

Spektroskopische Charakterisierung von Halbleiter-Quantenpunkten und deren Hybridsystemen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich 14
Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Sina Hasenstab (geb. Roth)
geboren in Erlenbach am Main

Frankfurt am Main 2022
(D30)

Vom Fachbereich 14 Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Goethe-Universität Frankfurt am Main
als Dissertation angenommen.

Dekan:
Prof. Dr. Clemens Glaubitz

1. Gutachter:
Prof. Dr. Josef Wachtveitl

2. Gutachter:
Prof. Dr. Alexander Heckel

Datum der Disputation: _____

Veröffentlichungen

Manuskripte innerhalb dieser Arbeit

- I. Trinh, P. T., Hasenstab, S., Braun, M. and Wachtveitl, J. (2022)
Ultrafast separation of multiexcitons within core/shell quantum dot hybrid systems,
Nanoscale, 14, 3561-3567
- II. Roth, S., Trinh, P. T. and Wachtveitl, J. (2021)
Two-Photon Absorption Enhancement for Organic Acceptor Molecules with QD Antennas,
Nanoscale, 13, 9808-9815
- III. Dworak, L., Bottin, A., Roth, S., Trinh, P. T., Müllen, K., Basché, T. and Wachtveitl, J. (2021)
Photodynamics at the CdSe Quantum Dot - Perylene Diimide Interface: Unravelling Excitation Energy and Electron Transfer Pathways,
J. Phys. Chem. C, 125, 3277-3284
- IV. Becker, Y., Roth, S., Scheurer, M., Jakob, A., Gacek, D., Dreuw, A., Wachtveitl, J. and Heckel, A. (2021)
Selective Modification for Red-Shifted Excitability - a Small Change in Structure, a Huge Change in the Photochemistry,
Chem. Eur. J., 27, 2212-2218

Manuskripte außerhalb dieser Arbeit

- V. Dworak, L., Roth, S., Scheffer, M. P., Frangakis, A. S. and Wachtveitl, J. (2018)
Thin CdSe shell boosts the electron transfer from CdTe quantum dots to methylene blue,
Nanoscale, 10, 2162-2169
- VI. Dworak, L., Roth, S. and Wachtveitl, J. (2017)
Charge Transfer-Induced State Filling in CdSe Quantum Dot-Alizarin Complexes,
J. Phys. Chem. C, 121 (5), 2613-2619

Konferenzbeiträge

- I. Trinh, P. T., Hasenstab, S., Braun, M. and Wachtveitl, J. (2021)
Poster: *Multiexciton Separation in CdSe/CdTe Quantum Dot Hybrid Systems*
PhotoIUPAC 2022, Amsterdam, Netherlands
- II. Roth, S., Trinh, P. T. and Wachtveitl, J. (2020)
Poster: *Quantum Dot Based Two-Photon Antenna Systems – Ultrafast Studies on Energy Transfer Processes in Quantum Dot Hybrid Systems*
Quantum Dot Conference2020, München, Germany
- III. Trinh, P. T., Roth, S. and Wachtveitl, J. (2020)
Poster: *Morphology Based Investigations of Core/Shell Quantum Dots – Ultrafast Studies on Electron Transfer Processes in Quantum Dot Hybrid Systems*
Quantum Dot Conference2020, München, Germany
- IV. Dworak, L., Roth, S. and Wachtveitl, J. (2019)
Poster: *Electron Wave Functions in Heteronanostructures Control the Electron Transfer Dynamics*
in *Ultrafast Phenomena XXI*, 205 (G. Cerullo, J. Ogilvie, F. Kärtner, M. Khalil and R. Li eds.), 05009
Ultrafast Phenomena XXI, Hamburg, Germany
- V. Roth, S., Dworak, L. and Wachtveitl, J. (2019)
Präsentation: *Boosting Electron Transfer in CdTe Quantum Dot Based Hybrid Systems*
IPTC Seminar, Hirschegg, Austria

