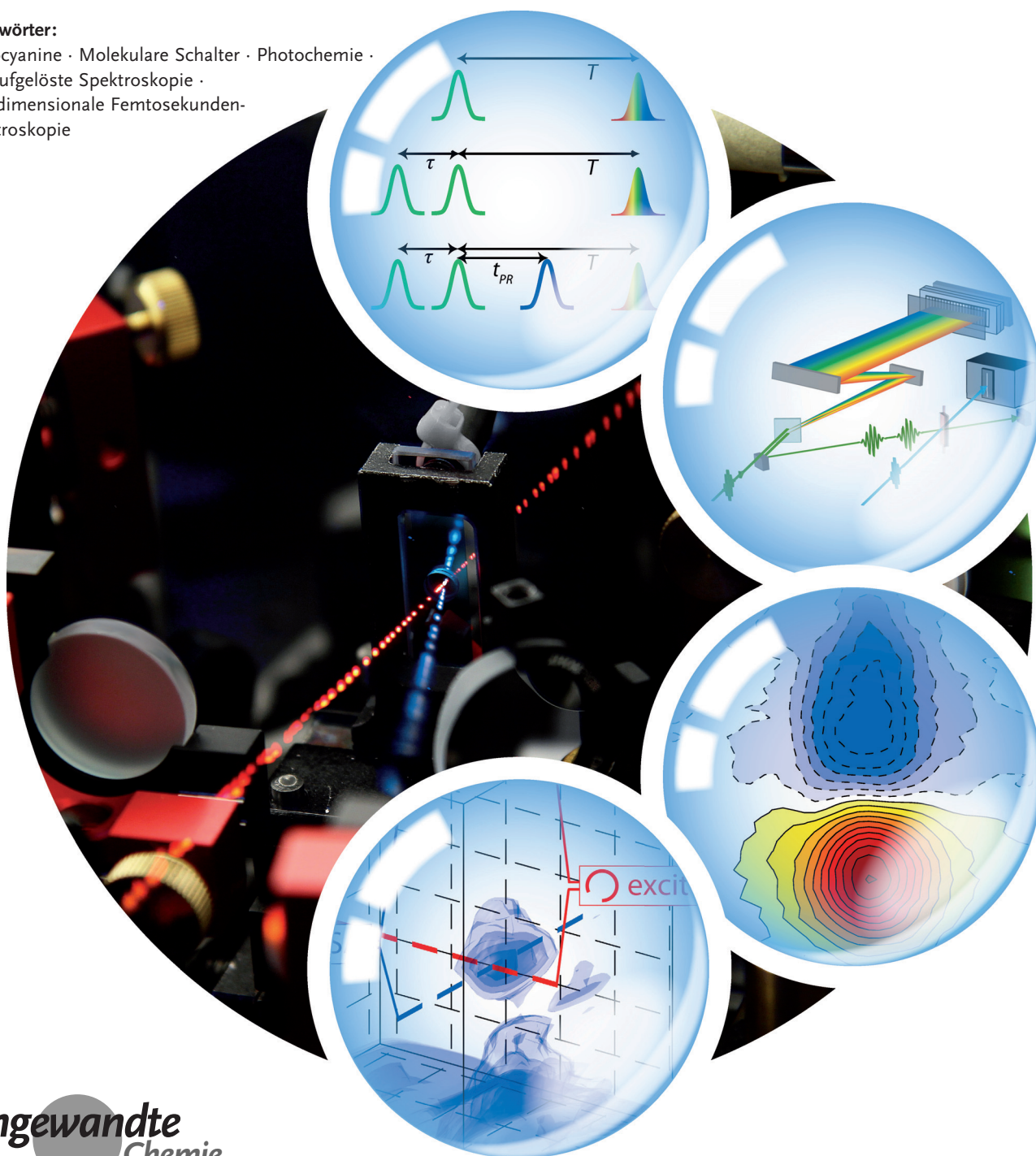


Multidimensionale elektronische Spektroskopie photochemischer Reaktionen

Patrick Nuernberger, Stefan Ruetzel und Tobias Brixner*

Stichwörter:

Merocyanine · Molekulare Schalter · Photochemie ·
Zeitaufgelöste Spektroskopie ·
Zweidimensionale Femtosekunden-
spektroskopie



Kohärente multidimensionale Spektroskopie kann zur Aufklärung verschiedener Reaktionskanäle in chemischen Reaktionen genutzt werden. Diese Herangehensweise ist daher nicht auf die Analyse von Energie- oder Ladungstransfer beschränkt (d.h. auf Photophysik), sondern sie kann auch dann angewendet werden, wenn das untersuchte System dauerhafte Strukturveränderungen vollzieht (d.h. in der Photochemie). Photochemische Modellreaktionen werden anhand eines molekularen Schalters auf Merocyanin-/Spiropyranbasis behandelt, der vielfältige Reaktionskanäle aufweist, darunter eine Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion, cis-trans-Isomerisierung, kohärente Schwingungswellenpaketbewegung, Radikationenbildung und Populationsrelaxation. Durch Anwendung der Anrege-Abfrage-, der Anrege-Wiederanrege-Abfrage-, der kohärenten zwei- und dreidimensionalen, der „Triggered-exchange“-2D- sowie der Quantenkontrollspektroskopie erhalten wir intuitive Abbilder davon, welches Produkt aus welchem Reaktanten entsteht und welche molekularen Reaktionsmoden daran beteiligt sind.

1. Einleitung

Spektroskopische Methoden, die ein charakteristisches Signal nicht nur als Funktion eines, sondern mehrerer externer Parameter aufzeichnen, liefern im Allgemeinen einen tiefergehenden Einblick in die zugrundeliegende Physik. Als wichtigster Vorteil lassen sich daraus oftmals Signalbeiträge separieren, die in einer eindimensionalen Messung überlappen würden. Die Stärke von mehrdimensionalen Messungen liegt darin, dass sich eine Verknüpfung eines anfangs angeregten mit einem nachfolgend abgefragten Zustand offenlegen lässt. Dies gelingt beispielsweise durch eine Abfolge von elektromagnetischen Pulsen, die mehrmals mit der Probe wechselwirken. Durch die Messung der Antwort des Systems als Funktion der Pulsverzögerung und durch anschließende Fourier-Transformation werden zwei Frequenzachsen erhalten, die jeweils mit dem Anrege- und Abfrageschritt in Verbindung stehen. Derartige kohärente zweidimensionale (2D) Spektroskopieverfahren haben sich für eine Vielzahl von Prozessen und für verschiedenste Frequenzbereiche der elektromagnetischen Strahlung als extrem vielseitig herausgestellt. Auf dem Gebiet der Kernspinresonanz („nuclear magnetic resonance“, NMR)^[1–3] wurden unter Verwendung von Radiowellen zahlreiche Implementierungen in zwei (oder mehr) Dimensionen entwickelt, welche die Bestimmung der Spin-Spin-Kopplungen zweier Kerne, entweder über den freien Raum oder durch chemische Bindungen, erleichtern, was somit strukturelle Informationen über das System auf mikroskopischer Ebene zugänglich macht. Die Anwendungen der Elektronenspinresonanz (ESR; auch „electron paramagnetic resonance“, EPR) mit Mikrowellen^[4,5] sind ein äußerst empfindliches Maß für Kopplungen zwischen Elektronen und offenbaren selbst noch in großen biomolekularen Systemen Orientierungseffekte. Als neueste Entwicklung wurde die optische kohärente 2D-Spektroskopie, beschrieben in einer Reihe von Büchern^[6–9] und Über-

sichtsartikeln,^[10–16] für Schwingungs- (mittlerer infraroter Spektralbereich, vergleiche Lit. [8,9,15,17–26] sowie die darin zitierten Referenzen) und elektronische Übergänge (nahes Infrarot bis Ultraviolett, siehe z.B. Lit. [27–46] und weitere Referenzen innerhalb dieses Aufsatzes) verwirklicht. Diese zeitaufgelöste Technik im Femtosekundenbereich und ihre Abwandlungen eröffnen einmalige Möglichkeiten, ultraschnelle Prozesse in vielfältigen Systemen zu untersuchen, angefangen bei kleinen Molekülen bis hin zu großen Proteinkomplexen und von isolierten Atomen bis hin zu Effekten in Halbleitermaterialien.

Die kohärente 2D-Spektroskopie elektronischer Übergänge wird insbesondere zur Untersuchung von natürlichen oder künstlichen Lichtsammelkomplexen äußerst erfolgreich eingesetzt. Beginnend mit dem ersten Experiment an einem

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	11527
2. Pulsabfolgen in der Femtochemie	11528
3. Experimentelle Umsetzung	11530
4. Molekulare Systeme	11532
5. Transiente Absorptionsspektroskopie	11533
6. Von der transienten Absorption zur 2D-Spektroskopie	11534
7. 2D-Spektroskopie der Photoisomerisierung	11535
8. 3D-Spektroskopie dritter Ordnung	11537
9. Elektronische Triggered-Exchange-2D-Spektroskopie	11538
10. Quantenkontrollspektroskopie	11539
11. Zusammenfassung und Ausblick	11541

[*] Dr. S. Ruetzel, Prof. Dr. T. Brixner
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: brixner@phys-chemie.uni-wuerzburg.de
Prof. Dr. P. Nuernberger
Fakultät für Chemie und Biochemie
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)

Multichromophorsystem^[33] gibt es mittlerweile hunderte von Publikationen auf dem Gebiet, die sich mit vielfältigen Aspekten der elektronischen Kopplung und der Exzitonendynamik beschäftigen. Viele dieser Anwendungen der elektronischen 2D-Spektroskopie wurden in der letzten Zeit in der Literatur zusammengefasst.^[10–15] Diese Studien zeigen eindrucksvoll, dass photophysikalische Dynamiken mit noch nie dagewesenem Detailreichtum aufgelöst werden können. Im Anschluss an komplexe Dynamiken im angeregten Zustand relaxiert das System letztlich zurück in seinen ursprünglichen Grundzustand (Abbildung 1, links).

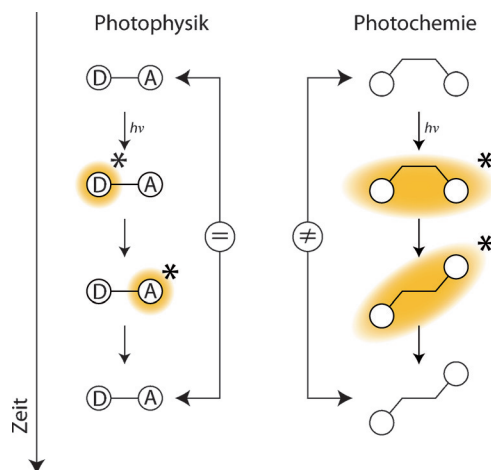


Abbildung 1. Vereinfachte Illustration photophysikalischer und photochemischer molekularer Prozesse. Photophysikalische Phänomene (links) sind durch rein physikalische Veränderungen nach der Lichteinstrahlung charakterisiert, so wie hier am Energietransport von einer Donor- (D) zu einer Akzeptoruntereinheit (A) veranschaulicht. Während die vorübergehend gebildete photoangeregte Spezies andere spektrale Eigenschaften als die Spezies im Grundzustand aufweisen kann, bleibt nach der Relaxation in den ursprünglichen Grundzustand keine permanente Änderung zurück. Der Begriff der Photochemie (rechts) bezieht sich hier hingegen auf eine (lichtinduzierte) Reaktion, in der eine Produktspezies in ihrem thermodynamisch stabilen elektronischen Grundzustand gebildet wird, der eine andere molekulare Konfiguration als der Reaktant aufweist.

Im Gegensatz zu diesen etablierten Anwendungen der 2D-Spektroskopie auf photophysikalische Phänomene konzentrieren wir uns im vorliegenden Aufsatz auf die Photochemie (Abbildung 1, rechts). Im gezeigten Fall unterscheidet sich die Konfiguration des Produkts von der des Reaktanten, wie beispielsweise bei einer *cis-trans*-Isomerisierung oder einer Reaktion mit einem Bindungsbruch. Dabei stellt sich die Frage, inwiefern dies die Datenanalyse erschwert, da sich die zugänglichen elektronischen Zustände zu Beginn der Femtosekundenpulsabfolge von denen am Ende unterscheiden. Wir werden zeigen, dass die 2D-Spektroskopie und ihre Varianten nichtsdestotrotz leistungsfähige Untersuchungsverfahren für ultraschnelle photochemische Reaktionen darstellen.

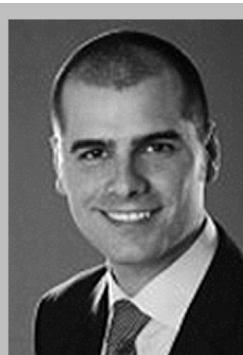
Um das Potenzial der 2D-Spektroskopie aufzuzeigen, wählen wir ein Merocyanin/Spiropyran-Modellsystem mit einem facettenreichen photochemischen Verhalten. Als molekularer Schalter kann das System potenziell eine Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion sowie eine *cis-trans*-Isomerisierung oder Ionisierung durchführen. Wir werden eine Reihe von zeitaufgelösten spektroskopischen Techniken mit zunehmender Komplexität anwenden, d. h. Pulsabfolgen, die auf Nichtlinearitäten von erster Ordnung über dritter bis fünfter und möglicherweise sogar höherer Ordnung zurückgreifen. Da alle Techniken am selben molekularen System getestet werden, entsteht ein umfassendes Bild, wobei jede einzelne Technik ein weiteres Stück an Information, entweder bestätigender oder ergänzender Art, liefert.

2. Pulsabfolgen in der Femtochemie

Auf dem Gebiet der Ultrakurzzeitspektroskopie wurde eine große Vielzahl an unterschiedlichen Techniken entwickelt, um photochemische Dynamiken auf der Femtosekunden-Zeitskala zu erforschen.^[6,47–49] Gewöhnlich löst ein Femtosekundenlaserpuls eine Reaktion aus, und mindestens ein zweiter Puls wird herangezogen, um die darauffolgenden Dynamiken abzufragen. Mögliche Signale sind zeitabhängige Veränderungen der Absorption oder Fluoreszenz, Ionisationsmassenspektren, Photoelektronenverteilungen oder andere Observablen als Funktion der verstrichenen Zeit seit



Patrick Nuernberger studierte Physik an der Universität Würzburg und an der State University of New York in Stony Brook. Von 2008 bis 2010 war er Postdoc an der Ecole Polytechnique in Frankreich. Er etablierte eine Nachwuchsgruppe am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Würzburg, gefördert durch das Emmy-Noether-Programm der DFG. Nach seiner Habilitation im Jahr 2013 ist er seit 2014 Professor für Physikalische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum. Seine Forschungstätigkeiten umfassen die Untersuchung von Femtosekundendynamik und photochemischen Reaktionen mittels ultraschneller Spektroskopiemethoden und Techniken der Quantenkontrolle.



Stefan Ruetzel wurde 1983 geboren und studierte Physik an der Universität Würzburg. Er trat der Forschungsgruppe von Prof. Tobias Brixner bei und schloss 2009 sein Masterstudium ab. Seine Forschung im Rahmen der Promotion befasste sich hauptsächlich mit der Untersuchung ultraschneller photochemischer Reaktionen mithilfe der multidimensionalen elektronischen Spektroskopie. Für seine Dissertation erhielt er 2014 den Doktorgrad mit Auszeichnung. Momentan ist er Postdoc in der Gruppe von Tobias Brixner.

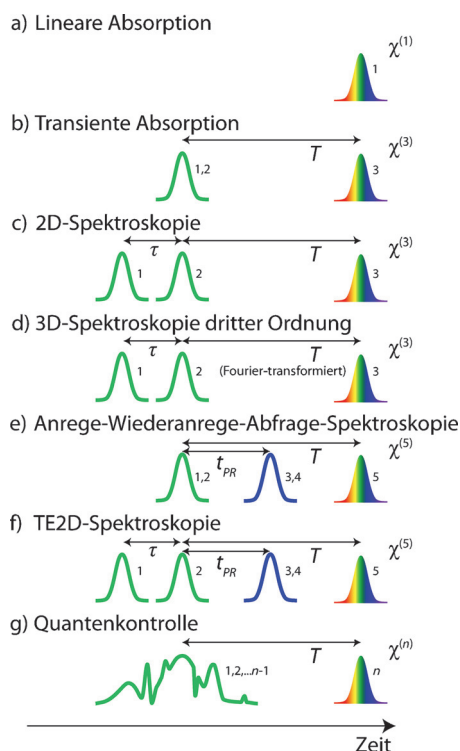


Abbildung 2. Methoden der Femtosekundspektroskopie, die damit assoziierten Pulsabfolgen sowie die analysierten Suszeptibilitätstensor. Die kleinen Zahlen geben die Abfolge der Wechselwirkungen des Lichtfeldes mit der Probe an. a) Mit der linearen Absorption wird keine Zeitauflösung erreicht. b) Die transiente Absorption, c) die kohärente 2D- sowie d) die 3D-Spektroskopie dritter Ordnung haben gemein, dass drei Feldwechselwirkungen stattfinden, weshalb diese Methoden Techniken dritter Ordnung sind. e) Bei der Anrege-Wiederanrege-Abfrage-Spektroskopie und f) der „Triggered-exchange“-2D-Spektroskopie wird ein zusätzlicher Wiederanregepuls verwendet, weshalb diese Techniken den nichtlinearen Suszeptibilitätstensor fünfter Ordnung analysieren. g) Bei der Quantenkontrollspektroskopie wird ein geformter Femtosekundenlaserpuls verwendet, und vielzählige Feldwechselwirkungen (von unbestimmter Ordnung) können auftreten.

der Wechselwirkung mit dem ersten Laserpuls. Im Folgenden werden wir einen kurzen Überblick über Pulsabfolgen geben, die auf dem Gebiet der Femtochemie eingesetzt werden (Abbildung 2), auf (sich ändernden) Absorptionssignalen

beruhen und relevant für die in diesem Aufsatz beschriebenen Untersuchungen sind. Um die Unterschiede herauszuarbeiten, bedienen wir uns einer Dichtematrixterminologie, jedoch sind auch analoge Beschreibungen im Wellenpaketbild möglich.

