20, S. 2995–3000
- [55] SOTOME, Hikaru; NAGASAKA, Tatsuhiro; UNE, Kanako; MORIKAWA, Soichiro; KATAYAMA, Tetsuro; KOBATAKE, Seiya; IRIE, Masahiro ; MIYASAKA, Hiroshi: Cycloreversion Reaction of a Diarylethene Derivative at Higher Excited States Attained by Two-Color, Two-Photon Femtosecond Pulsed Excitation. In: *Journal of the American Chemical Society* 139 (2017), Nr. 47, S. 17159–17167
- [56] ISHIBASHI, Yukihide; UMESATO, Toshiyuki; KOBATAKE, Seiya; IRIE, Masahiro ; MIYASAKA, Hiroshi: Femtosecond Laser Photolysis Studies on Temperature Dependence of Cyclization and Cycloreversion Reactions of a Photochromic Diarylethene Derivative. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), Nr. 7, S. 4862–4869
- [57] UCHIDA, Kingo; GUILLAUMONT, Dominique; TSUCHIDA, Eriko; MOCHIZUKI, Go; IRIE, Masahiro; MURAKAMI, Akinori ; NAKAMURA, Shinichiro: Theoretical study of an intermediate, a factor determining the quantum yield in photochromism of diarylethene derivatives. In: *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 579 (2002), Nr. 1-3, S. 115–120
- [58] NAKAMURA, Shinichiro; KOBAYASHI, Takao; TAKATA, Atsushi; UCHIDA, Kingo; ASANO, Yukako; MURAKAMI, Akinori; GOLDBERG, Alexander; GUILLAUMONT, Dominique; YOKOJIMA, Satoshi; KOBATAKE, Seiya ; IRIE, Masahiro: Quantum yields and potential energy surfaces: a theoretical study. In: *Journal of Physical Organic Chemistry* 20 (2007), Nr. 11, S. 821–829
- [59] LI, Chong; YAN, Hui; ZHAO, Ling-Xi; ZHANG, Guo-Feng; HU, Zhe; HUANG, Zhen-Li ; ZHU, Ming-Qiang: A trident dithienylethene-perylenemonoimide

- dyad with super fluorescence switching speed and ratio. In: *Nature Communications* 5 (2014), Nr. 1
- [60] TAN, Wenjuan; LI, Xin; ZHANG, Junji ; TIAN, He: A photochromic diarylethene dyad based on perylene diimide. In: *Dyes and Pigments* 89 (2011), Nr. 3, S. 260–265
- [61] FUKAMINATO, Tuyoshi; UMEMOTO, Tohru; IWATA, Yasuhide; YOKOJIMA, Satoshi; YONEYAMA, Mitsuru; NAKAMURA, Shinichiro ; IRIE, Masahiro: Photochromism of Diarylethene Single Molecules in Polymer Matrices. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 18, S. 5932–5938
- [62] BERBERICH, Martin; KRAUSE, Ana-Maria; ORLANDI, Michele; SCANDOLA, Franco ; WÜRTHNER, Frank: Toward Fluorescent Memories with Nondestructive Readout: Photoswitching of Fluorescence by Intramolecular Electron Transfer in a Diaryl Ethene-Perylene Bisimide Photochromic System. In: *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008), Nr. 35, S. 6616–6619
- [63] FUKAMINATO, Tuyoshi; HIROSE, Takashi; DOI, Takao; HAZAMA, Masaki; MATSUDA, Kenji ; IRIE, Masahiro: Molecular Design Strategy toward Diarylethenes That Photoswitch with Visible Light. In: *Journal of the American Chemical Society* 136 (2014), Nr. 49, S. 17145–17154
- [64] FUKAMINATO, Tuyoshi; SASAKI, Takatoshi; KAWAI, Tsuyoshi; TAMAI, Naoto ; IRIE, Masahiro: Digital Photoswitching of Fluorescence Based on the Photochromism of Diarylethene Derivatives at a Single-Molecule Level. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), Nr. 45, S. 14843–14849
- [65] SU, Jia; FUKAMINATO, Tuyoshi; PLACIAL, Jean-Pierre; ONODERA, Tsunenobu; SUZUKI, Ryuju; OIKAWA, Hidetoshi; BROSEAU, Arnaud; BRISSET, Francois; PANSU, Robert; NAKATANI, Keitaro ; METIVIER, Remi: Giant Amplification of Photoswitching by a Few Photons in Fluorescent Photochromic Organic Nanoparticles. In: *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016), Nr. 11, S. 3662–3666
- [66] MAIER, Johannes; WELLER, Tina; THELAKKAT, Mukundan ; KÖHLER, Jürgen: Long-term switching of single photochromic triads based on dithienylcyclopentene and fluorophores at cryogenic temperatures. In: *The Journal of Chemical Physics* 155 (2021), Nr. 1