Inhaltsverzeichnis

1	
Einleitung	1
2	
Photosensitive Materialien	3
2.1 Quantenpunkte	4
2.2 Photolabile Schutzgruppen	11
2.3 Photoschalter	14
2.4 Energietransfer	17
3	
Optische Spektroskopie	23
3.1 Statische Absorption und Emission	24
3.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie	27
3.3 Zwei-Photonen Spektroskopie	37
4	
Synthese der Quantenpunkte	45
4.1 Materialien	47
4.2 Kernsynthese	47
4.3 Synthese der Kern/Schale Nanopartikel	52
5	
Quantenpunkte als Zwei-Photonen Antennen	55
5.1 ZnSe-basierte Quantenpunkte	56
5.2 CdS-basierte Quantenpunkte	64
5.3 Vorstellung der photolabilen Schutzgruppe Az-NDBF	76
5.4 Charakterisierung des Hybridsystems	83
5.5 Zusammenfassung	89
6	
Quantenpunkte als Energieüberträger	93
6.1 Vorgegangene Studien zur Dyade	94
6.2 Erweiterung der Charakterisierung der Dyade	98

6.3 CdSe/ZnS Quantenpunkte als Chromophor	101
6.4 Photophysik des Hybridsystems.....	102
6.5 Zusammenfassung	111
7	
Quantenpunkte als Energie- und Elektronenüberträger	113
7.1 CdSe Quantenpunkte und PDI.....	114
7.2 Transferprozesse im Hybridsystem	115
7.3 Zusammenfassung	122
8	
Spektroskopische Untersuchungen Photolabiler Schutzgruppen	125
8.1 NVOC-Schutzgruppe	125
8.2 NDBF-Basierte Schutzgruppen.....	128
9	
Fazit.....	147
Literaturverzeichnis	151
Abbildungsverzeichnis.....	161
Tabellenverzeichnis	175
Abkürzungsverzeichnis.....	175
Appendix.....	178
Danksagung	185
Eidesstattliche Erklärung	186
Lebenslauf	187

Einleitung

Der Begriff Nanopartikel leitet sich aus dem Griechischen „*nanos*“ für „Zwerg“ oder „zwerghaft“ ab und wird verwendet, um Partikel zu beschreiben, die nur wenige Nanometer groß sind und sich aus einer geringen Anzahl an Atomen oder Molekülen zusammensetzen. Diese Partikel spielen in vielen Bereichen des Lebens – trotz ihres „zwerghaften“ Volumens – eine zentrale Rolle. Das Forschungsgebiet ist enorm breit aufgestellt und lässt sich in verschiedenste Bereiche wie Nanoelektronik, Nanobiotechnologie und allgemein Nanotechnik einteilen. Nanopartikel werden zum Beispiel in der Medizin für den Transport einiger Wirkstoffe eingesetzt^[1-4] oder auch im Bereich der Leistungsverbesserung einiger Technologien, wie Displays, Speichermedien oder Laser und Dioden.^[5-9] Weiter rückten Nanopartikel auch im Forschungsbereich der Energieumwandlung, wo gerade in Zeiten der Klimakrise intensive Forschungsarbeit geleistet wird, in den Mittelpunkt vieler Studien. Hierbei kristallisierten sich einige Nanomaterialien als Hoffnungsträger für eine besonders effiziente Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie heraus.^[10-15] Zu diesen gehören aufgrund ihrer besonderen optischen und elektronischen Eigenschaften Halbleiter-Nanokristalle. Besitzen diese eine nahezu sphärische Morphologie handelt es sich um Quantenpunkte. Die Eigenschaften, die diese Nanopartikel so interessant für deren Verwendung in der Solarenergiekonversion machen, resultieren aus der dreidimensionalen räumlichen Beschränkung. Diese bedingt das Auftreten von quantenphysikalischen Effekten, sodass die physikalischen Charakteristika der Quantenpunkte nicht mehr nur von deren Materialzusammensetzung, sondern zusätzlich von deren Größe abhängen. So ist es durch gezielte Synthese der Quantenpunkte möglich den gesamten Spektralbereich des Sonnenlichts absorbieren und nutzen zu können. Außerdem besitzen Quantenpunkte die Möglichkeit zur Ladungsträgervielfachung, wodurch die Effizienz von Solarzellen gesteigert werden könnte. Ein kritischer Punkt in der Entwicklung solcher Quantenpunkt-basierter Anlagen ist der Ladungstransfer vom Nanokristall zur Elektrode. Oftmals läuft dieser nicht schnell genug ab oder es gibt effizientere Rekombinationsmechanismen. Aus diesem Grund ist es von Bedeutung den Ladungstransfer von Quantenpunkten auf Akzeptorverbindungen zu untersuchen, zu charakterisieren und schließlich zu verstehen.