Bei stationären Absorptionsmessungen (Abbildung 2a) ermöglicht eine einfache Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld des Lichts die Detektion des linearen Absorptionsspektrums, weshalb somit der elektrische Suszeptibilitätstensor erster Ordnung $\chi^{(1)}$ analysiert wird. Hierbei wird keine explizite Zeitauflösung erreicht, selbst wenn die genutzte Lichtquelle gepulst ist.

In der Ultrakurzzeitspektroskopie wird die Zeitauflösung durch die Verwendung mehrerer ultrakurzer Laserpulse erzielt, die mit der Probe wechselwirken, manche von ihnen sogar mehrere Male. Deshalb sind die untersuchten Prozesse nichtlinearer Natur, d. h. mehr als nur eine Wechselwirkung mit dem Lichtfeld ist notwendig. Wie in Abbildung 2 verdeutlicht, bestimmt die Zahl der Wechselwirkungen die Ordnung des Suszeptibilitätstensors, der das Signal verursacht.

Über viele Jahre haben Anrege-Abfrage-Techniken, auch Pump-Probe-Techniken genannt, wie etwa die transiente Absorption (Abbildung 2b), das Gebiet dominiert. Ein Femtosekundenpuls regt die Probe an und ein um den Anrege-Abfrage-Zeitabstand T verzögerter Abfragepuls wird zur Beobachtung der Photodynamiken als Funktion von T eingesetzt. Ein Signal dritter Ordnung (d. h. in dritter Ordnung bezüglich des Laserfelds gemäß der störungstheoretischen Analyse) wird beobachtet, da der Anregepuls zweifach mit der Probe wechselwirkt, wobei eine Population im angeregten Zustand generiert wird, gefolgt von einer einfachen Wechselwirkung mit dem Abfragepuls. Die in diesen Experimenten bestimmte Größe ist somit proportional zum nichtlinearen Suszeptibilitätstensor dritter Ordnung $\chi^{(3)}$.

Die kohärente zweidimensionale (2D-)Spektroskopie wird oft als das optische Analogon der zweidimensionalen Kernspinresonanz (2D-NMR) bezeichnet.^[1–3] Bei der Fourier-Transformationsmethode der kohärenten optischen 2D-Spektroskopie wechselwirken drei Laserpulse mit der Probe (Abbildung 2c). Der erste Puls erzeugt daher eine Kohärenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand, während die Wechselwirkung mit einem zweiten Puls, verzögert um die Kohärenzzeit τ , die Kohärenz in eine Population des Grund- oder des angeregten Zustands konvertiert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass nach zwei Wechselwirkungen eine Kohärenz erreicht wird, wie beispielsweise bei der Doppelquantenkohärenz-2D-Spektroskopie.^[50–54] Davon abgesehen kann auch eine kohärente Schwingungswellenpaketdynamik induziert werden, was bei der 3D-Spektroskopie wichtig werden wird (siehe Abschnitt 8). In Analogie zur Anrege-Abfrage-Zeitverzögerung bei der transienten Absorption sorgt der Abfragepuls für die dritte Wechselwirkung nach der Populationszeit T (auch Wartezeit genannt). Das nichtlineare Signal tritt als Funktion einer zweiten Kohärenzzeit t auf. Fourier-Transformation entlang τ und t führt dann zu 2D-Spektren für jeden Zeitparameter T . In den meisten Implementierungen wird die erste Fourier-Transformation entlang τ numerisch am Computer ausgeführt, während die zweite



Tobias Brixner studierte Physik an der Universität Würzburg und der University of New Mexico in Albuquerque und promovierte 2001 in der Gruppe von Prof. Gustav Gerber. Während seines Postdoc-Aufenthalts bei Prof. Graham R. Fleming (University of California in Berkeley, 2003/2004) entwickelte er die kohärente 2D-Spektroskopie für den sichtbaren Spektralbereich. Nach seiner Rückkehr nach Würzburg gründete er eine Emmy-Noether-Nachwuchsgruppe. Seit 2007 hält er in Würzburg einen Lehrstuhl für Physikalische Chemie. Die derzeitigen

Forschungsinteressen umfassen Methodenentwicklung und Anwendungen in der 2D-Spektroskopie, der Quantenkontrolle sowie der ultraschnellen Nanoptik.

Fourier-Transformation entlang t implizit durch Detektion des Signals mit einem Spektrometer durchgeführt wird. Durch die kohärente Überlagerung mit einem bekannten Referenzpuls (d. h. durch spektrale Interferometrie) wird die Phaseninformation gewonnen. Auf diese Weise wird ein 2D-Spektrum erhalten, das die zeitaufgelösten Daten entlang zweier unabhängiger Frequenzachsen aufträgt. Dadurch können Korrelationen und Kopplungen zwischen unterschiedlichen spektralen Beiträgen detektiert werden.

Die dreidimensionale (3D-)Spektroskopie dritter Ordnung (Abbildung 2d) wird mit derselben Pulssequenz wie die kohärente 2D-Spektroskopie realisiert.^[55–61] Indem eine Serie von 2D-Spektren bei unterschiedlichen Populationszeiten aufgenommen und eine zusätzliche Fourier-Transformation entlang T durchgeführt wird, erhält man ein 3D-Spektrum dritter Ordnung. Dieses 3D-Spektrum löst die Systemantwort nicht nur entlang der Anrege- und Abfragefrequenz, sondern auch entlang einer dritten Frequenzachse auf, welche mit Oszillationen assoziiert ist, die während der Populationszeit auftreten. Derartige Oszillationen können beispielsweise durch Doppelquantenkohärenzen oder kohärente Schwingungen während oder nach einer Photoreaktion verursacht werden. In den letzten Jahren hat die Beobachtung von langlebigen kohärenten Oszillationen in den photophysikalischen 2D-Spektren von exzitonisch gekoppelten Systemen (insbesondere in Lichtsammelkomplexen) eine lebhafte Debatte darüber ausgelöst, ob diese Signaturen auf Schwingungen und/oder elektronische Effekte zurückzuführen sind.^[36,41,61–80] Um die Diskussion der neu eingeführten Methoden zu erleichtern, wählen wir daher ein molekulares Modellsystem ohne exzitonische Kopplungen, bei dem Signaloszillationen gänzlich auf Schwingungen beruhen.

In der Anrege-Wiederanrege-Abfrage-Spektroskopie (Abbildung 2e) erzeugt der Anregepuls eine Population im angeregten Zustand, die entweder in noch höherliegende Zustände wiederangeregt^[81–85] oder in niedrigere Zwischen- oder Produktzustände abgeregt wird^[86–91] – eine Vorgehensweise, die auch in der Quantenkontrolle Anwendung findet.^[92–94] Im Experiment wird das Anrege-Abfrage-Schema um einen dritten Laserpuls erweitert, der um den Anrege-Wiederanrege-Zeitabstand t_{PR} relativ zum Anregepuls verzögert wird, was diese Methode zu einer Technik fünfter Ordnung macht. Der Abfragepuls verfolgt die Absorptionsänderungen, die entweder alleine durch die Anrege- oder Wiederanregepulse, oder auch durch die Zusammenwirkung beider Pulse induziert werden. Dieses letztgenannte ist das erwünschte Signal, welches durch das systematische Blockieren von Pulsen isoliert werden kann.

Die 2D-Spektroskopie mit ausgelöster Umwandlung („Triggered-exchange“-2D, TE2D; Abbildung 2f) ist eine Kombination der Anrege-Wiederanrege-Abfrage- und der 2D-Spektroskopie, die durch Aufspaltung des Anregepulses in eine Doppelpulssequenz realisiert wird. Mit dieser Technik kann die Korrelation zwischen der spektralen Antwort eines Photoprodukts, das durch den Wiederanregeprozess während der Populationszeit T erzeugt wird, mit der spektralen Signatur seiner ursprünglich angeregten chemischen Vorstufe abgebildet werden. Diese Methode fünfter Ordnung wurde ursprünglich in der 2D-Infrarotspektroskopie für Schwin-

gungsübergänge implementiert^[95–98] und später durch unsere Gruppe für elektronische Übergänge übernommen.^[99] Ebenfalls weisen wir darauf hin, dass es noch weitere multidimensionale Methoden fünfter oder sogar höherer Ordnung gibt, die auf unterschiedlichste photodynamische Fragestellungen abzielen.^[100–112]

Wenn man diese Abfolge zunehmend komplexer Pulszüge fortführt, gelangt man zu Pulsen mit beliebig geformten zeitlichen Wellenformen (Abbildung 2g) als die allgemeinste Implementierung der Ultrakurzzeitspektroskopie. Derartige Pulse finden hauptsächlich auf dem Gebiet der Quantenkontrolle Anwendung, wo man darauf abzielt, quantenmechanische Wellenpakete entlang bestimmter Trajektorien und/oder in vom Nutzer festgelegte Produktzustände zu lenken.^[86,92,93,113–125] Auf diese Weise kann man beispielsweise die kohärente Kontrolle über den Ausgang einer chemischen Reaktion erzielen. In diesem Zusammenhang können geformte Pulse als vielseitiges Hilfsmittel für die multidimensionale Spektroskopie aufgefasst werden, was durch den Ausdruck Quantenkontrollspektroskopie verdeutlicht wird.^[103,126]

3. Experimentelle Umsetzung

Dieser Aufsatz soll in erster Linie einen Überblick darüber liefern, wie die elektronische 2D-Spektroskopie zur Aufklärung ultraschneller photochemischer anstatt photophysikalischer Prozesse herangezogen werden kann. Diese Errungenschaften gehen einher mit technischen Umsetzungen, wie etwa der Femtosekundenpulsformung, was wiederum eine Erläuterung der experimentellen Details notwendig macht. Jedoch können die chemischen Implikationen der Methode auch nachvollzogen werden, wenn direkt zu Abschnitt 4 gesprungen wird.

3.1. Pulserzeugung und Pulsformung

Für alle zeitaufgelösten Messungen wurden 800-nm-Pulse eines regenerativen Verstärkersystems von 100 fs Dauer bei einer Repetitionsrate von 1 kHz herangezogen. Ein Teil der Ausgangsleistung wurde dazu genutzt, einen nichtkollinearen optisch parametrischen Verstärker (NOPA) zu pumpen, der durchstimmbare Femtosekundenpulse im sichtbaren Spektralbereich liefert. Zur Kompression und Vorkompensation der Dispersion des transienten Absorptionsaufbaus diente ein selbstgebauter Femtosekundenpulsformer^[127–130] (Abbildung 3). Der Pulsformer bestand aus einem spezialgefertigten holographischen Volumenphasengitter (Volume-Phase-Holographic Grating, VPH)^[131–133] mit 1000 Linien pro mm zur Aufspaltung und Rekombination der spektralen Komponenten des Laserpulses und einem 4f-Aufbau mit einem flachen Faltungsspiegel, einem zylindrischen Spiegel zur Fokussierung jeder spektralen Komponente und einem Symmetriespiegel. Um die Laserpulse in Amplitude und Phase zu formen, nutzten wir ein programmierbares zweilagiges Flüssigkristalldisplay (LCD) mit 640 Pixeln pro Lage (CRI, SLM-640) in Kombination mit einem Linearpolarisator.

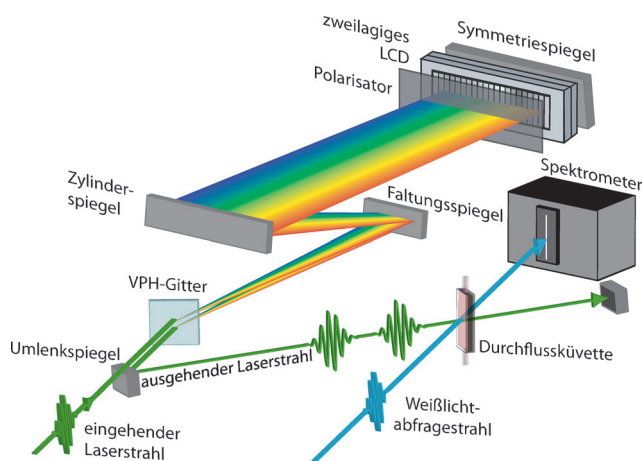


Abbildung 3. Experimenteller Aufbau zur transienten Absorption und multidimensionalen Spektroskopie in Anrege-Abfrage-Geometrie. Der einfallende Strahl wird in einen Femtosekundenpulsformer geführt, bestehend aus einem holographischen Volumenphasengitter (VPH-Gitter) zur Strahlaufspaltung, einem Faltungsspiegel, einem zylindrischen Spiegel und einem Symmetriespiegel. Der Puls wird durch ein zweilagiges Flüssigkristalldisplay in Kombination mit einem Linearpolarisator in Amplitude und Phase manipuliert. Der Symmetriespiegel ist leicht geneigt, sodass der ausgehende Strahl in vertikaler Richtung versetzt ist und zur Probe geführt werden kann. Der Weißlichtabfragestrahl und der Anregestrahl werden in eine Durchflussküvette fokussiert und zum räumlichen Überlapp gebracht. Schließlich wird die Änderung der Absorption des Abfragepulses mit einem Spektrometer detektiert.

Zur Charakterisierung der Pulse, und um sie auf eine Dauer von typischerweise unter 25 fs zu komprimieren, wurde das pulsformerunterstützte kollineare „frequency-resolved optical gating“ (cFROG)^[134,135] eingesetzt.

3.2. Transiente Absorption

Für die transienten Absorptionsmessungen wurde jeder zweite Anregepuls durch einen phasensynchronisierten optischen Zerkhacker mit einer Frequenz von 500 Hz blockiert. Das Weißlicht-Abfragekontinuum wurde durch Fokussieren eines kleinen Anteils (< 1 μ J) der 800-nm-Pulse in eine sich kontinuierlich bewegendende CaF_2 -Scheibe erzeugt. Während Saphir als stabile und zuverlässige Quelle für Weißlichtkontinua weit verbreitet ist, hat sich gezeigt, dass sich das in CaF_2 erzeugte Kontinuum tiefer in den UV-Spektralbereich erstreckt.^[136–138]

Um die zeitliche Verzögerung T zwischen den Anrege- und Abfragepulsen zu variieren, wurde ein computergesteuerter Linearverschiebetisch mit einer maximalen Verzögerung von etwa 3 ns eingesetzt. Zur Anpassung der relativen Polarisationsrichtungen auf den magischen Winkel von 54.7° zur Unterdrückung von Effekten aufgrund der Orientierungsanisotropie in der transienten Absorption^[139–141] wurde eine breitbandige $\lambda/2$ -Platte in den Anregestrahl eingefügt. Anrege- und Abfragepulse wurden in eine Durchflussküvette mit einer Schichtdicke von 200 μ m fokussiert und dort zum räumlichen Überlapp gebracht. Um das Anregevolumen zwischen aufeinanderfolgenden Laserschüssen zu erneuern,

wurde die Probe mithilfe einer Mikrozahnringpumpe durch die Küvette gepumpt.

Hinter der Probe wurden die Abfragepulse in ein Spektrometer gelenkt, das bei einer Aufnahmerate von 1 kHz arbeitet und so eine Schuss-zu-Schuss-Detektion des Abfragepektrums $I(T, \bar{\nu}_{\text{probe}})$ ermöglicht. Die durch den Anregepuls verursachte Änderung der optischen Dichte $\Delta\text{OD}(T, \bar{\nu}_{\text{probe}})$ wird über Gleichung (1) als Funktion der Abfragewellenzahl $\bar{\nu}_{\text{probe}}$ mit einer Rate von 500 Hz bestimmt.

$$\Delta\text{OD}(T, \bar{\nu}_{\text{probe}}) = -\lg \left[\frac{I(T, \bar{\nu}_{\text{probe}})_{\text{mit Anregung}}}{I(\bar{\nu}_{\text{probe}})_{\text{ohne Anregung}}} \right] \quad (1)$$

Weißlichtkontinua von transparenten Festkörpermaterien weisen typischerweise eine starke Dispersion auf, was zu einem positiven Chirp des Abfragepulses führt. Dieser Chirp kann bei der Datennachbearbeitung korrigiert werden,^[140,142] indem die Position des sogenannten kohärenten Artefakts bestimmt wird, das durch nichtlineare Wechselwirkungen zwischen Anrege- und Abfragepuls verursacht wird.^[143–146] Die über die Abfrageachse gemittelte zeitliche Auflösung des beschriebenen Aufbaus wurde auf unter 50 fs für alle Anregezentralwellenlängen bestimmt. Alle diskutierten Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

3.3. Kohärente multidimensionale Spektroskopie in Anrege-Abfrage-Geometrie

Zur Implementierung der multidimensionalen Spektroskopie photochemischer Reaktionen folgten wir dem Ansatz einer zum Teil kollinearen Anrege-Abfrage-Strahlgeometrie, was durch Aufspaltung des Anregepulses in eine Doppelpulssequenz realisiert wurde. Diese Methode wurde erstmalig 1999 von Gallagher Faeder und Jonas vorgeschlagen^[147] und später im nahen und mittleren IR^[37,148–151] sowie im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich umgesetzt.^[39,42,44,152,153]

Um 2D-Spektren in der Anrege-Abfrage-Strahlgeometrie mit Weißlichtabfrage aufzunehmen, wird die Änderung der optischen Dichte $\Delta\text{OD}(\tau, T, \bar{\nu}_{\text{probe}})$ als Funktion der Kohärenzzeit τ gemessen. Um die erwünschten 2D-Signalbeiträge (verursacht durch die einmalige Wechselwirkung jedes einzelnen Laserpulses mit der Probe) vom unerwünschten Hintergrund der transienten Absorption (bei dem entweder jeweils zweimal Puls 1 oder Puls 2 mit der Probe wechselwirkt) zu separieren, können mithilfe des Pulsformers spezielle Phasenvariationsschemata („phase cycling“) angewendet werden.^[151,154,155] Diese Schemata machen von der Tatsache Gebrauch, dass das gewünschte 2D-Signal das Vorzeichen wechselt, wenn die relative Phase des Doppelpulses um π verändert wird, wohingegen der unerwünschte Hintergrund der transienten Absorption unabhängig von der relativen Phase ist. Um das hintergrundfreie 2D-Signal zu extrahieren, ist demnach ein zweifaches „Phase-cycling“-Schema ausreichend, bei dem die Rohdaten im Zeitraum zwei Mal mit einer relativen Phasendifferenz von null und π zwischen den Pulsen 1 und 2 als Funktion von τ aufgezeichnet und die beiden Datensätze voneinander subtrahiert werden. Eine höhere

Flexibilität, z. B. zur Beseitigung von Streulicht, kann durch das Einbeziehen von Messungen mit anderen relativen Phasen erreicht werden.