- [67] MAIER, Johannes; PÄRS, Martti; WELLER, Tina; THELAKKAT, Mukundan ; KÖHLER, Jürgen: Deliberate Switching of Single Photochromic Triads. In: *Scientific Reports* 7 (2017)
- [68] CLEGG, Robert M.: Fluorescence resonance energy transfer. In: *Current Opinion in Biotechnology* 6 (1995), Nr. 1, S. 103–110
- [69] SAPSFORD, Kim E.; BERTI, LORENZO ; MEDINTZ, Igor L.: Materials for Fluorescence Resonance Energy Transfer Analysis: Beyond Traditional Donor–Acceptor Combinations. In: *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006), Nr. 28, S. 4562–4589
- [70] LAKOWICZ, Joseph R.: *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3. New York : Springer, 2006
- [71] IWAI, Ryota; MORIMOTO, Masakazu ; IRIE, Masahiro: Turn-on mode fluorescent diarylethenes: effect of electron-donating and electron-withdrawing substituents on photoswitching performance. In: *Photochemical and Photobiological Sciences* 19 (2020), S. 783–789
- [72] SCHMIDT, R.; PÄRS, M.; WELLER, T.; THELAKKAT, M. ; KÖHLER, J.: Trapping on demand: External regulation of excitation energy transfer in a photoswitchable smart matrix. In: *Applied Physics Letters* 104 (2014), Nr. 1
- [73] TAKAGI, Yuta; MORIMOTO, Masakazu; KASHIHARA, Ryota; FUJINAMI, Sae; ITO, Syoji; MIYASAKA, Hiroshi ; IRIE, Masahiro: Turn-on mode fluorescent diarylethenes: Control of the cycloreversion quantum yield. In: *Tetrahedron* 73 (2017), S. 4918–4924
- [74] JEONG, Yong-Chul; PARK, Dae G.; LEE, In S.; YANG, Sung I. ; AHN, Kwang-Hyun: Highly fluorescent photochromic diarylethene with an excellent fatigue property. In: *J. Mater. Chem.* 19 (2009), S. 97–103
- [75] UNO, Kakishi; NIKURA, Hiroyuki; MORIMOTO, Masakazu; ISHIBASHI, Yukihide; MIYASAKA, Hiroshi ; IRIE, Masahiro: In Situ Preparation of Highly Fluorescent Dyes upon Photoirradiation. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011), S. 13558–13564