Durch die einzigartige Regulierbarkeit der optischen und elektronischen Eigenschaften von Quantenpunkten anhand gezielter Synthesen eröffnen sich weitere zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten dieser Nanomaterialklasse. Je-

doch ist auch in anderen Bereichen das Verständnis von Quantenpunkt-basierenden Ladungs- und Energietransferreaktionen von enormer Wichtigkeit. Nur so können effiziente und optimierte Systeme entwickelt werden.

Aus diesem Grund liegt das Hauptaugenmerk dieser Thesis in der Synthese anwendungsangepasster Quantenpunkte und deren Charakterisierung als Teil von sogenannten Hybridsystemen. Diese bestehen aus einer anorganischen Komponente, also einem Halbleiter-Quantenpunkt, und aus einer organischen. Hierbei wurden Vertreter aus drei Gruppen von lichtaktivierbaren organischen Verbindungen eingesetzt. Es konnten Systeme aus Quantenpunkten und Fluoreszenzfarbstoffen, Photoschaltern und photolabiler Schutzgruppen dargestellt werden. In den Hybridsystemen wurden die gute Stabilität, die breite Absorption, die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten sowie die Fähigkeit zur Zwei-Photonen Absorption von Quantenpunkten ausgenutzt, um die photoaktivierbaren Eigenschaften des jeweiligen organischen Systems zu erweitern. Zur statischen und zeitaufgelösten Charakterisierung wurden verschiedene Methoden der optischen Spektroskopie angewendet. Die Ergebnisse der Charakterisierung der Hybridsysteme sind in vier Abschnitte eingeteilt, wobei in jedem Abschnitt ein neues System diskutiert wird. Es wird die Studie des Energietransfers von Kern/Schale Quantenpunkten auf einen Fluoreszenzfarbstoff und auf eine NDBF-basierte photolabile Schutzgruppe nach Ein- und Zwei-Photonen Anregung vorgestellt. So konnte gezeigt werden, dass sich Quantenpunkte als Antennen für gekoppelte organische Verbindungen eignen. Weiter wurde eine Dyade, bestehend aus einem BODIPY-Derivat und einem DTE-Photoschalter an Kern/Schale Quantenpunkte gekoppelt und der Energietransfer auf die Dyade untersucht. Das vorgestellte System verfügt über einen breiten spektralen Anregungsbereich und eine ein- und ausschaltbare Fluoreszenz. Im Hybridsystem aus CdSe Quantenpunkten und PDI konnte der Einfluss einer passivierenden Schale sowie der Akzeptorkonzentration auf Energie- und Elektronentransferreaktionen beobachtet werden. Im letzten Abschnitt der Thesis werden photolabile Schutzgruppen charakterisiert.

Photosensitive Materialien

Die vorliegende Arbeit basiert auf der spektroskopischen Untersuchung verschiedener photosensitiver Materialien. Das Feld dieser besonderen Materialien ist breit aufgestellt und beinhaltet alle Verbindungen, welche mit Licht wechselwirken. Sie spielen in nahezu allen Bereichen des alltäglichen Lebens eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund sind sie die Grundlage zahlreicher Forschungsarbeiten und intensiven Studien in den verschiedensten Forschungsgebieten. Es handelt sich bei photosensitiven Materialien nicht nur um synthetisch hergestellte Substanzen, vielmehr dient – wie so oft – die Natur als Vorlage für viele wichtige Verbindungen dieser Materialklasse.