Um zwei identische Kopien des Laserpulses zu generieren, ahmt der Pulsformer das spektrale Interferenzmuster nach, welches hinter einem herkömmlichen Interferometer mit zwei getrennten Armen zu beobachten wäre. Bei vorgegebener Kohärenzzeit τ und einem bei $t=0$ festgehaltenen Puls ist die angelegte spektrale Transferfunktion des Pulsformers durch Gleichung (2) gegeben.^[135]

$$M(\omega) = \frac{1}{2} \left[e^{-i[\omega - (1-\gamma)\omega_0]\tau} e^{-i\phi_1} + e^{-i\phi_2} \right] e^{-i\phi(\omega)_{\text{compr.}}} \quad (2)$$

Dabei ist ω_0 die Trägerfrequenz des Laserpulses. Die dispersionskompensierende Phasenfunktion $\phi(\omega)_{\text{compr.}}$ wird zur Kompression der Laserpulse auf ihr Bandbreitenlimit benötigt. Die Phasenwerte ϕ_1 und ϕ_2 können unabhängig voneinander variiert werden, um die zuvor genannten „Phase-cycling“-Schemata durchzuführen. Der dimensionslose Parameter γ bestimmt, ob die Trägerwelle, wie bei einem mechanischen Interferometer, zusammen mit der Pulseinhüllenden verschoben wird ($\gamma=1$) oder ob nur die Einhüllende verschoben wird, während die Phase der Trägerwelle konstant bleibt ($\gamma=0$). Bei $\gamma=1$ oszilliert das 2D-Signal mit der Übergangsfrequenz bei zunehmenden τ . Der Effekt von γ -Werten kleiner als 1 ist, dass die Phase zwischen den Pulskopien derart angepasst wird, dass die scheinbare Oszillationsfrequenz des erwünschten 2D-Signals entlang τ reduziert wird. Diese Methode wird als rotierendes Koordinatensystem („rotating frame“) bezeichnet und kann dazu herangezogen werden, die Zahl notwendiger Datenpunkte entlang τ zu reduzieren, indem die Nyquist-Grenze erweitert wird, was die Unterabtastung („undersampling“) schnell oszillierender Signale im Zeitraum ermöglicht.^[151,156]

Da sich bei der Fourier-Transformationsmethode der 2D-Spektroskopie das System zwischen Puls 1 und 2 in einer Kohärenz befindet, ist eine interferometrische Phasenstabilität zwischen diesen beiden Pulsen unabdingbar. Stabilitätskriterien, wie sie in der Fachliteratur gefunden werden können, liegen typischerweise bei etwa $\lambda/100$ bezüglich Fluktuationen der optischen Weglänge, was einer zeitlichen Präzision von 20 Attosekunden für einen Laserpuls mit einer Zentralwellenlänge von 600 nm entspricht. Dies ist mit konventionellen nichtkollinearen Aufbauten äußerst schwierig zu realisieren. Dieses Problem wird durch die Anwendung der Pulsformung im Spektralraum mit einer Anrege-Abfrage-Strahlgeometrie gelöst, da die generierten Pulskopien entlang des gleichen Pfades propagieren und somit inhärent phasenstabil sind. Mit Femtosekundenpulsformern ähnlich zu unserem konnten Präzisionen bezüglich des Pulsabstands im Subattosekundenbereich demonstriert werden.^[157] Diese strikten interferometrischen Stabilitätsanforderungen gelten nicht zwischen dem (zweiten) Anrege- und dem Abfragepuls (abgesehen von Sonderfällen wie der Doppelquantenkohärenz-2D-Spektroskopie)^[50–54] und nur die wesentlich weniger strengen Anforderungen der transienten Absorption müssen erfüllt sein. Aus diesem Grund sind geringfügige Instabilitäten, beispielsweise verursacht durch die Kontinuumsgenera-

tion, eher unkritisch bei der 2D-Spektroskopie mit Kontinuumsabfrage.

Das absorptive 2D-Spektrum $S_{2D}(\bar{\nu}_{\text{pump}}, T, \bar{\nu}_{\text{probe}})$ wird durch Berechnung der Fourier-Transformation entlang τ des 2D-Signals im Zeitraum und durch Heranziehen des Realteils dieses Signals erhalten. Da der Chirp des Abfragepulses zu Verzerrungen von Signalen in den 2D-Spektren führen würde,^[158] wird eine Chirpkorrektur der 2D-Daten bei kurzen Populationszeiten, bei denen der Chirp des Kontinuums nicht vernachlässigt werden kann, durchgeführt.^[159]

In den Anrege-Wiederanrege-Abfrage- und den TE2D-Experimenten lieferte ein zweiter NOPA die Anregepulse im Sichtbaren, während die Wiederanregepulse durch die Erzeugung der zweiten Harmonischen des ersten NOPAs bei 870 nm ($1.15 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) generiert wurden, was Wiederanregepulse zentriert um 435 nm ($2.30 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) ergibt.

4. Molekulare Systeme

Wie bereits in der Einleitung begründet wurde, wollten wir die Anwendungsmöglichkeiten der multidimensionalen elektronischen Spektroskopie bei ultraschnellen photochemischen anstelle von rein photophysikalischen Prozessen untersuchen, was ein geeignetes Modellsystem nötig macht. Wir wählten einen molekularen Schalter mit vielfältigen Reaktionskanälen, die somit ein kinetisches Netzwerk zwischen Reaktanten, Zwischenprodukten und Produkten bilden. Als Fragestellung ergab sich, ob die 2D-Spektroskopie in der Lage wäre, die Verbindungen zwischen den Spezies aufzudecken und ob wir daraus etwas über die Dynamiken und die Reaktionskoordinaten lernen könnten. Aus diesem Grund suchten wir nach einem Modellsystem mit zwei unterschiedlichen chemischen Substitutionsmustern, sodass spezielle Reaktionskanäle beliebig an- oder ausgeschaltet werden konnten; diesem Ansatz lag der Gedanke zugrunde, dass wir dann überprüfen konnten, ob bei der 2D-Spektroskopie die zugehörigen Nebendiagonalsignale jeweils erscheinen oder verschwinden. Außerdem wollten wir alle Experimente mit allen Pulsabfolgen aus Abbildung 2 an demselben Modellsystem durchführen, um eine systematische und vergleichende Untersuchung der Techniken zu ermöglichen.^[99,160–166]

Wir wählten die zwei nitrosubstituierten Indolinobenzopyrane 6,8-Dinitro-1',3',3'-trimethylspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indolin] (6,8-Dinitro-BIPS) und 6-Nitro-1',3',3'-trimethylspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indolin] (6-Nitro-BIPS), beides Vertreter der Merocyanin/Spiropyran-Familie (Abbildung 4a). Jede dieser Verbindungen ist ein photochromes System, das in verschiedenen molekularen Konfigurationen mit unterschiedlichen Farben vorliegt, die – abhängig vom Solvens und der Substitution – zum Teil durch Lichteinstrahlung ineinander umgewandelt werden können.^[167–169] Aufgrund dieser Eigenschaften haben diese Verbindungen zahlreiche potenzielle Verwendungsmöglichkeiten, von der optischen Datenspeicherung^[170,171] bis hin zu selbsttönenden Sonnenbrillen^[172] und molekularer Elektronik^[173] oder biologischen Anwendungen im Fall der wasserlöslichen Varianten.^[174–177]

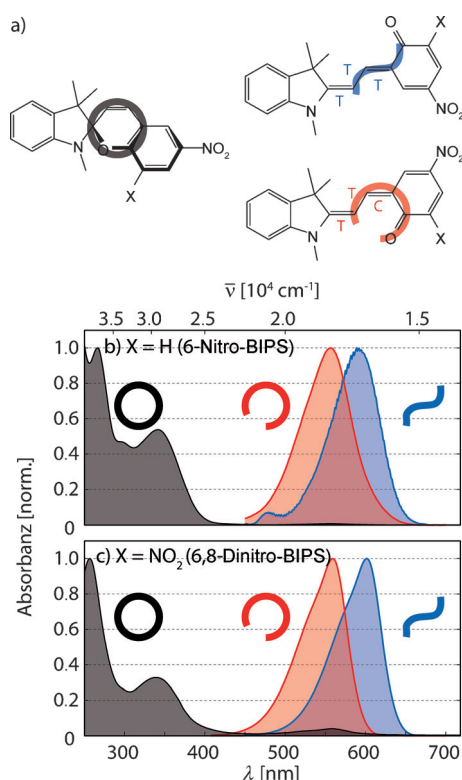


Abbildung 4. Modellsysteme und lineare Spektren. a) Die untersuchten Indolinobenzopyrane liegen entweder in einer ringgeschlossenen Spiropyran-Konfiguration vor (schwarzer Kreis), die nicht im sichtbaren Spektralbereich absorbiert, oder in Form zweier ringgeöffneter Merocyanin-Isomere mit einer *trans-trans-cis*- (TTC, roter offener Kreis) oder *trans-trans-trans*-Konfiguration (TTT, blaue Tilde). Die Substitution ist entweder X = H (6-Nitro-BIPS) oder X = NO₂ (6,8-Dinitro-BIPS). Die zugehörigen Absorptionsspektren sind für b) 6-Nitro-BIPS in Acetonitril und c) 6,8-Dinitro-BIPS in Chloroform gezeigt. Es ist zu beachten, dass die UV-Absorption der Merocyanin-Isomere nicht dargestellt ist. Die in (b) und (c) gezeigten Daten wurden ursprünglich jeweils in den Lit. [163, 164] und [160, 161] besprochen.

Die ringgeschlossene Spiropyranform (SP, geschlossener schwarzer Kreis) besteht aus einer Pyran- und einer Indol-untereinheit, die orthogonal aufeinander stehen. In den untersuchten Verbindungen ist die Pyran-Einheit entweder mit einer (6-Nitro-BIPS, X = H) oder zwei (6,8-Dinitro-BIPS, X = NO₂) elektronenziehenden Nitrogruppen substituiert, um ein Push-Pull-System zu erzeugen. Als Folge der Orthogonalität der zwei Untereinheiten wechselwirken deren π -Systeme nicht miteinander und das ringgeschlossene SP absorbiert daher kein Licht im sichtbaren Spektralbereich, wohingegen sowohl für 6-Nitro-BIPS als auch für 6,8-Dinitro-BIPS eine ausgeprägte Absorptionsbande im UV unterhalb von 400 nm ($2.50 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet wird (schwarze Linien in Abbildungen 4b,c). Demgegenüber weisen die ringgeöffneten Merocyaninformen (MC, blaue Tilde und roter offener Kreis) ein erweitertes π -System mit Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich zwischen 500 und 650 nm (1.50 – $2.00 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) auf (rote und blaue Linien in Abbildungen 4b,c). Die beiden beobachteten ringgeöffneten Isomere unterscheiden sich in einer *cis-trans*-Stellung in der Kohlenstoffbrücke und weisen entweder eine *trans-trans-trans*-

(TTT: blaue Tilde) oder *trans-trans-cis*-Geometrie (TTC: roter offener Kreis) auf.

Das Verhältnis zwischen der SP- und der MC-Form sowie zwischen den beiden beobachteten MC-Isomeren hängt im thermischen Gleichgewicht stark vom Solvens und den Substituenten ab. Während bei 6,8-Dinitro-BIPS die MC-Form in Lösung überwiegt, ist bei 6-Nitro-BIPS das ringgeschlossene SP energetisch günstiger. Da sich in unseren Untersuchungen das Augenmerk auf die Photochemie der MC-Formen im sichtbaren Spektralbereich richtete, mussten alle 6-Nitro-BIPS-Proben während der Messungen mit UV-Licht bestrahlt werden. Bei allen Verbindungen wurde das Verhältnis zwischen TTT und TTC bei Raumtemperatur auf etwa 1:10 bestimmt. Beide Verbindungen (sowie vereinfachte Modellsysteme) waren Gegenstand vielfältiger quantenchemischer^[178–183] sowie zeitaufgelöster experimenteller^[184–191] Untersuchungen. Nichtsdestotrotz waren nach wie vor viele Aspekte ihrer Photochemie vor den in diesem Aufsatz diskutierten Experimenten unerforscht.

5. Transiente Absorptionsspektroskopie

Für die ersten Ultrakurzzeitexperimente wurde die gängige Technik der transienten Absorption herangezogen, die wertvolle Einblicke in die Photodynamiken des untersuchten Systems liefert. Im Allgemeinen behandeln Untersuchungen ultraschneller *cis-trans*-Photoisomerisierungen Systeme, bei denen im thermischen Gleichgewicht lediglich ein reagierendes Isomer in Lösung vorliegt.^[192–198] Hier war die Situation insofern eine andere, als eine Mischung von TTT- und TTC-Isomeren in Lösung vorlag, was es uns ermöglichte, sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion zur gleichen Zeit aufzulösen und aufzuklären, ob und wie schnell sie stattfinden. Transiente Absorptionsdaten der untersuchten Verbindungen sind in Abbildungen 5a–c für 6,8-Dinitro-BIPS in Chloroform und in Abbildungen 5d–f für 6-Nitro-BIPS in Acetonitril gezeigt. Beiträge erhöhter transienter Absorption (z.B. Absorption aus einem angeregten Zustand, „excited-state absorption“, ESA, und Produktabsorption, PA) sind durch gelbe und rote Farben angedeutet, während blaue und violette Farben Bereiche kennzeichnen, in denen bedingt durch die Anregung ein schwächeres Absorptionssignal beobachtet wird (z.B. Ausbleichen der Grundzustandsabsorption, „ground-state absorption“, GSA, und stimulierte Emission, SE).

Da eine durchstimmbare Anregungsquelle verwendet wurde, konnten die Messungen mit unterschiedlichen Zentralwellenzahlen der Anregepulse durchgeführt werden, wie in der oberen rechten Ecke jeder transienten Absorptionskarte angegeben ist. Dies erfolgte, um die Dynamiken der beiden MC-Isomere zu separieren. Während nach Anregung an der hochenergetischen Flanke der Absorptionsbande (Abbildung 5a,d) vornehmlich das TTC-Isomer angeregt wird, sollte am roten Rand (Abbildung 5c,f) das TTT-Isomer dominieren (vergleiche auch die linearen Spektren in Abbildungen 4b,c). ESA-Signale, das Ausbleichen der GSA sowie SE-Signale sind in Abbildung 5 durch rote (TTC) und blaue (TTT) gestrichelte vertikale Linien markiert. Diese Beiträge

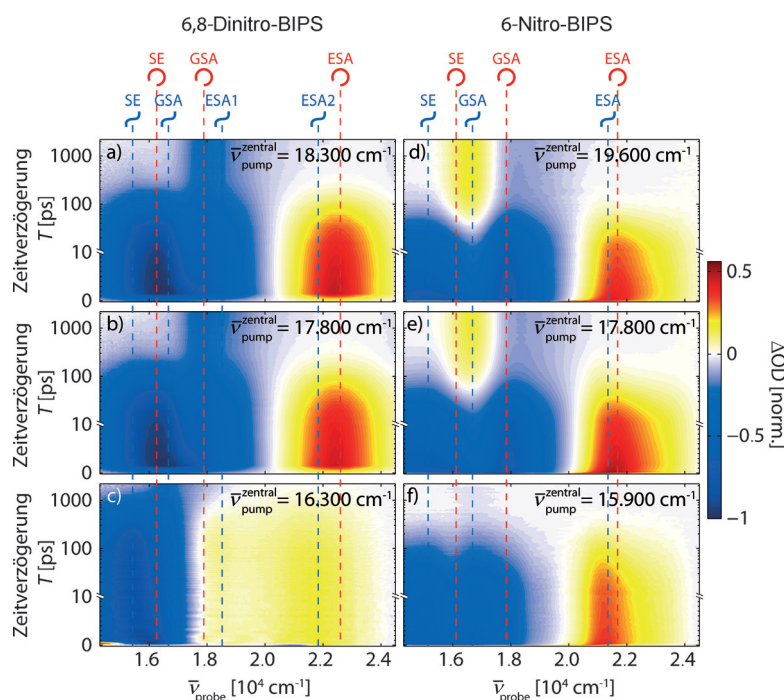


Abbildung 5. Transiente Absorptionskarten von a–c) 6,8-Dinitro-BIPS in Chloroform und d–f) 6-Nitro-BIPS in Acetonitril für unterschiedliche Anregewellenlängen. Blaue/violette Farben kennzeichnen Bereiche verminderter transientser Absorption, während gelb/rote Farben eine durch die Anregung induzierte Erhöhung der Absorption andeuten. Die Daten, welche in (a–c) gezeigt sind, wurden ursprünglich in Lit. [161] und die Daten von (d–f) in Lit. [164] diskutiert.

wurden anhand einer globalen multiexponentiellen Anpassung^[199] des gesamten Datensatzes zugeordnet, wobei generell die Signale des TTT-Isomers gegenüber den entsprechenden Signalen von TTC rotverschoben sind.