- [76] KASHIHARA, Ryota; MORIMOTO, Masakazu; ITO, Syoji; MIYASAKA, Hiroshi ; IRIE, Masahiro: Fluorescence Photoswitching of a Diarylethene by Irradiation with Single-Wavelength Visible Light. In: *Journal of the American Chemical Society* 139 (2017), S. 16498–16501
- [77] UNO, Kakishi; BOSSI, Mariano L.; IRIE, Masahiro; BELOV, Vladimir N. ; HELL, Stefan W.: Reversibly Photoswitchable Fluorescent Diarylethenes Resistant against Photobleaching in Aqueous Solutions. In: *Journal of the American Chemical Society* 141 (2019), Nr. 41, S. 16471–16478
- [78] JEONG, Yong-Chul; YANG, Sung I.; AHN, Kwang-Hyun ; KIM, Eunyoung: Highly fluorescent photochromic diarylethene in the closed-ring form. In: *Chemical Communications* (2005), Nr. 19, S. 2503
- [79] TAKAGI, Yuta; KUNISHI, Tomohiro; KATAYAMA, Tetsuro; ISHIBASHI, Yukihide; MIYASAKA, Hiroshi; MORIMOTO, Masakazu ; IRIE, Masahiro: Photoswitchable fluorescent diarylethene derivatives with short alkyl chain substituents. In: *Photochemical and Photobiological Sciences* 11 (2012), S. 1661–1665
- [80] IRIE, Masahiro; MORIMOTO, Masakazu: Photoswitchable Turn-on Mode Fluorescent Diarylethenes: Strategies for Controlling the Switching Response. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 91 (2018), Nr. 2, S. 237–250
- [81] PÄRS, Martti; GRADMANN, Michael; GRÄF, Katja; BAUER, Peter; THELAKKAT, Mukundan ; KÖHLER, Jürgen: Optical gating with organic building blocks. A quantitative model for the fluorescence modulation of photochromic perylene bisimide dithienylcyclopentene triads. In: *Scientific Reports* 4 (2014), Nr. 1
- [82] SPILLMANN, Christopher M.; BUCKHOUT-WHITE, Susan; OH, Eunkeu; GOLDMAN, Ellen R.; ANCONA, Mario G. ; MEDINTZ, Igor L.: Extending FRET cascades on linear DNA photonic wires. In: *Chemical Communications* 50 (2014), Nr. 55, S. 7246
- [83] WAGNER, Richard W.; LINDSEY, Jonathan S.: A molecular photonic wire. In: *Journal of the American Chemical Society* 116 (1994), Nr. 21, S. 9759–9760
- [84] HEILEMANN, Mike; TINNEFELD, Philip; SANCHEZ MOSTEIRO, Gabriel; GARCIA PARAJO, Maria; VAN HULST, Niek F. ; SAUER, Markus: Multistep Energy

- Transfer in Single Molecular Photonic Wires. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), Nr. 21, S. 6514–6515
- [85] HANNESTAD, Jonas K.; SANDIN, Peter ; ALBINSSON, Bo: Self-Assembled DNA Photonic Wire for Long-Range Energy Transfer. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 47, S. 15889–15895
- [86] OKADA, Daichi; NAKAMURA, Takashi; BRAAM, Daniel; DAO, Thang D.; ISHII, Satoshi; NAGAO, Tadaaki; LORKE, Axel; NABESHIMA, Tatsuya ; YAMAMOTO, Yohei: Color-Tunable Resonant Photoluminescence and Cavity-Mediated Multi-step Energy Transfer Cascade. In: *ACS Nano* 10 (2016), Nr. 7, S. 7058–7063
- [87] HENDRA; TAKEUCHI, Akihide; YAMAGISHI, Hiroshi; OKI, Osamu; MORIMOTO, Masakazu; IRIE, Masahiro ; YAMAMOTO, Yohei: Photochemically Switchable Interconnected Microcavities for All-Organic Optical Logic Gate. In: *Advanced Functional Materials* 31 (2021), Nr. 34
- [88] JIANG, Guoxin; SUSHA, Andrei S.; LUTICH, Andrey A.; STEFANI, Fernando D.; FELDMANN, Jochen ; ROGACH, Andrey L.: Cascaded FRET in Conjugated Polymer/Quantum Dot/Dye-Labeled DNA Complexes for DNA Hybridization Detection. In: *ACS Nano* 3 (2009), Nr. 12, S. 4127–4131
- [89] BRACKMANN, Ulrich: *Lambdachrome Laser Dyes*. Lambda Physik AG, 2000
- [90] ALBERT, Andrea; FRIED, Martina; THELAKKAT, Mukundan ; KÖHLER, Jürgen: Emission modulation of fluorescent turn-on mode dibenzothienyl sulfonyl ethene photoswitches embedded in a polymer film. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 24 (2022), S. 29791–29800
- [91] LAWSON-WOOD, Kathryn; UPSTONE, Steve ; EVANS, Kieran: *Application Note - Determination of Relative Fluorescence Quantum Yields using the FL6500 Fluorescence Spectrometer*. PerkinElmer, Inc., 2018
- [92] KAWAI, Stephen H.; GILAT, Sylvain L. ; LEHN, Jean-Marie: A Dual-mode Optical-electrical Molecular Switching Device. In: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), S. 1011–1013