Die Gruppe der Photorezeptoren sind unter anderem bedeutsame, natürlich vorkommende, photosensitive Proteine. Sie kommen sowohl in Pflanzen, Pilzen und einigen Bakterien als auch in Tieren und Menschen vor. Diese Verbindungen initiieren nach Absorption von Licht verschiedenste Reaktionen und fungieren somit Sensoren für Lichtquantität und -qualität. Photorezeptoren setzen sich in der Regel aus einem Protein und einem oftmals kovalent gebundenen Chromophor zusammen. Im menschlichen Auge zum Beispiel bedingen sie das Sehen. In der menschlichen Retina wird zwischen folgenden Photorezeptoren unterschieden: Stäbchen, Zapfen und photosensitiven Ganglienzellen. Das spezifische Chromophor für das skotopische Sehen, also die Wahrnehmung von Hell und Dunkel, ist das Retinal, welches Bestandteil des Rhodopsins ist. Durch Absorption von Licht kommt es zu der Isomerisierung von 11- *cis*-Retinal zu all-*trans*-Retinal und diese Konformationsänderung führt zu einer Reihe rascher Veränderungen des Proteins und infolgedessen zu einer zellulären Antwort. Die Wahrnehmung von unterschiedlichen Farben, das photopische Sehen, resultiert aus der photosensitiven Eigenschaft der Derivate des Iodopsins, bestehend aus Photopsin Proteinen und den Chromophoren Retinal oder Retinol. Im Pflanzenreich spielen Photorezeptoren eine Rolle beim Wachstum und der Entwicklung der Pflanze.^[16] Die Photorezeptoren werden hier in sechs verschiedene Klassen eingeordnet: LOV-Sensoren (engl. *light-oxygen-voltage*), Xanthopsine, Phytochrome, BLUF-Sensoren (engl. *blue-light utilizing flavin adenine dinucleotide*), Cryptochrome und Rhodopsine.^[17] Neben den Photorezeptoren sind auch die Lichtsammelkomplexe (LHC, engl. *light-harvesting complexes*) von enormer Signifikanz für Pflanzen, da sie für die hohe Effizienz der Photosynthese sorgen.^[18,19] LHCs gehören zu den häufigsten Proteinen der Welt und gelten als Vorbild für synthetische Antennensysteme.^[20] Durch die Anordnung als Antennen um ein Reaktionszentrum kann die von LHC absorbierte

Energie über Energietransferprozesse sehr effizient auf diese Zentren weitergeleitet werden.^[18,21] Als Chromophore dienen hierbei Chlorophylle und Carotinoide.^[19] Diese Energietransferprozesse auf das Reaktionszentrum starten den Prozess der Photosynthese mit der Entstehung von ATP.

Wie bereits erwähnt können solche, in der Natur vorkommende, Photorezeptoren und Lichtsammelkomplexe als Inspiration für neue Systeme dienen. Die in dieser Arbeit beschriebenen Hybridsysteme nutzen die Erkenntnisse, die aus den Studien der natürlichen Komplexe bekannt sind. Es wurden zum einen Quantenpunkte synthetisiert und deren photophysikalische Eigenschaften charakterisiert als auch deren elektronische Wechselwirkungen mit unterschiedlichen Akzeptormolekülen studiert. Als Akzeptormolekül wurden Farbstoffe, photolabile Schutzgruppen und Photoschalter eingesetzt. Innerhalb dieser Hybridsysteme konnten verschiedene photoinduzierte Transferprozesse beobachtet werden. Zur Einführung in die spektroskopische Charakterisierung und zum besseren Verständnis dieser Systeme, werden die Merkmale und Grundlagen der verwendeten Einzelkomponenten im Folgenden kurz beschrieben.