6,8-Dinitro-BIPS (Abbildungen 5 a–c) zeigt einen ausgeprägten ESA-Beitrag für TTC und zwei ESA-Banden für TTT. Als negative Signale treten das Ausbleichen der GSA-Bande sowie bei niedrigeren Wellenzahlen SE-Signale zu Tage. Im verwendeten Lösungsmittel zerfallen sowohl die ESA- als auch die SE-Banden mit der charakteristischen S_1 -Lebensdauer von ungefähr 95 ps für TTC und 900 ps für TTT. Für alle Anregungsenergien verbleiben nach langen Verzögerungszeiten negative TTC- und TTT-GSA-Signale, da beide MC-Isomere die Ringschlussreaktion zur SP-Form eingehen, die nicht im Sichtbaren absorbiert (schwarzes Spektrum in Abbildung 4c) und somit keine PA-Bande im sichtbaren Spektralbereich hervorruft. Die durch diese Photoreaktion verursachte reduzierte MC-Konzentration führt zum dauerhaften Ausbleichen der MC-GSA-Banden. Die Ringschlussquantenausbeute wurde aus diesen Daten auf etwa 40 % für TTC und 35 % für TTT abgeschätzt.^[161]

Die Photochemie der MC-Formen von 6-Nitro-BIPS (Abbildungen 5 d–f) weicht in großen Teilen vom Verhalten ihrer dinitrosubstituierten Gegenstücke ab. Während der ersten hundert Pikosekunden werden ähnliche Beiträge detektiert, wobei SE- und ESA-Signale von TTT gegenüber den entsprechenden TTC-Signalen rotverschoben sind. Für längere Verzögerungszeiten treten signifikante Unterschiede zwischen 6-Nitro-BIPS (in Acetonitril) und 6,8-Dinitro-BIPS

(in Chloroform) hervor: 1) Die S_1 -Lebensdauer der beiden Isomere ist auf ca. 35 ps für TTC und ca. 160 ps für TTT reduziert. 2) Nach TTT-Anregung (Abbildung 5 f) sind keine verbleibenden Absorptionsbanden sichtbar, was darauf schließen lässt, dass die Photoanregung dieser Spezies kein Photoprodukt zur Folge hat. 3) TTC-Anregung führt zur Bildung eines Photoprodukts, das im Sichtbaren absorbiert, was aus der nach 100 ps auftretenden positiven PA-Bande zwischen $1.60 \cdot 10^4$ und $1.70 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ sowie aus dem verbleibenden Ausbleichen der TTC-GSA abgeleitet werden kann.

Da für 6-Nitro-BIPS die Absorptionswellenzahl der beobachteten positiven PA-Bande mit der GSA-Wellenzahl von TTT übereinstimmt, kann diese Bande auf die Bildung von TTT-Isomeren im Grundzustand zurückgeführt werden. Diese Signatur erscheint ausschließlich nach Anregung im Bereich hoher Wellenzahlen, in dem überwiegend TTC-Isomere absorbieren, sodass diese Beobachtungen einer TTC \rightarrow TTT-Photoisomerisierung zugeordnet werden können.^[164] Die ermittelte Quantenausbeute der Photoisomerisierungsreaktion in Acetonitril beträgt $(18 \pm 4) \%$.

Im Rahmen eines umfassenden Bildes der photochemischen Dynamiken des molekularen Systems hat die transiente Absorptionsspektroskopie die charakteristischen Zeitskalen der

photoinduzierten Prozesse sowie die spektralen Signaturen der zugänglichen Signale geliefert. Diese Informationen werden somit für die multidimensionalen Methoden zur Verfügung stehen, die eng verwandt mit dem Anrege-Abfrage-Schema sind und im Folgenden herangezogen werden, um weitere offene Fragen bezüglich der Photodynamiken des untersuchten Systems zu klären. Einige dieser offenen Fragen, welche durch die transiente Absorption nicht beantwortet wurden, sind beispielsweise die Existenz der *cis-trans*-Isomerisierung bei 6,8-Dinitro-BIPS, welche durch die 2D-Spektroskopie in Abschnitt 7 geklärt wird; die Rolle von Schwingungsmoden bei der Photoisomerisierung wird mit der 3D-Spektroskopie in Abschnitt 8 untersucht werden; die durch Anregung in höhere elektronische Zustände ausgelösten Dynamiken werden mithilfe der „Triggered-exchange“-2D-Spektroskopie in Abschnitt 9 ermittelt werden; ob die relative Ausbeute konkurrierender Reaktionspfade mittels Quantenkontrollspektroskopie kontrolliert werden kann, wird in Abschnitt 10 diskutiert werden.

6. Von der transienten Absorption zur 2D-Spektroskopie

Die transiente Absorptionsspektroskopie ist eine Technik dritter Ordnung, die photophysikalische und photochemische Informationen entlang zweier unabhängiger Achsen liefert, nämlich der Anrege-Abfrage-Zeitverzögerung T und der Abfragewellenzahlachse $\bar{\nu}_{\text{probe}}$. Datensätze, wie sie in Abbil-

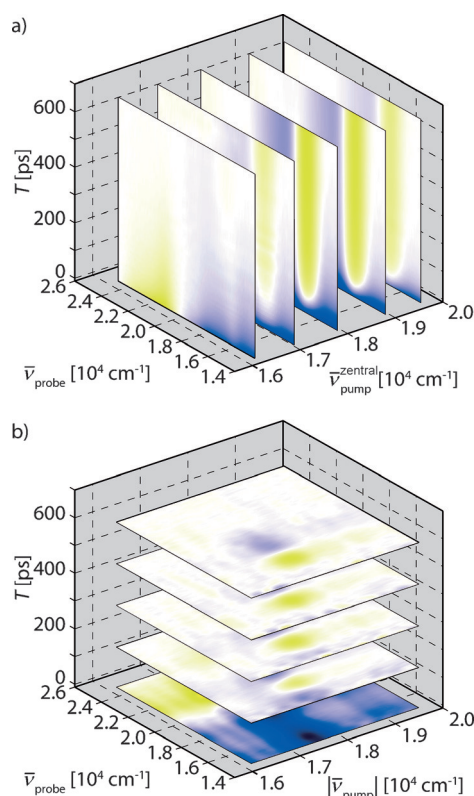


Abbildung 6. Zusammenhang zwischen der transienten Absorption und der 2D-Spektroskopie, dargestellt mithilfe der Daten von 6-Nitro-BIPS. a) Transiente Absorptionskarten werden bei unterschiedlichen Zentralwellenzahlen $\bar{\nu}_{\text{pump}}^{\text{zentral}}$ gemessen und decken bei Aneinanderreihung denselben dreidimensionalen Raum ab wie b) 2D-Spektren bei verschiedenen Wartezeiten T . Die Daten in (a) wurden ursprünglich in Lit. [164] und die Daten von (b) in Lit. [163] diskutiert.

dung 5 dargestellt sind, können zusätzlich noch für mehrere Anregungswellenzahlen aufgenommen werden, sodass sie einen dreidimensionalen Datenraum abdecken. Wie in Abbildung 6a visualisiert, kann dies durch Aneinanderreihung der transienten Karten entlang einer mit der zentralen Anregungswellenzahl assoziierten dritten Achse $\bar{\nu}_{\text{pump}}^{\text{zentral}}$ illustriert werden.

Gleichermaßen ist auch die 2D-Spektroskopie eine Methode dritter Ordnung, welche hingegen die spektroskopische Information entlang der beiden Achsen $\bar{\nu}_{\text{pump}}$ und $\bar{\nu}_{\text{probe}}$ liefert. Indem mehrere 2D-Spektren als Funktion der Populationszeit T aufgenommen werden, werden – genau wie bei der transienten Absorptionsspektroskopie mit variabler Anregungswellenzahl – Informationen im gleichen dreidimensionalen spektroskopischen Raum erhalten. Dieser Zusammenhang wird durch das Aufeinanderstapeln der 2D-Spektren entlang der T -Achse offensichtlich (Abbildung 6b).

Beim Vergleich dieser beiden Graphiken (Abbildungen 6a,b) wird ersichtlich, dass durch die beiden Methoden die gleichen spektralen Bestandteile herausgearbeitet werden, d.h. die blauen und/oder gelben Signale erscheinen jeweils an denselben Positionen im zugrundeliegenden 3D-Datenraum. Somit stellt sich die Frage, ob die Verwendung einer der beiden Methoden bestimmte Vorteile gegenüber der anderen Methode bringt. In der transienten Absorption

ist die spektrale Auflösung bezüglich $\bar{\nu}_{\text{pump}}$ durch die spektrale Bandbreite des Anregepulses begrenzt, wobei jede einzelne transiente Karte die über das gesamte Anregepulsspektrum integrierte Antwort dritter Ordnung des Photosystems widerspiegelt. Bei der kohärenten 2D-Spektroskopie wird ein weiterer Laserpuls eingesetzt, dessen zeitliche Verzögerung bezüglich des ersten Pulses – die Kohärenzzeit – systematisch abgerastert wird und eine Fourier-Transformation entlang τ das 2D-Spektrum liefert. Genauso wie bei jeder anderen auf der Fourier-Transformation beruhenden Methode^[200] ist die spektrale Auflösung durch die größte Verzögerung zwischen dem ersten und dem zweiten Puls vorgegeben. Eine Verbesserung der Auflösung bezüglich der Anregewellenzahl kann in der transienten Absorption nur durch Verschmälerung des Anregespektrums erreicht werden, was aufgrund der Erhöhung der Pulsdauer des Anregepulses wiederum eine niedrigere zeitliche Auflösung zur Folge hat. Die Fourier-Transformations-basierte kohärente 2D-Spektroskopie bietet daher eine hohe spektrale Auflösung, während gleichzeitig die Zeitaufklärung identisch zur transienten Absorption ist.^[201]

Dies ist einer der Gründe, warum bei näherer Betrachtung der beiden Datensätze in Abbildung 6a,b einige Unterschiede zwischen den mittels transienter Absorption gemessenen Daten und den 2D-Spektren zu Tage treten, z.B. die positive PA-Bande (gelb) um $\bar{\nu}_{\text{probe}} = 1.70 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, die in Abbildung 6a zu höheren $\bar{\nu}_{\text{pump}}$ -Werten als in Abbildung 6b reicht. Der erste Grund für Unterschiede zwischen den beiden Datensätzen ist, dass die transienten Absorptionskarten durch Durchstimmen des Lasers zu unterschiedlichen Zentralwellenlängen gemessen werden. Selbst wenn der Laser auf den Rand der Absorptionsbande des Moleküls gestimmt wird, ist der Überlapp des Laserspektrums mit dem Absorptionsspektrum wegen der großen Bandbreite des Anregepulses, dessen spektrale Ränder weiter in die Absorptionsbande reichen, immer noch groß genug, um eine signifikante Menge an Molekülen anzuregen. Ein weiterer Grund ist, dass der Durchstimmbereich zur Messung der Daten in Abbildung 6a deutlich breiter als das einzelne Laserspektrum zur Aufnahme der 2D-Messungen ist, bei denen die spektrale Amplitude bei Frequenzen mit verschwindendem Anregespektrum auf null absinkt.

7. 2D-Spektroskopie der Photoisomerisierung

7.1. Schematische 2D-Spektren

Bisher war in der Fachliteratur das Hauptanwendungsgebiet der elektronischen 2D-Spektroskopie die Untersuchung ultraschneller photophysikalischer Dynamiken von Multichromophorsystemen, und nicht die Photochemie einzelner Chromophore, wie sie in diesem Aufsatz behandelt wird. Da kohärente 2D-Spektren spektrale Korrelationen photoaktiver Proben intuitiv auf Femtosekundenzeitskalen visualisieren, manifestieren sich Kopplungen zwischen unterschiedlichen Chromophoren in Nebendiagonalsignalen, welche die Absorptionsfrequenz (Anrege- oder Pump-Frequenz) des einen Chromophors mit der Emissionsfrequenz (Abfrage- oder Probe-Frequenz) des jeweiligen anderen

Chromophors verknüpfen. Eine entsprechende Erklärung ist anwendbar, wenn exzitonische Zustände anstelle von an einer bestimmten räumlichen Position des Gesamtsystems lokalisierten Chromophoren als Basis herangezogen werden. Hinsichtlich derartiger photophysikalischer Phänomene wurde die 2D-Spektroskopie erfolgreich zur Aufklärung von Energietransferprozessen in natürlichen^[33,36,41,42] oder künstlichen^[202,203] Lichtsammelsystemen oder zur Untersuchung von Exzitonendynamiken in Multichromophoren^[204–207] eingesetzt. Dabei spiegelt die Entwicklung von Diagonal- und Nebendiagonalsignalen in den 2D-Spektren als Funktion der Wartezeit die Eigenschaften des Energietransfers zwischen den Chromophoren wider.

Bei einer photochemischen Reaktion hingegen wird ein Reaktantmolekül in eine weitere Spezies mit einer beispielsweise anderen Konfiguration umgewandelt, die – zumindest auf der Zeitskala des Experiments – thermodynamisch stabil ist. Das Prinzip der kohärenten elektronischen 2D-Spektroskopie an reaktiven molekularen Spezies ist in Abbildung 7 am Beispiel des Spiropyran/Merocyanin-Photo-

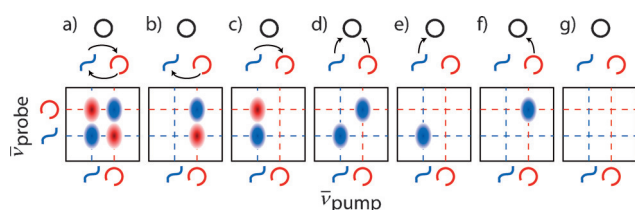


Abbildung 7. Mögliche photochemische Reaktionsszenarien und entsprechende 2D-Spektren bei langen Populationszeiten, bei denen alle Moleküle in den elektronischen Grundzustand relaxiert sind. Dargestellt sind a) bidirektionale *cis-trans*-Isomerisierung, b) unidirektionale *cis-trans*- und c) unidirektionale *trans-cis*-Isomerisierung, d) Ringschluss beider MC-Isomere, e) Ringschluss von TTT, f) Ringschluss von TTC sowie g) überhaupt keine photochemische Reaktion. Rote Signale kennzeichnen Absorptionssignale der Photoprodukte, blaue das zugehörige Ausbleichen der Reaktanten. Die Symbole der Molekülstrukturen stimmen mit denen in Abbildung 4a überein. Es wird vorausgesetzt, dass die ringgeschlossene Form nicht im von den beiden Achsen abgedeckten Spektralbereich absorbiert. Adaptiert mit Genehmigung aus Lit. [163].

systems skizziert. Im oberen Teil der Abbildungen sind verschiedenste Reaktionsszenarien dargestellt, die entsprechenden 2D-Spektren sind darunter gezeigt. Die horizontale Achse repräsentiert die Anregungswellenzahl $\bar{\nu}_{\text{pump}}$, die vertikale Achse die Abfragewellenzahl $\bar{\nu}_{\text{probe}}$. In diesen Skizzen werden nur lange Wartezeiten berücksichtigt, bei denen die Dynamiken photophysikalisch angeregter Zustände vorüber sind und das System in seinen (Ursprungs- oder Produkt-) Grundzustand relaxiert ist.

Da unsere Experimente im sichtbaren Spektralbereich durchgeführt werden, sind nur die Absorptionsfrequenzen der beiden MC-Isomere TTC (rot) und TTT (blau) berücksichtigt (gestrichelte vertikale und horizontale Linien), wohingegen das ringgeschlossene Spiropyran nicht detektierbar ist, da dessen Hauptabsorptionsbande im UV liegt. Bei einer ultrabreitbandigen 2D-Spektroskopie würden zusätzliche Signale erscheinen. Im Fall einer bidirektionalen *cis-trans*-Iso-

merisierung zwischen TTC und TTT (Abbildung 7a) würden positive Nebendiagonalsignale (rot) an den Kreuzungspunkten der TTC- und TTT-Absorption, d. h. am Schnittpunkt der blauen und roten Linien, beobachtet werden. Dies liegt daran, dass im Fall der Anregung eines der Isomere dieses zum jeweilig anderen Isomer reagieren wird, wobei die Photoproduktabsorption zu einem erhöhten 2D-Signal bei der zugehörigen Abfragefrequenz führen wird. Zur gleichen Zeit wird die verminderte Grundzustandsabsorption des Reaktanten negative Signale auf der Diagonalen hervorrufen (blau). Wenn lediglich eine unidirektionale *cis-trans*-Isomerisierung stattfindet (Abbildungen 7b,c), so werden diese Signaturen nur auf den vertikalen Linien detektiert werden, welche die Absorptionsfrequenz des reagierenden Isomers repräsentieren. In den Abbildungen 7d–f wird angenommen, dass die Ringschlussreaktion von den Merocyaninisomeren zum Spiropyran gegenüber der Photoisomerisierung begünstigt ist. In diesem Fall werden nur die negativen Signale des Ausbleichens aufgrund der niedrigeren Merocyaninkonzentration entlang der Diagonalen detektiert werden, da das Produkt (das Spiropyran) nicht im sichtbaren Spektralbereich absorbiert. Wenn das untersuchte System keine photochemische Reaktion eingeht (Abbildung 7g), so werden bei langen Wartezeiten gar keine Signaturen beobachtet werden.