- [93] VAN DORP, W.G.; SCHAAFSMA, T.J.; SOMA, M. ; VAN DER WAALS, J.H.: Investigation of the lowest triplet state of free base porphin by microwave induced changes in its fluorescence. In: *Chemical Physics Letters* 21 (1973), S. 221–225
- [94] VAN DORP, W.G.; SCHOEMAKER, W.H.; SOMA, M. ; VAN DER WAALS, J.H.: The lowest triplet state of free base porphin - Determination of its kinetics of populating and depopulating from microwave-induced transitions in the fluorescence intensity. In: *Molecular Physics* 30 (1975), S. 1701–1721
- [95] PATTERSON, George H.: Fluorescence microscopy below the diffraction limit. In: *Seminars in Cell and Developmental Biology* 20 (2009), S. 886–893
- [96] HELL, S. W.; KROUG, M.: Ground-state-depletion fluorescence microscopy: A concept for breaking the diffraction resolution limit. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 60 (1995), S. 495–497
- [97] BRETSCHNEIDER, Stefan; EGGELING, Christian ; HELL, Stefan W.: Breaking the Diffraction Barrier in Fluorescence Microscopy by Optical Shelving. In: *Physical Review Letters* 98 (2007)
- [98] ENDERLEIN, Jörg: Breaking the diffraction limit with dynamic saturation optical microscopy. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005)
- [99] MYERS, Anne B.; TCHENIO, Paul; ZGIERSKI, Marek Z. ; MOERNER, W. E.: Vibronic Spectroscopy of Individual Molecules in Solids. In: *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), Nr. 41, S. 10377–10390
- [100] ZHANG, Heyou; GIESSÜBEL, Max; DHARPURE, Pankaj; ALBERT, Andrea; NIES-TIERKINA, Vira; MULVANEY, Paul; THELAKKAT, Mukundan ; KÖHLER, Jürgen: Demonstration of an All-Optical AND Gate Mediated by Photochromic Molecules. In: *Advanced Functional Materials* (2025). <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202507180>. – DOI 10.1002/adfm.202507180
- [101] *Handbuch Elektrotechnik*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016. – ISBN 9783658070496
- [102] ANDRÉASSON, Joakim; STRAIGHT, Stephen D.; KODIS, Gerdenis; PARK, Choong-Do; HAMBOURGER, Michael; GERVALDO, Miguel; ALBINSSON, Bo; MOORE, Tho-

mas A.; MOORE, Ana L. ; GUST, Devens: All-Photonic Molecular Half-Adder.
In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 50, S. 16259–16265

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Weiterhin erkläre ich, dass ich die Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe, noch künftig in Anspruch nehmen werde. Zusätzlich erkläre ich, dass ich keinerlei frühere Promotionsversuche unternommen habe.

Ort, Datum

Andrea Albert

DANKSAGUNG

Am Ende möchte ich mich bei allen bedanken, die mich unterstützt und auf vielfältige Art und Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Jürgen Köhler dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Gruppe zu promovieren, für sein Vertrauen und seine kontinuierliche Unterstützung.

Ebenfalls dankbar bin ich dem Lehrstuhl *Makromolekulare Chemie I*, Arbeitsgruppe Prof. Mukundan Thelakkat, für die Synthese der fluoreszierenden Diarylethene, die einen wichtigen Grundstein für diese Arbeit legte.

Auch allen Mitgliedern des Lehrstuhls für Spektroskopie weicher Materie möchte ich für die Diskussionen über kleine Problemchen und das nette Arbeitsklima danken.

Ganz besonders möchte ich mich bei Johannes, Patrick, Marcel und Moritz bedanken. Danke für die hilfreichen Diskussionen bei allen wissenschaftlichen Fragen und für die unterhaltsamen nichtwissenschaftlichen Gespräche in unseren Kaffeepausen, die für die nötige Ablenkung und Erholung sorgten.

Zuletzt möchte ich mich noch bei meinen Freunden und meiner Familie für ihre Unterstützung und Ermutigung bedanken. Ganz besonders Danke an meine Eltern und an Jonas – für alles.