2.1 Quantenpunkte

Halbleiter-Nanokristalle, welche über eine nahezu sphärische Morphologie verfügen, werden als Quantenpunkte bezeichnet. Dieser Begriff wurde aufgrund ihrer geringen dreidimensionalen Ausdehnung 1988 von Reed *et al.* eingeführt.^[22] Durch ihren geringen Durchmesser von nur 1-100 nm wird häufig auch von null-dimensionalen Strukturen gesprochen. Quantenpunkte können aufgrund ihrer Zusammensetzung in vier Gruppen eingeteilt werden: III-V Halbleiter-, II-V Halbleiter-, Silizium- und Carbon-Quantenpunkte. Bei allen diesen Quantenpunkten führt das eingeschränkte Volumen zum Auftreten von quantenphysikalischen Effekten, welche die einzigartigen elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Materialgruppe bedingen.

Im Allgemeinen lassen sich die Energieniveaus von Leitern, Halbleitern und Isolatoren anhand des Bänder-Modells beschreiben. Diese quantenmechanische Beschreibung bedient sich zweier Energiebänder, die sich aus der Linearkombination der bindenden und antibindenden Atomorbitale ergeben. Je höher die Anzahl der aneinandergereihten Atome desto mehr erlaubte Energiezustände entstehen durch Superposition der Orbitale. Liegen diese Energiezustände durch eine sehr hohe Anzahl an Atomen – wie es zum Beispiel in einem Kristall der Fall ist – energetisch dicht beieinander, so wird näherungsweise von einem Kontinuum gesprochen. Dieses Kontinuum von erlaubten Energiezuständen lässt sich als Energieband beschreiben. Das höchste besetzte Energieband wird als Valenzband (VB, engl. *valence band*) und das niedrigste unbesetzte als Leitungsband (CB, engl. *conduction band*) bezeichnet, wobei das CB energetisch höher liegt als das VB. Die energetische Differenz, die die beiden Bänder

voneinander trennt, wird als die Bandlücke bezeichnet. Innerhalb dieser Bandlücke befinden sich keine erlaubten Energiezustände. Ob es sich bei einem Material um einen Leiter, Halbleiter oder Isolator handelt, kann anhand der Größe dieser Bandlücke ermittelt werden. Bei Halbleitern liegt die Größe zwischen $\sim 0,1 - \sim 3$ eV. Elektronen können in Halbleiter-Quantenpunkten demnach durch gezielte Anregung die Bandlücke überwinden und aus dem VB in das CB angeregt werden. Hierbei resultiert die energetisch niedrigste Absorptionsbande aus der Größe der Bandlücke. Durch die elektronische Anregung wird nicht nur ein Elektron in höhere Energieniveaus angehoben, sondern es entsteht ein Loch im VB. Das entstandene Elektron-Loch-Paar wird als Exziton bezeichnet. Die Ladungsträger können sich innerhalb eines Volumenhalbleiters frei im Kristallgitter bewegen, wobei der maximale Abstand zwischen Elektron und Loch durch den Bohr-Exziton-Radius festgelegt ist. Der Quantenpunktdurchmesser unterschreitet jedoch die Größe dieses maximalen Abstands, wodurch das Quantenpunktvolumen die Wellenfunktionen von Elektron und Loch einschränkt.^[23] Dies lässt sich quantenmechanisch über das Modell des Teilchens im Kasten beschreiben.^[24] Hier wird angenommen, dass sich ein Teilchen mit der Energie E in einem definierten Raum frei bewegt. Hierbei wird die Energie des Teilchens im Kasten mit der Gleichung (1) beschrieben.

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (1)$$

Um die Energie innerhalb dieses Modells zu ermitteln, werden die Hauptquantenzahl n und die Masse des Teilchens m in die Gleichung eingesetzt. Weiter muss die Länge des Kastens L festgelegt werden. In einem Quantenpunkt wird durch die kleine Partikelgröße die Länge des Kastens verringert. Dies führt zur Aufspaltung des Energiekontinuums, also der Bänder, in diskrete Energiezustände (engl. *quantum confinement*).^[22] Durch diese diskreten Niveaus, die neben den kontinuierlichen Bereichen existieren, ergibt sich für Quantenpunkte ein Energiediagramm, welches sich zwischen dem eines Moleküls und Volumenhalbleiters befindet (Abbildung 1)^[23,25,26]. Ein Quantenpunkt kann dadurch energetisch als Intermediat zwischen einem einzelnen Molekül und einem Volumenhalbleiter beschrieben werden.