Das Integral über 2D-Absorptionsspektren entlang der Anregungsfrequenzachse liefert die Spektren, die mit der transienten Absorption aufgenommen werden.^[11,28,147] Daraus wird ersichtlich, dass einzelne transiente Absorptionsmessungen mehrdeutige Resultate ergeben können, da aufgrund der nichtvorhandenen zweiten (d. h. Anrege-)Frequenzachse die Zurückverfolgung der Photoproduktssignale zu ihren Reaktanten nicht möglich ist. Darüber hinaus können sich bei der transienten Absorption positive und negative Signale (wie z. B. in Abbildung 7a) gegenseitig auslöschen. Somit visualisiert nur die 2D-Spektroskopie direkt die Korrelationen zwischen Reaktanten und Produkten, was eine unmittelbare und eindeutige Zuordnung der Signaturen zu allen beteiligten chemischen Komponenten ermöglicht.

Abbildung 7 stellt ein sehr vereinfachtes Bild der resultierenden 2D-Spektren reaktiver Spezies dar. Linearkombinationen der skizzierten Szenarien sind möglich, falls mehrere Reaktionspfade eingeschlagen werden können. In der Praxis können etliche weitere Umstände die Interpretation der gemessenen Spektren erschweren. Da die elektronische 2D-Spektroskopie die elektronische Anregung der Probe beinhaltet, dominieren Signaturen des angeregten Zustands, wie etwa stimulierte Emission oder die Absorption aus einem angeregten Zustand, das 2D-Signal bei Populationszeiten auf der Zeitskala der Lebensdauer des angeregten Zustands der untersuchten Verbindungen. Diese Beiträge auf kurzen Zeitskalen werden wir in Abschnitt 8 diskutieren.

7.2. Experimentelle 2D-Spektren

Abbildung 8 zeigt die elektronischen 2D-Spektren der Merocyaninisomere von 6,8-Dinitro-BIPS in Chloroform bei $T = 3.0$ ns (Abbildung 8a) und von 6-Nitro-BIPS in Acetonitril bei $T = 2.2$ ns (Abbildung 8b). Die horizontale Achse re-

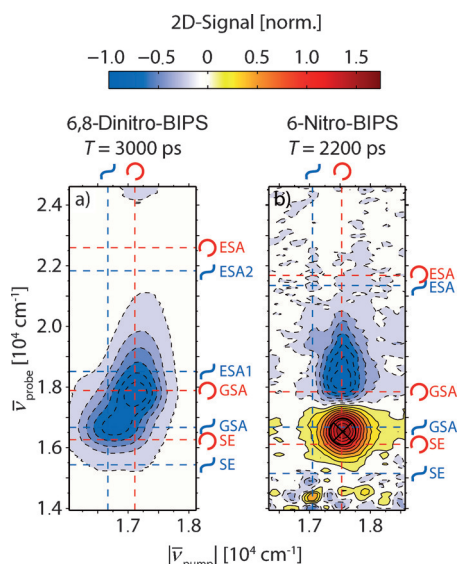


Abbildung 8. 2D-Spektren für lange Wartezeiten. Die Vorzeichenkonvention ist dieselbe wie bei der Darstellung der transienten Absorptionsdaten. Zusätzlich werden gestrichelte Konturlinien für negative Teile des Spektrums herangezogen, während durchgezogene Konturlinien positive Bereiche markieren. a) Das 2D-Spektrum von 6,8-Dinitro-BIPS bei $T = 3000$ ps deutet darauf hin, dass beide MC-Isomere die Ringschlussreaktion zur Spiropyranform eingehen. b) Ein positives Nebendiagonalsignal im 2D-Spektrum von 6-Nitro-BIPS bei $T = 2200$ ps belegt die Existenz der unidirektionalen $\text{TTC} \rightarrow \text{TTT}$ -Photoisomerisierungsreaktion. Abbildung (a) entnommen mit Genehmigung aus Lit. [162], American Chemical Society, 2011. Abbildung (b) entnommen mit Genehmigung aus Lit. [163].

präsentiert die Anregungswellenzahl, die vertikale Achse die Abfragewellenzahl. Da in diesen Messungen ein Abfragekontinuum benutzt wird, deckt die Abfrageachse einen breiteren Spektralbereich als den der Anregung ab, dessen Bandbreite durch den NOPA begrenzt ist. Beide Spektren stellen rein absorptive Beiträge dar; demnach entsprechen negative Werte (blau) einer durch die Anregung verminderten Probenabsorption, während positive Signale (gelb/rot) eine erhöhte Absorption andeuten, genau wie bei der Darstellung der transienten Absorptionsdaten (Abbildung 5). Alle erwarteten Beiträge sind durch rote (TTC) und blaue (TTT) gestrichelte Linien (wie in Abbildung 7) gekennzeichnet, wobei die vertikalen Linien die Absorptionsfrequenzen der beiden Isomere und die horizontalen Linien die GSA-, SE- und ESA-Signale wie beschriftet angeben.

Da die Lebensdauern der angeregten Zustände aller Verbindungen weniger als 1 ns betragen, geben diese 2D-Spektren die reine photochemische Veränderung nach vollendeter Desaktivierung aller angeregter Zustände wieder. Daher können diese 2D-Spektren direkt mit den in Abbildung 7 diskutierten Szenarien verglichen werden. Im 2D-Spektrum von 6,8-Dinitro-BIPS (Abbildung 8a) werden zwei leicht überlappende negative Signale bei der TTC-Anregungs-/TTC-GSA-Abfrage- sowie bei der TTT-Anregungs-/TTT-GSA-Abfragewellenzahl beobachtet. Diese beiden Signale sind auf das dauerhafte Ausbleichen der beiden MC-Isomere zurückzuführen, und die beste Übereinstimmung liegt mit dem in Abbildung 7d skizzierten 2D-Spektrum vor,

bei dem der Ringschluss der beiden MC-Isomere gegenüber der *cis-trans*-Isomerisierung bevorzugt wird. Da keine positiven Nebendiagonalsignale beobachtet werden, kann die *cis-trans*-Isomerisierung als bedeutender Reaktionskanal für diese Verbindung ausgeschlossen werden.

Das 2D-Spektrum von 6-Nitro-BIPS (Abbildung 8b) unterscheidet sich deutlich von dem seiner dinitrosubstituierten Version. Ein positives Nebendiagonalsignal wird bei TTC-Anregungs- und TTT-GSA-Abfragewellenzahlen (eingekreistes schwarzes Kreuz) zusammen mit einem negativen Beitrag bei TTC-GSA-Abfragewellenzahlen beobachtet. In Übereinstimmung mit der skizzenhaften Darstellung in Abbildung 7b signalisiert dies die Existenz der $\text{TTC} \rightarrow \text{TTT}$ -Photoisomerisierung, während bei TTT-Anregung kein Signal beobachtet wird. Dies belegt direkt, dass für 6-Nitro-BIPS die *cis-trans*-Isomerisierung gegenüber jeder anderen Photoreaktion bevorzugt wird, jedoch nur für eines der beiden ringgeöffneten Isomere (TTC), während das andere Isomer (TTT) ohne photochemische Umwandlung in seinen elektronischen Grundzustand zurückkehrt.

8. 3D-Spektroskopie dritter Ordnung

Das in Abbildung 8b gezeigte 2D-Spektrum stellt lediglich die dauerhaften chemischen Veränderungen dar, die nach Photoanregung von 6-Nitro-BIPS beobachtet werden. Wir würden jedoch gerne ein umfassenderes Bild und auch Informationen über den Reaktionsmechanismus, d.h. über die Kurzzeiddynamiken auf der reaktiven Potentialhyperfläche, erlangen. Für diesen Zweck nahmen wir für eine große Zahl an Populationszeiten T 2D-Spektren auf (ähnlich wie in Abbildung 6b, jedoch in vielen kleinen Zeitschritten). Abbildung 9 zeigt einen Schnitt durch diesen Datensatz entlang T an der spektralen Position des in Abbildung 8b durch das schwarze Kreuz gekennzeichneten positiven Nebendiagonalsignals. Das positive Nebendiagonalsignal tritt für Populationszeiten größer als etwa 100 ps hervor (siehe den durch

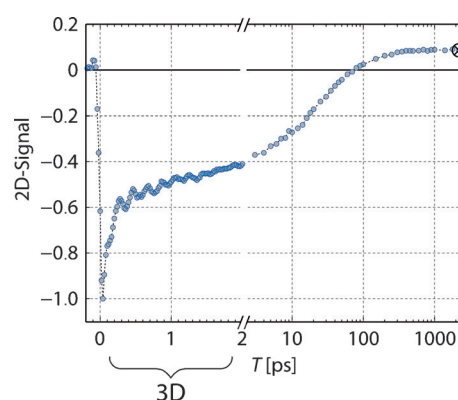


Abbildung 9. Ein Schnitt durch die 2D-Daten von 6-Nitro-BIPS entlang T offenbart an der spektralen Position des positiven Nebendiagonalsignals während der ersten 2 ps nach der Anregung die Dynamiken eines kohärenten Schwingungswellenpakets. Die 2D-Daten für $T < 2$ ps sind die Basis des 3D-Spektrums dritter Ordnung, das in Abbildung 10 gezeigt ist. Das Kreuz markiert den in Abbildung 8 markierten Datenpunkt. Die Daten wurden ursprünglich in Lit. [163] diskutiert.

das schwarze Kreuz markierten Datenpunkt, welcher dem in Abbildung 8b entspricht). Für kürzere Zeiten ist das 2D-Signal in diesem Bereich negativ. Die Lebensdauer des angeregten Zustands des TTC-Isomers von 6-Nitro-BIPS ist etwa 35 ps, weshalb das 2D-Spektrum für $T < 100$ ps von SE und Ausbleichen der GSA-Bande dominiert ist. Sowohl SE als auch GSA-Ausbleichen führen zu negativen 2D-Signalen, die jedoch an unterschiedlichen Positionen im 2D-Spektrum zentriert sind. Das markanteste Merkmal des Nebendiagonalsignals von Abbildung 9 ist das Auftreten ausgeprägter Oszillationen für Populationszeiten unterhalb von 1.5 ps. Diese Oszillationen können auf eine kohärente Schwingungswellenpaketbewegung zurückgeführt werden, welche durch die breitbandige Anregung mit Femtosekundenlaserpulsen induziert wird.

Um den Zusammenhang zwischen diesen Molekülschwingungen und der chemischen Reaktion zu entschlüsseln, wird ein dreidimensionales Spektrum dritter Ordnung durch Fourier-Transformation des 2D-Datensatzes entlang T (für $0 < T < 2$ ps, wie in Abbildung 9 angedeutet) generiert, was eine dritte Wellenzahlachse $\bar{\nu}_T$ liefert.^[163] Diese zusätzliche Achse ist nun mit den Frequenzen der kohärenten Oszillationen zwischen der Anregesequenz und dem Abfragepuls assoziiert und trennt die komplexen Daten aus dem Zeitraum auf, indem sie den nichtoszillierenden Anteil des Signals von den oszillierenden Signaturen separiert.

Das resultierende 3D-Spektrum dritter Ordnung ist in Abbildung 10 in Form einer Isoflächendarstellung gezeigt. Die Wellenpaketooszillationen verursachen zwei getrennte 3D-Nebendiagonalsignale bei $\bar{\nu}_T = 176$ und 363 cm^{-1} , was die Beteiligung zweier unabhängiger Schwingungsmoden mit Oszillationsperioden von ca. 190 beziehungsweise 90 fs bei den beobachteten Photodynamiken belegt. Darüber hinaus wird unter Berücksichtigung der Lage dieser Nebendiagonalsignale in der $(\bar{\nu}_{\text{pump}}, \bar{\nu}_{\text{probe}})$ -Ebene sichtbar, dass beide Moden bei der *cis-trans*-Isomerisierung eine Rolle spielen, da beide bei der TTC-Anrege- (rot gestrichelte Linie) und TTT-GSA-Abfragewellenzahl (blau gestrichelte Linie) lokalisiert sind und daher die Absorptionsfrequenz des Reaktanten mit der Absorptionsfrequenz des Produktes verknüpfen. Weitere Untersuchungen ergaben, dass das Wellenpaket letztendlich im ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 des TTT-Isomers beobachtet wird,^[163] was bedeutet, dass die Schwingungskohärenz während der Torsionsbewegung des Moleküls, welche für die Photoisomerisierung notwendig ist, erhalten bleibt. Das Produkt wird somit im elektronisch angeregten Zustand gebildet und relaxiert daraufhin in den elektronischen Grundzustand. Das endgültig relaxierte Produkt verursacht das positive Absorptionssignal, wie es in der transienten Absorption (Abbildung 5d) und den 2D-Messungen (Abbildung 8b) für große T -Werte detektiert wird.

9. Elektronische „Triggered-Exchange“-2D-Spektroskopie

In allen bisher besprochenen Experimenten wurden die Photoreaktionen nach einer einfachen Anregung in den ersten elektronisch angeregten Zustand untersucht. Wie in

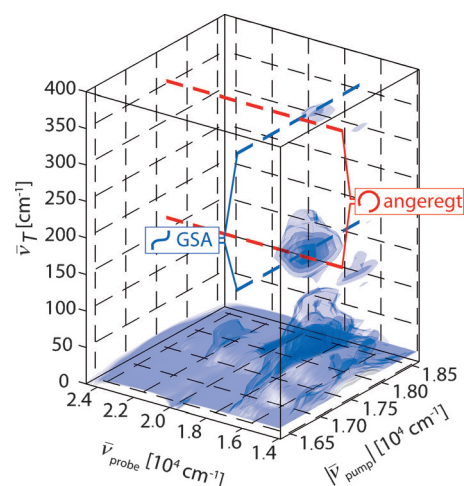


Abbildung 10. 3D-Spektrum dritter Ordnung von 6-Nitro-BIPS in Acetonitril, dargestellt mittels vier verschiedener Isoflächen bei Werten von 0.65 %, 0.9 %, 1.15 % und 1.40 % des Maximums. Die gestrichelten roten Linien kennzeichnen die TTC-Anregewellenzahl, während die gestrichelten blauen Linien die GSA-Abfragewellenzahl des TTT-Isomers markieren. Zwei 3D-Nebendiagonalsignale werden beobachtet, was die Beteiligung zweier unabhängiger Schwingungsmoden bei der Photoisomerisierungsreaktion anzeigt. Abbildung entnommen mit Genehmigung aus Lit. [163].

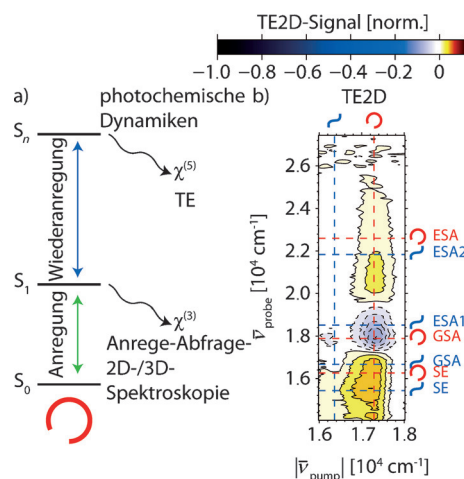


Abbildung 11. „Triggered-exchange“-2D-(TE2D)-Spektroskopie von 6,8-Dinitro-BIPS. a) Ein Anregepuls im Sichtbaren regt das Molekül in seinen ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 an. Techniken dritter Ordnung wie die transiente Absorption oder kohärente 2D-/3D-Spektroskopie können für die Beobachtung der von dieser S_1 -Population ausgehenden Dynamiken eingesetzt werden. Durch das Verwenden eines zusätzlichen mit der S_1 - S_n -Absorption des angeregten Zustands resonanten Wiederanregepulses bei 435 nm wird ein Teil der S_1 -Population in einen höherliegenden elektronischen Zustand überführt und die TE2D-Spektroskopie fünfter Ordnung wird dazu eingesetzt, die durch den Wiederanregungsprozess ausgelösten photochemischen Dynamiken zu beobachten. b) TE2D-Spektrum von 6,8-Dinitro-BIPS in Chloroform für $t_{\text{PR}} = 0.5$ ps und $T = 2000$ ps. Abbildung (b) entnommen mit Genehmigung aus Lit. [99], American Physical Society, 2013.

Abbildung 11a skizziert (grüner Pfeil), liefern die Anrege-Abfrage-, 2D- und 3D-Spektroskopie dritter Ordnung detaillierte Einblicke in die Photochemie nach S_1 -Anregung. Da

die beobachteten Signale nach zweimaliger Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld des Anregepulses (oder im Fall der 2D-Spektroskopie mit dem des Anregepulspaares) sowie einer dritten Wechselwirkung mit dem Abfragepuls auftreten, macht die Gesamtzahl von drei Wechselwirkungen diese Techniken zu Spektroskopiemethoden dritter Ordnung, welche den nichtlinearen Suszeptibilitätstensor dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ analysieren (siehe auch Abbildung 2b–d).

Wir fahren nun fort, Informationen über photochemische Kanäle aus höheren elektronisch angeregten Zuständen zu gewinnen. Hierfür werden zusätzliche Licht-Materie-Wechselwirkungen eingeführt (Abbildung 11a, blauer Pfeil). Dazu wurde ein Puls zur Anregung von 6,8-Dinitro-BIPS im sichtbaren Spektralbereich sowie ein zusätzlicher Wiederanregepuls, verzögert um die Anrege-Wiederanrege-Zeitverzögerung t_{PR} und resonant zur Absorption des angeregten Zustands bei 435 nm, herangezogen, um den $S_1 \rightarrow S_n$ -Übergang herbeizuführen (siehe auch die Pulsabfolge in Abbildung 2e). Die Experimente enthüllten, dass ein neues Photoprodukt gebildet wird,^[99] das eine breite Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich aufweist. Da beide Merocyanin-isomere Absorptionen angeregter Zustände im Spektralbereich des Wiederanregepulses aufweisen, ist eine Zuordnung des beobachteten Produkts zu seinem Vorgängerisomer auf Basis von Anrege-Wiederanrege-Abfrage-Experimente nicht unmittelbar möglich. Aus diesem Grund implementierten wir die kohärente 2D-Spektroskopie mit ausgelöster Umwandlung („Triggered-exchange“-2D, TE2D), die im Wesentlichen eine Kombination der konventionellen 2D-Spektroskopie mit der Anrege-Wiederanrege-Abfrage-Spektroskopie ist. Wiederum wurde der Anregepuls mit unserem Femtosekundenpulsformer in eine Doppelpulssequenz mit Zeitabstand τ aufgespalten (siehe Abbildung 2f) und ein separater Wiederanregepuls eingesetzt. Es wurden 2D-Spektren bei festgehaltenen Anrege-Wiederanrege-Verzögerungen und Populationszeiten aufgenommen.

Das so gewonnene TE2D-Spektrum für $t_{PR} = 0.5$ ps und $T = 2000$ ps ist in Abbildung 11b gezeigt. Dieses TE2D-Spektrum kann als die durch die zusätzliche Wechselwirkung der Population im angeregten Zustand mit dem Wiederanregepuls verursachte Änderung des konventionellen 2D-Spektrums bei S_1 -Anregung betrachtet werden. Auf diesem Weg erhalten wir Zugang zu den Korrelationen zwischen dem ursprünglich angeregten Isomer und der spektralen Signatur derjenigen Spezies, welche durch die Wiederanregung erzeugt wird. Diese Signatur besteht aus einer breiten positiven Photoproduktabsorption, welche durch das Ausbleichen des MerocyaninGrundzustandes überlagert wird. Ähnliche Signaturen wurden bereits für andere Merocyanine beobachtet^[208] und dem Merocyaninradikalkation zugeschrieben, das durch Absorption eines Anrege- und Wiederanregephotons gebildet wird. Durch die TE2D-Methode kann das TTC-Isomer eindeutig als das Vorgängerisomer des Radikalkations identifiziert werden, da dessen Signaturen bei TTC-Anregewellenzahlen (vertikale rot gestrichelte Linie) angesiedelt sind. Dagegen kann kein zusätzlicher Reaktionspfad nach $S_1 \rightarrow S_n$ -Wiederanregung für das TTT-Isomer von 6,8-Dinitro-BIPS identifiziert werden, weil in Abbildung 11b nahezu kein Signal auf der vertikalen blau gestrichelten Linie erscheint.

Somit enthüllte die TE2D-Spektroskopie, dass nur eines der Isomere durch die aufeinanderfolgende Absorption zweier Photonen ein Radikalkation nach Wiederanregung in höherliegende elektronische Zustände bildet.

10. Quantenkontrollspektroskopie

Während die zeitaufgelöste transiente Absorption im Femtosekundenbereich, die kohärente 2D-/3D-Spektroskopie und deren diskutierte Erweiterungen dazu genutzt werden können, photodynamische Prozesse einer bestimmten Nichtlinearität mit äußerst hoher zeitlicher Auflösung zu beobachten, können die Untersuchungen dieser Prozesse durch die Verwendung intensiver und strukturierter Femtosekundenpulse noch ausgeweitet werden. Zum einen können die Zeitpunkte, zu denen das System mit solchen geformten Pulsen wechselwirkt, auf vielfältige Weise verteilt werden, wobei für jeden Puls eine Vielzahl möglicher Abfolgen der Wechselwirkungen besteht. Zum anderen kann auf höhere Nichtlinearitäten zurückgegriffen und Prozesse unterschiedlicher Nichtlinearität simultan untersucht werden. Man denke zum Beispiel an ein System, bei dem mehrere photochemische Reaktionspfade möglich sind, wobei jedoch für einige davon zusätzliche Wiederanregeschritte erforderlich sind. Bei Einschränkung des abgefragten Signals auf eine bestimmte Nichtlinearität würden nicht alle dieser möglichen Reaktionspfade enthüllt. Dies trifft bereits auf unser Modellsystem zu, bei dem die Radikalkationbildung mit sichtbarem Licht einen Wiederanregeschritt benötigt (wie die TE2D-Technik fünfter Ordnung gezeigt hat), jedoch mit Prozessen niedriger Nichtlinearität nach der Anregung konkurriert, wie der Ringschlussreaktion, *cis-trans*-Isomerisierung, Fluoreszenz und der internen Konversion. Deshalb führten wir Quantenkontrollexperimente mit geformten Femtosekundenpulsen als Erweiterung der vorhergehenden spektroskopischen Studien durch, um die ersten Schritte des isomerisierenden 6-Nitro-BIPS-Merocyanins zu erforschen.^[166] Insbesondere nahmen wir uns der Frage an, welcher Anteil aller angeregten Moleküle einem bestimmten Reaktionspfad folgt und welches die Zeitskala ist, auf der eine mutmaßliche Verzweigung durchlaufen wird.

Die Existenz konkurrierender Photoreaktionen der Merocyaninform von 6-Nitro-BIPS zeigt sich in Messungen mit variabler Anregungsleistung, bei denen bei hohen Pulsenergien die Bildung des Radikalkations nachgewiesen werden konnte, ebenso wie es bereits bei 6,8-Dinitro-BIPS in den TE2D-Messungen beobachtet wurde (siehe Abschnitt 9). Daher kann bei hoher Anregungsleistung die Radikalkationbildung mit zwei Photonen resonant durch ein und denselben Laserpuls, der sowohl den Anrege- als auch den Wiederanregeschritt auslöst, in Gang gesetzt werden. Auf diese Weise entstehen unter bestimmten Bedingungen drei konkurrierende Reaktionskanäle: Isomerisierung mittels eines Photons, Relaxation nach Absorption eines Photons und Radikalkationbildung mittels zweier Photonen.

Um den Anteil derjenigen Moleküle zu analysieren, welcher einem Reaktionskanal zugeordnet ist, variierten wir den linearen Chirp des Anregepulses im Bereich hoher

Leistungen. Der lineare Chirp des Laserpulses wurde auf dem Gebiet der Quantenkontrolle und der Spektroskopie in zahlreichen zeitaufgelösten Untersuchungen erfolgreich als Hauptkontrollparameter eingesetzt.^[117,209–220] In unserem Experiment wurde dies durch Anlegen einer um die Frequenz ω_0 zentrierten spektralen Phase zweiter Ordnung an den Anregepuls realisiert [Gleichung (3)].

$$\Phi(\omega) = \frac{1}{2} \Phi''(\omega)(\omega - \omega_0)^2 \quad (3)$$

Die Dispersion zweiter Ordnung $\Phi''(\omega)$ konnte durch Verwendung des Femtosekundenpulsformers systematisch abgerastert werden. Bei positiven Φ'' -Werten steigt die Momentanfrequenz im zeitlichen Verlauf des Laserpulses an, und umgekehrt für negative Φ'' .

In den Rohdaten dominieren Anrege-Abrege-Prozesse innerhalb des Pulses. Dieser Effekt wurde zum ersten Mal 1990 vorhergesagt^[221] und später in Hochleistungsexperimenten an Molekülen in Lösungen beobachtet.^[196,210,213,219,222–226] Negativ gechirpte Pulse regen die Population mittels stimulierter Emission effektiv zurück in den elektronischen Grundzustand ab, da die Momentanfrequenz des Pulses mit der abnehmenden Energielücke zwischen dem Grundzustand und der Population im angeregten Zustand, welche von der Franck-Condon-Region weg in Richtung niedriger liegender Bereiche der S_1 -Potentialhyperfläche relaxiert, übereinstimmt. Dieser innerhalb der Anregepulsdauer stattfindende Anrege-Abrege-Effekt wird für positiv gechirpte Pulse unterdrückt, da die zunehmende Momentanfrequenz des Pulses gegenläufig zu der zum Populationsrücktransfer benötigten Übergangsfrequenz ist. Daher haben positiv gechirpte Pulse eine Erhöhung der im angeregten Zustand verbleibenden Population zur Folge.

Den Effekt dieses bekannten Prozesses beseitigten wir, indem wir die Daten auf den Anteil der Moleküle normierten, die nach dem Anregepuls im angeregten Zustand verbleiben. Hierfür wurden transiente Absorptionsspektren bei $T=2$ ns gemessen und durch die Amplitude des ausgebleichten GSA-Signals, gemessen bei $T=8$ ps, dividiert. Die absolute Quantenausbeute jedes Reaktionskanals wurde anschließend auf Basis eines spektralen Modells zur Datenanpassung abgeschätzt.^[166] Die resultierende Chirp-Abhängigkeit der jeweiligen Quantenausbeuten ist in Abbildung 12 für alle drei Reaktionspfade gezeigt. Sowohl die Quantenausbeute der Relaxation (Abbildung 12a) als auch die der Photoisomerisierung (Abbildung 12b) weist ein deutliches Minimum bei leicht negativen Chirpwerten von $\Phi''(\omega) = -200$ fs² und eine Erhöhung bei höheren negativen und bei positiven Dispersionswerten auf. Der Grund für dieses Verhalten wird aus Abbildung 12c ersichtlich, welche die Ionisationsquantenausbeute als Funktion des linearen Chirps zeigt. Da dieser Graph spiegelbildlich zu den beiden anderen Graphen ist, können wir schließen, dass die Quantenausbeute des Isomerisierungs- und des Relaxationskanals durch den Anteil der Ionisierung bestimmt wird, der als Verlustkanal für die anderen Reaktionspfade fungiert. Die Form der Kurve in Abbildung 12c kann durch den resonanten Charakter der Zweiphotonenionisierung erklärt werden, bei der die transienten Dynamiken des Wellenpakets auf dem S_1 -Potential

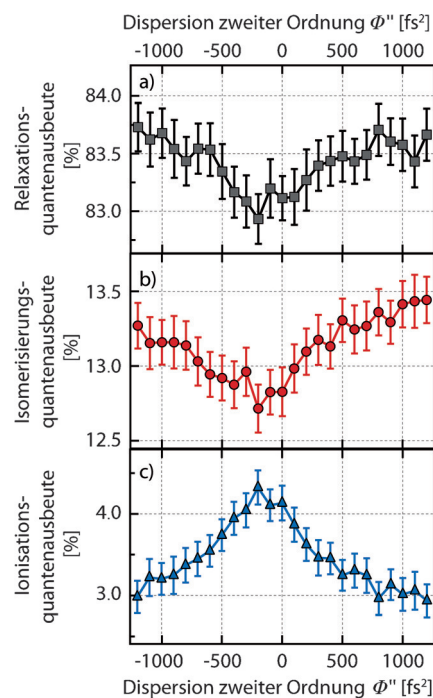


Abbildung 12. Quantenkontrollspektroskopie konkurrierender Reaktionskanäle. Im Bereich hoher Anregungsleistungen wird das Verhältnis der Reaktionsausbeuten der drei konkurrierenden Reaktionskanäle von 6-Nitro-BIPS – a) Relaxation, b) Photoisomerisierung und c) resonante Zweiphotonenionisation – durch Variation des linearen Chirps der Anregepulse kontrolliert. Abbildung entnommen mit Genehmigung aus Lit. [166]. American Chemical Society, 2014.

mitberücksichtigt werden müssen. Der innerhalb der Pulsdauer stattfindende Anrege-Wiederanrege-Prozess (zum Ionisationszustand) ist optimal, wenn die Abfolge der spektralen Anregungskomponenten der Zeitentwicklung der Energielücke zwischen dem S_1 -Wellenpaket und der S_n -Potentialhyperfläche entspricht. Somit ist ein bestimmter negativer Chirpwert optimal für die Ionisierung. Dagegen wäre im Fall eines nichtresonanten Zweiphotonenprozesses die höchste Ionisationsquantenausbeute bei ungechirpten Pulsen mit maximaler Spitzenintensität zu erwarten.

Die diskutierten Daten liefern nützliche Informationen über die beteiligten Potentialhyperflächen und die Reaktionsdynamiken. Aus dem für die Radikalkationbildung optimalen $\Phi''(\omega)$ -Wert können wir schließen, dass das Minimum des S_n -Potentials entlang der Reaktionskoordinate in dieselbe Richtung gegenüber S_1 verschoben ist, wie das S_1 -Minimum im Vergleich zur S_0 -Gleichgewichtskonfiguration versetzt ist. Außerdem lässt der kleine zur optimalen Wiederanregung nach S_n notwendige Chirpwert auf eine äußerst schnelle anfängliche Bewegung des S_1 -Wellenpakets in Richtung geringeren S_1 -Potentials schließen. Dies wiederum legt nahe, dass auch die Isomerisierung im angeregten Zustand sehr schnell abläuft. Aus der Lage der Extrema in Abbildung 12 kann gefolgert werden, dass nicht instantan feststeht, welcher Reaktionspfad eingeschlagen wird. Daher kann ein Molekül, das bereits mit der Isomerisierung begonnen hat, nach wie vor auf einer Zeitskala von 100 fs oder länger ionisiert werden. Somit zeigt die Quantenkontrollspektroskopie, dass die Isomeri-

sierung im angeregten Zustand ein ultraschneller Prozess ist, wobei die anfängliche Anregung und die darauffolgende zeitlich genau abgestimmte Bereitstellung eines weiteren Photons die entscheidenden Schritte sind, welche die Quantenausbeuten der drei konkurrierenden Reaktionskanäle bestimmen.

11. Zusammenfassung und Ausblick

Jede der besprochenen experimentellen Methoden liefert ein anderes Stück eines Puzzles, das sich zu einem detaillierten und umfänglichen Bild des untersuchten photochemischen Reaktionsnetzwerks zusammenfügt. Die wesentlichen Ergebnisse werden in Abbildung 13 für die Merocyaninisomere

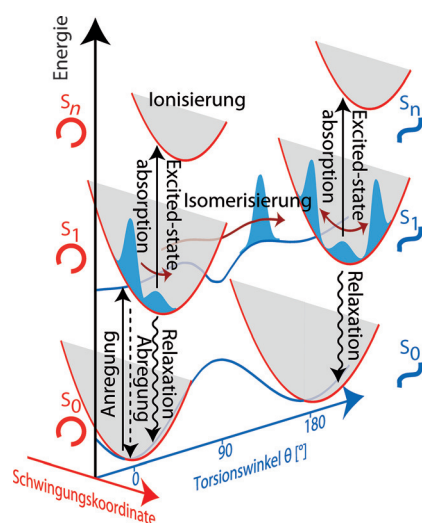


Abbildung 13. Reaktionsschema des TTC-Merocyaninisomers von 6-Nitro-BIPS, welches die Ergebnisse der präsentierten zeitaufgelösten Experimente zusammenfasst. Nach Anregung im sichtbaren Spektralbereich relaxiert der Großteil der angeregten Moleküle über Fluoreszenz in den elektronischen Grundzustand zurück. Außerdem konnte die innerhalb der Anregungsdauer stattfindende Abregung in den Grundzustand sowie resonante Zweitphotonenionisation beobachtet werden. In Anrege-Wiederanrege-Abfrage- und TE2D-Messungen sowie bei Anregung mit hoher Leistung hat dies die Bildung des Radikalkations des TTC-Isomers zur Folge. Ein geringerer Anteil der angeregten Moleküle geht eine *cis-trans*-Photoisomerisierung im angeregten Zustand entlang der Torsionskoordinate (blau) zum TTT-Isomer ein. Ausgeprägte Wellenpaketoszillationen wurden entlang einer Schwingungskernkoordinate (rot) beobachtet. Der Isomerisierungsreaktion schließt sich Fluoreszenz in den elektronischen Grundzustand von TTT an. Abbildung mit Genehmigung abgewandelt aus Lit. [163] und [166], American Chemical Society, 2014.

mere von 6-Nitro-BIPS zusammengefasst, wobei zwei Hauptreaktionskoordinaten herangezogen werden: eine verallgemeinerte Schwingungskordinate (rot) und die Torsionskoordinate (blau), welche die *cis-trans*-Isomerisierung zwischen den Merocyaninisomeren beschreibt. Nach Absorption eines Photons im Sichtbaren relaxiert der Hauptanteil angeregter TTC-Moleküle zurück in den elektronischen Grundzustand. Bei hohen Anregeleistungen werden

Anrege-Abrege-Prozesse beobachtet. Die Absorption eines zweiten Photons öffnet einen neuen Reaktionspfad zum Radikalkation des TTC-Isomers, das in höher angeregten elektronischen Zuständen gebildet wird. Etwa 18% der angeregten TTC-Isomere gehen eine ultraschnelle *cis-trans*-Photoisomerisierung vom TTC- zum TTT-Isomer ein, woraufhin ausgeprägte Schwingungswellenpaketbewegungen beobachtet werden. Die Daten belegen, dass für das TTT-Isomer sowohl die Radikalkationbildung als auch die *trans-cis*-Photoisomerisierung als bedeutende Reaktionspfade ausgeschlossen werden können.