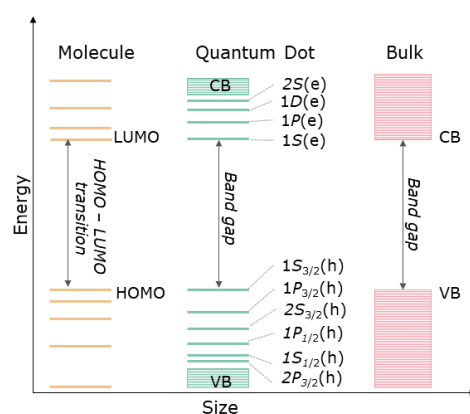


Abbildung 1 Schematische Darstellung der Energiediagramme eines Moleküls (gelb), Quantenpunkts (grün) und Volumenhalbleiters (rot).^[23,25]

Eine besonders interessante Eigenschaft von Quantenpunkten, welche sich daraus ergibt, ist die größenabhängige Änderung der Bandlücke. Diese Abhängigkeit wird unter dem Begriff des Größenquantisierungseffekts zusammengefasst und spiegelt sich in den optischen Eigenschaften von Quantenpunkten wider. So lassen sich die optischen Eigenschaften eines Quantenpunkts, im Gegensatz zum Volumenhalbleiter, mit dessen Größe steuern. Beispielsweise besitzt ein CdS Volumenhalbleiter laut Literatur eine Bandlücke im Bereich von 2,42 eV^[27], was der Absorption von Licht bei ~515 nm entspricht. Die Bandlücke eines CdS Quantenpunkts kann jedoch je nach Größe variieren, was in der vorliegenden Arbeit zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorption des niedrigsten exzitonischen Übergangs bis auf ~3.3 eV (~370 nm) führt. Diese Verschiebung wird in Abbildung 2 deutlich.

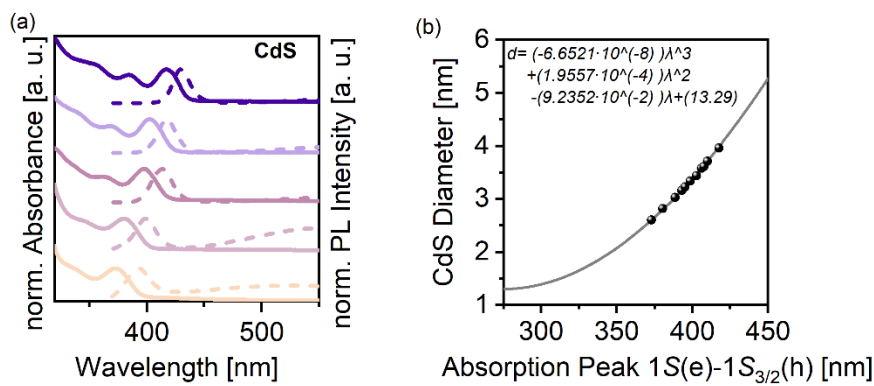


Abbildung 2 (a) Normierte statische Absorptions- und Emissionsspektren von CdS Quantenpunkten unterschiedlicher Größe. (b) Zusammenhang der Absorption des niedrigsten exzitonischen Übergangs und der CdS Größe^[28] sowie Partikelgrößen, die in dieser Arbeit hergestellt wurden (Punkte).