In diesem Aufsatz haben wir die Eignung der kohärenten multidimensionalen elektronischen Spektroskopie für die Untersuchung photochemischer Reaktionen zusammengefasst. Wir sind einem systematischen Ansatz zunehmend komplexer Pulsabfolgen gefolgt und haben alle Techniken am selben molekularen Modellsystem angewendet. Während die transiente Absorption nützliche Informationen über die Zeitskalen der Reaktionen und über die spektroskopischen Signaturen der Reaktionszwischenprodukte und -endprodukte liefert, schaffen die elektronischen 2D-Spektren auf intuitive Weise Klarheit darüber, welche Reaktanten sich tatsächlich in welche Produktmoleküle umwandeln. Weitere Erkenntnisse über die nach der anfänglichen Anregung zugänglichen Reaktionspfade kann die Erweiterung des 2D-Spektroskopieschemas liefern. Ob kohärente Schwingungsbewegungen grundsätzlich nach der Anregung induziert werden oder mit einem bestimmten photochemischen Prozess verknüpft sind, lässt sich mit der elektronischen 3D-Spektroskopie dritter Ordnung erforschen, da sie direkt visualisiert, ob diese Schwingung einen Reaktanten mit einem speziellen Produkt verknüpft. Die Auswirkung einer weiteren Anregung bereits angeregter Moleküle und neu gebildeter Photoproducte wird durch die „Triggered-exchange“-2D-Spektroskopie aufgeklärt. Während das Bereitstellen eines weiteren Photons bei einer ablaufenden Sequenz photochemischer Reaktionen als Mittel zur Manipulation des Reaktionsausgangs herangezogen werden kann, kann die TE2D-Spektroskopie hilfreich bei der Aufklärung danach sein, welches Zwischenprodukt ausgehend von welchem Reaktanten die Energie des Photons aufnimmt. Da die Verknüpfung zwischen Reaktanten und Endprodukten in allen multidimensionalen Techniken erhalten bleibt, erhält man den Verlauf verschiedener photochemischer Reaktionspfade prinzipiell ohne Mehrdeutigkeiten. Informationen über die relative Populationsverteilung von Reaktionskanälen, die mit einer unterschiedlichen Zahl an Photonen zugänglich sind, können mithilfe der Quantenkontrollspektroskopie innerhalb desselben Experiments gewonnen werden, was weitere Einblicke in die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen liefert.

Auch wenn die elektronische 2D-Spektroskopie äußerst populär ist und auf eine Vielzahl relevanter Fragestellungen in der zeitaufgelösten Spektroskopie angewendet wird, muss sie sich jedoch einer beachtlichen Zahl an technischen Herausforderungen stellen. Gegenwärtig sind die Phasenstabilität, die begrenzte spektrale Bandbreite der Anregungspulse, die zugänglichen Spektralbereiche, die Datenerfassungszeit und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis die limitierenden Faktoren

der elektronischen 2D-Spektroskopie, was zum Teil auch den hier präsentierten Aufbau betrifft. Die Schwierigkeiten bezüglich der Phasenstabilität wurden hier durch Pulsformung im Spektralraum und durch Verwendung einer zum Teil kollinearen Anrege-Abfrage-Strahlgeometrie gelöst. Für Aufbauten mit konventionellen Optiken wurden aktiv^[227,228] und passiv stabilisierte^[30–32,38,229–232] experimentelle Anordnungen entwickelt. Die Erweiterung der spektralen Bandbreite der Anregepulse ist momentan eines der am häufigsten thematisierten Punkte in der multidimensionalen elektronischen Spektroskopie. In der letzten Zeit erschien eine kleine Zahl vielversprechender Studien mit ultrabreitbandigen Laserpulsen, z. B. generiert durch Filamentierung in Gasen oder durch Verwenden von Hohlkernfasern.^[233–237] Auch die Ausweitung des zugänglichen Spektralbereichs, beispielsweise auf das nahe und tiefe UV, ist mit zahllosen möglichen Anwendungen eines der Hauptaugenmerke der Wissenschaftler auf diesem Gebiet.^[39,40,43,44,238] Zur Reduzierung der Datenerfassungszeiten und zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses existieren viele unterschiedliche Methoden. Die Schuss-zu-Schuss-Pulsformung,^[152,153] mechanisches Schuss-zu-Schuss-Blockieren und -Detektieren in Kombination mit Lasersystemen hoher Repetitionsrate^[229,232,239,240] sowie Einzelschusstechniken^[241,242] stellen hier momentan die effizientesten Methoden dar. Eine detailliertere Erörterung der experimentellen Implementierungen und der damit verbundenen Herausforderungen wurde kürzlich von der Ogilvie-Gruppe ausgearbeitet.^[16]

Wenn ein molekulares System eine facettenreiche Photochemie aufweist, müssen auch die zur Aufklärung eingesetzten spektroskopischen Techniken sehr vielseitig sein, um die vielen durch Licht auslösbaren Prozesse festzuhalten. Unsere Untersuchungen haben dies exemplarisch für Mero-cyanin-/Spiropyran-Systeme demonstriert und bestätigen auf anschauliche Weise, dass die Erweiterung und Verbesserung der Methoden in Fällen, in denen Mehrdeutigkeiten zurückbleiben, äußerst nützlich sein können, um tiefere Einblicke zu gewinnen. Photochemische Fragestellungen, die in zukünftigen Untersuchungen thematisiert werden könnten, sind beispielsweise konkurrierende Reaktionssequenzen, isomerselektive Reaktionen, die Bildung und anschließende Reaktion von Zwischenprodukten wie Ionen, Radikalen und Spinmultipletts oder lichtinduzierte Austauschreaktionen.

Das Gebiet der Femtochemie hat seit den ersten ultraschnellen Anrege-Abfrage-Experimenten von molekularen Wellenpaketdynamiken und von Photodissoziationsreaktionen eine gewaltige Entwicklung durchlaufen. Das Konzept der multidimensionalen Spektroskopie eröffnet viele weitere Forschungsmöglichkeiten.

Danksagung

Wir sind allen Mitarbeitern dankbar, die bei der in diesem Aufsatz zusammengefassten Forschungsarbeit mitgewirkt haben, insbesondere Dr. Johannes Buback, Dr. Cristina Consani, Meike Diekmann, Prof. Dr. Bernd Engels, Dr. Martin Kullmann, Dr. Florian Langhoyer, Dr. Ralf Schmidt, Christof Walter und Prof. Dr. Frank Würthner. Wir bedanken

uns für finanzielle Unterstützung durch das bayerische Verbundprojekt „Solar Technologies Go Hybrid“ und durch die DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) im Rahmen der Forschergruppe „Lichtinduzierte Dynamik in molekularen Aggregaten“ (FOR 1809). Des weiteren dankt P.N. der DFG für die Unterstützung innerhalb des Emmy-Noether-Programms und des Exzellenzclusters RESOLV (EXC 1069).

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11368–11386

Angew. Chem. **2015**, *127*, 11526–11546

- [1] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2229–2246.
- [2] G. E. Martin, *Two-Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity*, VCH, New York, **1988**.
- [3] R. R. Ernst, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, Oxford, **2004**.
- [4] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance, A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, 2. Aufl., Dover, Mineola, **1996**.
- [5] S. K. Misra, *Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance: Theory and Applications*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [6] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, **1995**.
- [7] M. Cho, *Two-Dimensional Optical Spectroscopy*, CRC, Boca Raton, **2009**.
- [8] P. Hamm, M. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*, 1. Aufl., Cambridge University Press, New York, **2011**.
- [9] M. D. Fayer, *Ultrafast Infrared Vibrational Spectroscopy*, CRC, Boca Raton, **2013**.
- [10] S. Mukamel, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 691–729.
- [11] D. M. Jonas, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 425–463.
- [12] R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 14190–14196.
- [13] M. Cho, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1331–1418.
- [14] S. T. Cundiff, S. Mukamel, *Phys. Today* **2013**, *66*, 44–49.
- [15] J. P. Ogilvie, K. J. Kubarych, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **2009**, *57*, 249–321.
- [16] F. D. Fuller, J. P. Ogilvie, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2015**, *66*, 667–690.
- [17] M. T. Zanni, R. M. Hochstrasser, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2001**, *11*, 516–522.
- [18] M. Khalil, N. Demirdöven, A. Tokmakoff, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5258–5279.
- [19] M. Cowan, B. Bruner, N. Huse, J. Dwyer, B. Chugh, E. Nibbering, T. Elsaesser, R. Miller, *Nature* **2005**, *434*, 199–202.
- [20] S. Park, K. Kwak, M. D. Fayer, *Laser Phys. Lett.* **2007**, *4*, 704.
- [21] J. F. Cahoon, K. R. Sawyer, J. P. Schlegel, C. B. Harris, *Science* **2008**, *319*, 1820–1823.
- [22] P. Hamm, J. Helbing, J. Bredenbeck, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 291–317.
- [23] N. T. Hunt, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1837–1848.
- [24] M. Fayer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 21–38.
- [25] S. Park, M. Ji, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 799–805.
- [26] D. Czurluk, J. Torres-Alacan, P. Vöhringer, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 212402.
- [27] J. D. Hybl, A. W. Albrecht, S. M. G. Faeder, D. M. Jonas, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *297*, 307–313.
- [28] J. D. Hybl, A. A. Ferro, D. M. Jonas, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6606.
- [29] P. Tian, D. Keusters, Y. Suzaki, W. S. Warren, *Science* **2003**, *300*, 1553–1555.
- [30] T. Brixner, T. Mančal, I. V. Stiopkin, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 4221–4236.

- [31] T. Brixner, I. V. Stiopkin, G. R. Fleming, *Opt. Lett.* **2004**, *29*, 884–886.
- [32] M. L. Cowan, J. P. Ogilvie, R. J. D. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 184–189.
- [33] T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship, G. R. Fleming, *Nature* **2005**, *434*, 625–628.
- [34] P. F. Tekavec, G. A. Lott, A. H. Marcus, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 214307–214321.
- [35] D. Zigmantas, E. L. Read, T. Mančal, T. Brixner, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, G. R. Fleming, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 12672–12677.
- [36] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T. Ahn, T. Mancal, Y. Cheng, R. E. Blankenship, G. R. Fleming, *Nature* **2007**, *446*, 782–786.
- [37] E. M. Grumstrup, S. Shim, M. A. Montgomery, N. H. Damer, M. T. Zanni, *Opt. Express* **2007**, *15*, 16681–16689.
- [38] U. Selig, F. Langhojer, F. Dimler, T. Löhrig, C. Schwarz, B. Giesekeing, T. Brixner, *Opt. Lett.* **2008**, *33*, 2851–2853.
- [39] C. Tseng, S. Matsika, T. C. Weinacht, *Opt. Express* **2009**, *17*, 18788–18793.
- [40] U. Selig, C. Schleussner, M. Foerster, F. Langhojer, P. Nuernberger, T. Brixner, *Opt. Lett.* **2010**, *35*, 4178–4180.
- [41] E. Collini, C. Y. Wong, K. E. Wilk, P. M. G. Curmi, P. Brumer, G. D. Scholes, *Nature* **2010**, *463*, 644–647.
- [42] J. A. Myers, K. L. M. Lewis, F. D. Fuller, P. F. Tekavec, C. F. Yocum, J. P. Ogilvie, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2774–2780.
- [43] B. A. West, A. M. Moran, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2575–2581.
- [44] N. Krebs, I. Pugliesi, J. Hauer, E. Riedle, *New J. Phys.* **2013**, *15*, 085016.
- [45] C. Consani, G. Auböck, F. van Mourik, M. Chergui, *Science* **2013**, *339*, 1586–1589.
- [46] F. V. A. Camargo, H. L. Anderson, S. R. Meech, I. A. Heisler, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 95–101.
- [47] G. R. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*, Bd. 13, Oxford University Press, New York, **1986**.
- [48] J. D. Simon, *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems*, Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [49] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, World Scientific, Singapore, **1994**.
- [50] D. Abramavicius, D. V. Voronine, S. Mukamel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 8525–8530.
- [51] K. Stone, K. Gundogdu, D. Turner, X. Li, S. Cundiff, K. Nelson, *Science* **2009**, *324*, 1169–1173.
- [52] J. Kim, S. Mukamel, G. D. Scholes, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1375–1384.
- [53] E. C. Fulmer, P. Mukherjee, A. T. Krummel, M. T. Zanni, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8067–8078.
- [54] N. Christensson, F. Milota, A. Nemeth, I. Pugliesi, E. Riedle, J. Sperling, T. Pullerits, H. F. Kauffmann, J. Hauer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3366–3370.
- [55] D. B. Turner, K. W. Stone, K. Gundogdu, K. A. Nelson, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 144510.
- [56] P. Nuernberger, K. F. Lee, M. Joffe, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1433–1441.
- [57] J. A. Davis, C. R. Hall, L. V. Dao, K. A. Nugent, H. M. Quiney, H. H. Tan, C. Jagadish, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 044510.
- [58] D. Hayes, G. S. Engel, *Biophys. J.* **2011**, *100*, 2043–2052.
- [59] H. Li, A. D. Bristow, M. E. Siemens, G. Moody, S. T. Cundiff, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1390.
- [60] S. T. Cundiff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8193–8200.
- [61] D. B. Turner, R. Dinshaw, K. Lee, M. S. Belsley, K. E. Wilk, P. M. G. Curmi, G. D. Scholes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4857–4874.
- [62] T. R. Calhoun, N. S. Ginsberg, G. S. Schlau-Cohen, Y. Cheng, M. Ballottari, R. Bassi, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 16291–16295.
- [63] G. Panitchayangkoon, D. Hayes, K. A. Fransted, J. R. Caram, E. Harel, J. Wen, R. E. Blankenship, G. S. Engel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 12766–12770.
- [64] N. Christensson, F. Milota, J. Hauer, J. Sperling, O. Bixner, A. Nemeth, H. F. Kauffmann, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5383–5391.
- [65] D. B. Turner, K. E. Wilk, P. M. G. Curmi, G. D. Scholes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1904–1911.
- [66] V. Butkus, D. Zigmantas, L. Valkunas, D. Abramavicius, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *545*, 40–43.
- [67] N. Christensson, H. F. Kauffmann, T. Pullerits, T. Mancal, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7449–7454.
- [68] G. S. Schlau-Cohen, A. Ishizaki, T. R. Calhoun, N. S. Ginsberg, M. Ballottari, R. Bassi, G. R. Fleming, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 389–395.
- [69] S. Westenhoff, D. Palecek, P. Edlund, P. Smith, D. Zigmantas, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16484–16487.
- [70] C. Kreisbeck, T. Kramer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2828–2833.
- [71] C. Kreisbeck, T. Kramer, A. Aspuru-Guzik, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 9380–9385.
- [72] V. Tiwari, W. K. Peters, D. M. Jonas, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 1203–1208.
- [73] C. C. Jumper, J. M. Anna, A. Stradomska, J. Schins, M. Myahkostupov, V. Prusakova, D. G. Oblinsky, F. N. Castellano, J. Knoester, G. D. Scholes, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *599*, 23–33.
- [74] M. B. Plenio, J. Almeida, S. F. Huelga, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 235102.
- [75] F. Milota, V. I. Prokhorenko, T. Mancal, H. von Berlepsch, O. Bixner, H. F. Kauffmann, J. Hauer, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 6007–6014.
- [76] D. Hayes, G. B. Griffin, G. S. Engel, *Science* **2013**, *340*, 1431–1434.
- [77] A. Halpin, P. J. M. Johnson, R. Tempelaar, R. S. Murphy, J. Knoester, T. L. C. Jansen, R. J. D. Miller, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 196–201.
- [78] V. Perlík, C. Lincoln, F. Šanda, J. Hauer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 404–407.
- [79] G. H. Richards, K. E. Wilk, P. M. G. Curmi, J. A. Davis, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 43–49.
- [80] P. Nalbach, C. A. Mujica-Martinez, M. Thorwart, *Phys. Rev. E* **2015**, *91*, 022706.
- [81] S. L. Logunov, V. V. Volkov, M. Braun, M. A. El-Sayed, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 8475–8479.
- [82] D. S. Larsen, E. Papagiannakis, I. H. M. van Stokkum, M. Vengris, J. T. M. Kennis, R. van Grondelle, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381*, 733–742.
- [83] E. Papagiannakis, M. Vengris, D. S. Larsen, I. H. M. van Stokkum, R. G. Hiller, R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 512–521.
- [84] S. Draxler, T. Brust, S. Malkmus, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, W. Zinth, M. Braun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5019–5027.
- [85] T. Wende, M. Liebel, C. Schnedermann, R. J. Pethick, P. Kukura, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 9976–9984.
- [86] D. J. Tannor, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 5013–5018.
- [87] F. Gai, J. C. McDonald, P. A. Anfinrud, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6201–6202.
- [88] S. Ruhman, B. Hou, N. Friedman, M. Ottolenghi, M. Sheves, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8854–8858.
- [89] D. S. Larsen, I. H. van Stokkum, M. Vengris, M. A. van der Horst, F. L. de Weerd, K. J. Hellingwerf, R. van Grondelle, *Biophys. J.* **2004**, *87*, 1858–1872.
- [90] G. Vogt, P. Nuernberger, T. Brixner, G. Gerber, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *433*, 211–215.
- [91] P. Marquetand, P. Nuernberger, G. Vogt, T. Brixner, V. Engel, *Europhys. Lett.* **2007**, *80*, 53001.

- [92] S. A. Rice, M. Zhao, *Optical Control of Molecular Dynamics*, Wiley-Interscience, New York, **2000**.
- [93] P. W. Brumer, M. Shapiro, *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*, Wiley-Interscience, New York, **2003**.
- [94] D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*, University Science Books, Sausalito, **2007**.
- [95] J. Bredenbeck, J. Helbing, P. Hamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 990–991.
- [96] J. Bredenbeck, J. Helbing, K. Nienhaus, G. U. Nienhaus, P. Hamm, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 14243–14248.
- [97] J. Bredenbeck, J. Helbing, C. Kolano, P. Hamm, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1747–1756.
- [98] C. R. Baiz, M. J. Nee, R. McCanne, K. J. Kubarych, *Opt. Lett.* **2008**, *33*, 2533–2535.
- [99] S. Ruetzel, M. Kullmann, J. Buback, P. Nuernberger, T. Brixner, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 148305.
- [100] D. A. Blank, L. J. Kaufman, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3105–3114.
- [101] S. Saito, I. Ohmine, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 207401.
- [102] K. J. Kubarych, C. J. Milne, R. J. D. Miller, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *22*, 497–532.
- [103] W. Wohlleben, T. Buckup, J. L. Herek, M. Motzkus, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 850–857.
- [104] P. Hamm, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 124506.
- [105] F. Ding, M. T. Zanni, *Chem. Phys.* **2007**, *341*, 95–105.
- [106] S. Garrett-Roe, P. Hamm, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1412–1422.
- [107] A. F. Fidler, E. Harel, G. S. Engel, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2876–2880.
- [108] B. Brüggemann, T. Pullerits, *New J. Phys.* **2011**, *13*, 025024.
- [109] Z. Zhang, K. L. Wells, H. Tan, *Opt. Lett.* **2012**, *37*, 5058–5060.
- [110] M. Liebel, P. Kukura, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1358–1364.
- [111] T. Buckup, M. Motzkus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 39–57.
- [112] L. J. G. W. van Wilderen, A. T. Messmer, J. Bredenbeck, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2705–2710.
- [113] R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni, D. J. Tannor, *Chem. Phys.* **1989**, *139*, 201–220.
- [114] P. Brumer, M. Shapiro, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 541–546.
- [115] U. Gaubatz, P. Rudecki, M. Becker, S. Schiemann, M. Külz, K. Bergmann, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *149*, 463–468.
- [116] R. S. Judson, H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1500–1503.
- [117] C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, P. M. Weber, W. S. Warren, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 151–158.
- [118] K. Bergmann, H. Theuer, B. W. Shore, *Rev. Mod. Phys.* **1998**, *70*, 1003–1025.
- [119] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* **1998**, *282*, 919–922.
- [120] D. Meshulach, Y. Silberberg, *Nature* **1998**, *396*, 239–242.
- [121] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler, M. Motzkus, *Nature* **2002**, *417*, 533–535.
- [122] T. Brixner, N. H. Damrauer, P. Niklaus, G. Gerber, *Nature* **2001**, *414*, 57–60.
- [123] T. Brixner, G. Gerber, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 418–438.
- [124] P. Nuernberger, G. Vogt, T. Brixner, G. Gerber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2470–2497.
- [125] C. Brif, R. Chakrabarti, H. Rabitz, *New J. Phys.* **2010**, *12*, 075008.
- [126] J. Hauer, T. Buckup, M. Motzkus, *Chem. Phys.* **2008**, *350*, 220–229.
- [127] A. Weiner, D. Leaird, J. Patel, J. Wullert, *IEEE J. Quantum Electron.* **1992**, *28*, 908–920.
- [128] A. M. Weiner, *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 1929–1960.
- [129] A. M. Weiner, *Ultrafast Optics*, 1. Aufl., Wiley, Hoboken, **2009**.
- [130] A. Monmayrant, S. Weber, B. Chatel, *J. Phys. B* **2010**, *43*, 103001.
- [131] J. Arns, W. Colburn, S. Barden, *Curr. Dev. Opt. Des. Opt. Eng. VIII* **1999**, 3779, 313–323.
- [132] P. Blanche, P. Gailly, S. Habraken, P. Lemaire, C. Jamar, *Opt. Eng.* **2004**, *43*, 2603–2612.
- [133] P. Nuernberger, R. Selle, F. Langhojer, F. Dimler, S. Fechner, G. Gerber, T. Brixner, *J. Opt. A* **2009**, *11*, 085202.
- [134] I. Amat-Roldán, I. Cormack, P. Loza-Alvarez, E. Gualda, D. Artigas, *Opt. Express* **2004**, *12*, 1169–1178.
- [135] A. Galler, T. Feurer, *Appl. Phys. B* **2008**, *90*, 427–430.
- [136] A. Brodeur, S. L. Chin, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 4406.
- [137] C. Nagura, A. Suda, H. Kawano, M. Obara, K. Midorikawa, *Appl. Opt.* **2002**, *41*, 3735–3742.
- [138] M. Bradler, P. Baum, E. Riedle, *Appl. Phys. B* **2009**, *97*, 561–574.
- [139] H. E. Lessing, A. V. Jena, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 213–217.
- [140] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieffer, C. Sailer, E. Riedle, *Appl. Phys. B* **2009**, *96*, 215–231.
- [141] S. Schott, A. Steinbacher, J. Buback, P. Nuernberger, T. Brixner, *J. Phys. B* **2014**, *47*, 124014.
- [142] M. Rasmusson, A. N. Tarnovsky, E. Åkesson, V. Sundstrom, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *335*, 201–208.
- [143] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, N. P. Ernstring, *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 2369–2384.
- [144] K. Ekvall, P. van der Meulen, C. Dhollande, L. Berg, S. Pommeret, R. Naskrecki, J. Mialocq, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 2340.
- [145] M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, *Appl. Phys. B* **2002**, *74*, 19–27.
- [146] B. Dietzek, T. Pascher, V. Sundström, A. Yartsev, *Laser Phys. Lett.* **2007**, *4*, 38–43.
- [147] S. M. Gallagher Faeder, D. M. Jonas, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10489–10505.
- [148] L. P. DeFlores, R. A. Nicodemus, A. Tokmakoff, *Opt. Lett.* **2007**, *32*, 2966–2968.
- [149] S. Shim, D. B. Strasfeld, Y. L. Ling, M. T. Zanni, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 14197–14202.
- [150] K. F. Lee, A. Bonvalet, P. Nuernberger, M. Joffe, *Opt. Express* **2009**, *17*, 12379–12384.
- [151] S. Shim, M. T. Zanni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 748–761.
- [152] J. A. Myers, K. L. Lewis, P. F. Tekavec, J. P. Ogilvie, *Opt. Express* **2008**, *16*, 17420–17428.
- [153] P. F. Tekavec, J. A. Myers, K. L. M. Lewis, J. P. Ogilvie, *Opt. Lett.* **2009**, *34*, 1390–1392.
- [154] H. Tan, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 124501.
- [155] S. Yan, H. Tan, *Chem. Phys.* **2009**, *360*, 110–115.
- [156] A. W. Albrecht, J. D. Hybl, S. M. G. Faeder, D. M. Jonas, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10934–10956.
- [157] J. Köhler, M. Wollenhaupt, T. Bayer, C. Sarpe, T. Baumert, *Opt. Express* **2011**, *19*, 11638–11653.
- [158] P. F. Tekavec, J. A. Myers, K. L. M. Lewis, F. D. Fuller, J. P. Ogilvie, *Opt. Express* **2010**, *18*, 11015–11024.
- [159] P. A. Tekavec, K. L. Lewis, F. D. Fuller, J. A. Myers, J. P. Ogilvie, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2012**, *18*, 210–217.
- [160] J. Buback, M. Kullmann, F. Langhojer, P. Nuernberger, R. Schmidt, F. Würthner, T. Brixner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16510–16519.
- [161] J. Buback, P. Nuernberger, M. Kullmann, F. Langhojer, R. Schmidt, F. Würthner, T. Brixner, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 3924–3935.
- [162] M. Kullmann, S. Ruetzel, J. Buback, P. Nuernberger, T. Brixner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13074–13080.
- [163] S. Ruetzel, M. Diekmann, P. Nuernberger, C. Walter, B. Engels, T. Brixner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 4764–4769.
- [164] S. Ruetzel, M. Diekmann, P. Nuernberger, C. Walter, B. Engels, T. Brixner, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 224310.

- [165] C. Walter, S. Ruetzel, M. Diekmann, P. Nuernberger, T. Brixner, B. Engels, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 224311.
- [166] C. Consani, S. Ruetzel, P. Nuernberger, T. Brixner, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 11364–11372.
- [167] J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism*, Bd. 2, 1. Aufl., Kluwer Academic, New York, **1999**.
- [168] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [169] B. S. Lukyanov, M. B. Lukyanova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41*, 281–311.
- [170] D. Parthenopoulos, P. Rentzepis, *Science* **1989**, *245*, 843–845.
- [171] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741–1754.
- [172] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639–665.
- [173] B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Berlin, **2001**.
- [174] T. Stafforst, D. Hilvert, *Chem. Commun.* **2009**, 287–288.
- [175] J. Kohl-Landgraf, M. Braun, C. Özçoban, D. P. N. Gonçalves, A. Heckel, J. Wachtveitl, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14070–14077.
- [176] M. Hammarson, J. R. Nilsson, S. Li, T. Beke-Somfai, J. Andréasson, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 13561–13571.
- [177] C. Özçoban, T. Halbritter, S. Steinwand, L. Herzig, J. Kohl-Landgraf, N. Askari, F. Groher, B. Fürtig, C. Richter, H. Schwalbe, B. Suess, J. Wachtveitl, A. Heckel, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1517–1520.
- [178] Y. Futami, M. L. S. Chin, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 460–468.
- [179] G. Cottone, R. Noto, G. L. Manna, S. L. Fornili, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 51–59.
- [180] Y. Sheng, J. Leszczynski, A. A. Garcia, R. Rosario, D. Gust, J. Springer, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16233–16243.
- [181] G. Cottone, R. Noto, G. L. Manna, *Molecules* **2008**, *13*, 1246–1252.
- [182] M. Sanchez-Lozano, C. M. Estévez, J. Hermida-Ramón, L. Serrano-Andres, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9128–9138.
- [183] R. Kobayashi, R. D. Amos, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 1574–1579.
- [184] N. P. Ernsting, B. Dick, T. Arthen-Engeland, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1483–1488.
- [185] N. Ernsting, T. Arthenengeland, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5502–5509.
- [186] A. K. Chibisov, H. Görner, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4305–4312.
- [187] H. Görner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 416–423.
- [188] J. Hopley, U. Pfeifer-Fukumura, M. Bletz, T. Asahi, H. Masuhara, H. Fukumura, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2265–2270.
- [189] A. Holm, M. Rini, E. T. J. Nibbering, H. Fidder, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *376*, 214–219.
- [190] A. Holm, O. F. Mohammed, M. Rini, E. Mukhtar, E. T. J. Nibbering, H. Fidder, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8962–8968.
- [191] C. J. Wohl, D. Kuciauskas, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22186–22191.
- [192] E. Åkesson, H. Bergström, V. Sundström, T. Gillbro, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 385–393.
- [193] Q. Xu, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10187–10195.
- [194] P. Nuernberger, G. Vogt, G. Gerber, R. Improta, F. Santoro, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 044512.
- [195] G. Vogt, P. Nuernberger, G. Gerber, R. Improta, F. Santoro, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 044513.
- [196] B. Dietzek, T. Pascher, A. Yartsev, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6034–6041.
- [197] B. Dietzek, A. Yartsev, A. N. Tarnovsky, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4520–4526.
- [198] A. Weigel, M. Pfaffe, M. Sajadi, R. Mahrwald, R. Improta, V. Barone, D. Polli, G. Cerullo, N. P. Ernsting, F. Santoro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13350–13364.
- [199] I. H. M. van Stokkum, D. S. Larsen, R. van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **2004**, *1657*, 82–104.
- [200] R. Williams, *Appl. Spectrosc. Rev.* **1989**, *25*, 63–79.
- [201] V. Cervetto, J. Helbing, J. Bredenbeck, P. Hamm, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5935–5942.
- [202] A. Nemeth, F. Milota, J. Sperling, D. Abramavicius, S. Mukamel, H. F. Kauffmann, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469*, 130–134.
- [203] F. Milota, J. Sperling, A. Nemeth, H. Kauffmann, *Chem. Phys.* **2009**, *357*, 45–53.
- [204] M. Cho, H. M. Vaswani, T. Brixner, J. Stenger, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10542–10556.
- [205] A. V. Pislakov, T. Mancal, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 234505.
- [206] P. Kjellberg, B. Brüggemann, T. Pullerits, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 024303.
- [207] F. Milota, J. Sperling, A. Nemeth, T. Mancal, H. F. Kauffmann, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1364–1374.
- [208] S. Yang, H. Tian, H. Xiao, X. Shang, X. Gong, S. Yao, K. Chen, *Dyes Pigm.* **2001**, *49*, 93–101.
- [209] C. J. Bardeen, Q. Wang, C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3410–3413.
- [210] G. Cerullo, C. J. Bardeen, Q. Wang, C. V. Shank, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 362–368.
- [211] C. J. Bardeen, J. Che, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, V. A. Apkarian, C. C. Martens, R. Zadoyan, B. Kohler, M. Messina, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 8486–8503.
- [212] C. J. Bardeen, Q. Wang, C. V. Shank, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2759–2766.
- [213] C. Bardeen, V. Yakovlev, J. Squier, K. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13023–13027.
- [214] K. Misawa, T. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7546.
- [215] T. Chen, A. Vierheilg, P. Waltner, M. Heid, W. Kiefer, A. Materny, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *326*, 375–382.
- [216] T. Hellerer, A. M. K. Enejder, A. Zumbusch, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 25–27.
- [217] K. P. Knutsen, J. C. Johnson, A. E. Miller, P. B. Petersen, R. J. Saykally, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 436–441.
- [218] S. Malkmus, R. Dürr, C. Sobotta, H. Pulvermacher, W. Zinth, M. Braun, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10488–10492.
- [219] G. Vogt, P. Nuernberger, R. Selle, F. Dimler, T. Brixner, G. Gerber, *Phys. Rev. A* **2006**, *74*, 033413.
- [220] M. P. A. Branderhorst, P. Londero, P. Wasylczyk, C. Brif, R. L. Kosut, H. Rabitz, I. A. Walmsley, *Science* **2008**, *320*, 638–643.
- [221] S. Ruhman, R. Kosloff, *J. Opt. Soc. Am. B* **1990**, *7*, 1748–1751.
- [222] D. Wolpert, M. Schade, F. Langhojer, G. Gerber, T. Brixner, *J. Phys. B* **2008**, *41*, 074025.
- [223] P. Nuernberger, *Opt. Commun.* **2009**, *282*, 227–235.
- [224] S. Ruetzel, C. Stolzenberger, S. Fechner, F. Dimler, T. Brixner, D. J. Tannor, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 164510.
- [225] A. Konar, V. V. Lozovoy, M. Dantus, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2458–2464.
- [226] A. Konar, V. V. Lozovoy, M. Dantus, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 924–928.
- [227] T. Zhang, C. Borca, X. Li, S. Cundiff, *Opt. Express* **2005**, *13*, 7432–7441.
- [228] A. D. Bristow, D. Karaiskaj, X. Dai, T. Zhang, C. Carlsson, K. R. Hagen, R. Jimenez, S. T. Cundiff, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 073108.
- [229] R. Augulis, D. Zigmantas, *Opt. Express* **2011**, *19*, 13126–13133.
- [230] F. Milota, C. N. Lincoln, J. Hauer, *Opt. Express* **2013**, *21*, 15904.
- [231] Y. Zhang, K. Meyer, C. Ott, T. Pfeifer, *Opt. Lett.* **2013**, *38*, 356.
- [232] I. A. Heisler, R. Moca, F. V. A. Camargo, S. R. Meech, *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, *85*, 063103.

- [233] H. Zheng, J. R. Caram, P. D. Dahlberg, B. S. Rolczynski, S. Viswanathan, D. S. Dolzhnikov, A. Khadivi, D. V. Talapin, G. S. Engel, *Appl. Opt.* **2014**, 53, 1909.
- [234] B. Spokoyny, E. Harel, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 2808–2814.
- [235] B. Spokoyny, C. J. Koh, E. Harel, *Opt. Lett.* **2015**, 40, 1014–1017.
- [236] A. A. Haddad, A. Chauvet, J. Ojeda, C. Arrell, F. van Mourik, G. Auböck, M. Chergui, *Opt. Lett.* **2015**, 40, 312.
- [237] R. D. Mehlenbacher, T. J. McDonough, M. Grechko, M. Wu, M. S. Arnold, M. T. Zanni, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6732.
- [238] B. A. West, P. G. Giokas, B. P. Molesky, A. D. Ross, A. M. Moran, *Opt. Express* **2013**, 21, 2118–2125.
- [239] G. Auböck, C. Consani, R. Monni, A. Cannizzo, F. van Mourik, M. Chergui, *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, 83, 093105.
- [240] F. Kanal, S. Keiber, R. Eck, T. Brixner, *Opt. Express* **2014**, 22, 16965–16975.
- [241] E. Harel, A. F. Fidler, G. S. Engel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 16444–16447.
- [242] E. Harel, A. F. Fidler, G. S. Engel, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 3787–3796.

Eingegangen am 31. März 2015

Online veröffentlicht am 26. August 2015