Der Zusammenhang zwischen der Lage des niedrigsten exzitonischen Übergangs λ und des Quantenpunktdurchmessers d wurde von Yu *et al.* beschrieben.^[28] Es wurden für CdSe, CdTe und CdS Quantenpunkte empirische Formeln aufgestellt, über welche der Partikeldurchmesser ermittelt werden kann. Für CdS wurde folgender empirischer Zusammenhang beobachtet:^[28]

$$d_{CdS} = (-6,6521 \cdot 10^{-8})\lambda^3 + (1,9557 \cdot 10^{-4})\lambda^2 - (9,2352 \cdot 10^{-2})\lambda + (13,29) \quad (2)$$

Durch diese Studien konnte nicht nur der Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und niedrigstem exzitonischen Übergang beschrieben werden, sondern es wurde weiter eine Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ε vom Quantenpunktdurchmesser d festgestellt. Diese Abhängigkeit lässt sich für CdS ebenfalls über eine Gleichung beschreiben.^[28]

$$\varepsilon = 21536 \cdot d^{2.3} \quad (3)$$

Im Absorptionsspektrum der Quantenpunkte sind neben der Bande des niedrigsten exzitonischen Übergangs auch weitere Absorptionsbanden, welche miteinander überlappen, zu erkennen (Abbildung 3). Diese lassen sich weiteren Übergängen zuordnen.^[29] Näherungsweise können diese Übergänge mittels mehrerer Gaussfunktionen dargestellt werden. Hierbei setzt sich das Spektrum aus der Summe der einzelnen Gaussfunktionen zusammen. Im Allgemeinen führt dies zu einer starken Absorption der Quantenpunkte im UV-Bereich.

Nach Anregung findet bevorzugt die strahlende Relaxation in den Grundzustand statt. Aus diesem Grund gelten Quantenpunkte auch als Alternative für organische Fluoreszenzfarbstoffe. In Abbildung 2a sind einige Emissionsspektren im Vergleich zu den zugehörigen Absorptionsspektren dargestellt. Neben der geringen Stokes Verschiebung von nur wenigen Nanometern, ist weiter die geringe Breite der Emissionsbande, welche die diskrete Natur der Energieniveaus widerspiegelt, zu beobachten. Diese ist ebenfalls charakteristisch für Quantenpunkte. Die strahlende Rekombination steht jedoch in Konkurrenz zu nicht-strahlenden Rekombinationsprozessen.^[30]

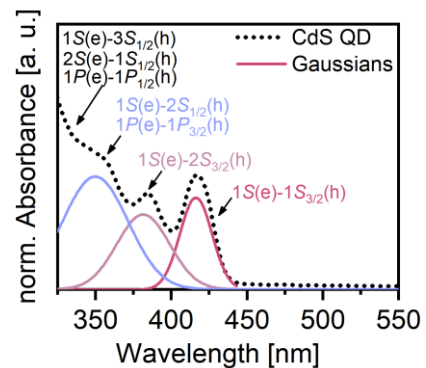


Abbildung 3 Absorptionsspektrum von CdS in Toluol und mehrere Gaussfunktionen, die die Überlagerung der Übergänge näherungsweise darstellen. Die Zuordnung der Übergänge wurden Sewall et al.^[29] und Klimov^[23] entnommen.

Ein Konkurrenzprozess, der zur Abnahme der Fluoreszenzintensität beiträgt, ist der Übergang der Ladungsträger in Oberflächenzustände. Da Quantenpunkte eine, im Vergleich zum Partikelvolumen, große Oberfläche besitzen, haben Oberflächeneffekte einen starken Einfluss auf die Partikeleigenschaften. So bedingen nicht passivierte Oberflächen unter anderem Veränderungen der optischen Eigenschaften. Ungesättigte chemische Bindungen, welche vermehrt durch die sphärische Morphologie von Quantenpunkten an der Oberfläche der Kristalle zustande kommen, tragen zur Entstehung von Energiezuständen bei, welche innerhalb der Bandlücke liegen (Abbildung 4).^[31] Diese Oberflächenzustände agieren als Fallen für Elektronen und Löcher, weshalb sie als oberflächenassoziierte Fallenzustände bezeichnet werden. Aus diesen Fallenzuständen ist sowohl eine nicht-strahlende, als auch eine strahlende Rekombination der Ladungsträger möglich. Diese Emission, auch als *trap state* Emission bezeichnet, ist deutlich breiter und stark bathochrom verschoben zur eigentlichen Fluoreszenz. Kommt es an der Oberfläche der Quantenpunkte zu Kristalldefekten, so werden ebenfalls Energiezustände gebildet die als Fallenzustände wirken.^[32]

Oftmals liegen diese Zustände energetisch noch niedriger als die zuvor beschrieben. Aus diesen Zuständen findet der strahlungslose Zerfall bevorzugt statt.^[32] Um der Entstehung von oberflächenassoziierten Fallenzuständen entgegenzuwirken, können organische Liganden oder auch anorganische Materialien genutzt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Oberfläche einiger Quantenpunkte durch das Aufwachsen einer Schale passiviert.

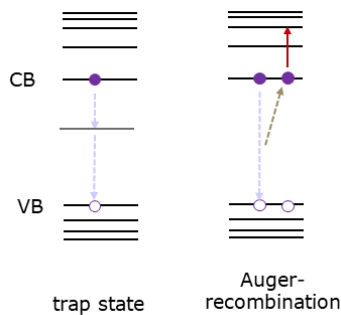


Abbildung 4 Schematische Darstellung der nicht-strahlenden Rekombinationsprozesse über (a) Fallenzustände und (b) Auger-Rekombination. Diese Prozesse verringern die Fluoreszenzquantenausbeute der Quantenpunkte.

Ein weiterer Konkurrenzprozess zur strahlenden Rekombination, der vor allem bei hohen Anregungspulsintensitäten auftritt, ist die Auger-Rekombination.^[33] Sie basiert auf der Übertragung der Energie, welche durch die Rekombination eines Elektrons und eines Lochs frei wird. Diese Energie wird auf einen weiteren Ladungsträger transferiert, was die Anregung dessen in höhere Zustände bewirkt (Abbildung 4).^[23] Diese höheren Zustände können innerhalb, aber auch außerhalb des Quantenpunkt-Kristallgitters liegen (Auger-Ionisierung).^[34] Diese Art der strahlungslosen Rekombination tritt in zahlreichen Halbleitern nach Mehrfachanregung auf, wird aber in Quantenpunkten durch die räumliche Einschränkung der Ladungsträger mit erhöhter Wahrscheinlichkeit beobachtet.

^[34] In Volumenhalbleitern hängt die Rate der Auger-Rekombination quadratisch von der Anzahl der generierten Elektron-Loch-Paare ab.^[33] Dieser Zusammenhang konnte für Quantenpunkte im Bereich der Anregung des niedrigsten exzitonen Übergangs nicht bestätigt werden. Der Effizienz der Auger-Rekombination wirkt die diskrete Natur der Energiezustände entgegen. Ein Ladungsträger kann nur für einen bestimmten Übergang resonante Energien aufnehmen, weshalb die Auger-Rekombination nur schnell und bevorzugt abläuft, sobald eine „Energieanpassung“ für diese Übergänge stattfindet. Es erfolgt aus diesem Grund die Freisetzung von Phononen. Es wurden von Klimov *et al.* auch Auger-Prozesse beobachtet, welche den Übergang in Fallenzustände ermöglichen.^[35] In zeitaufgelösten transienten Absorptionsdaten ist die Auger-Rekombination bei hohen Pulsintensitäten zu beobachten. Sie führt zum schnelleren Zerfall des GSB. Falls der nicht-strahlende Auger-Rekombinationskanal unterdrückt werden soll, kann dieser durch bestimmte Syntheserouten verlangsamt werden. Auch hier können spezielle Kern/Schale Partikel eingesetzt werden.^[36-38]

Kern/Schale Partikel entstehen, sobald die Oberfläche eines Quantenpunkts (Kern) mit weiteren Halbleitermaterialien (Schale) passiviert wird.

Durch das Aufwachsen einer (oder mehrerer Schalen) kann die Anzahl der Fallenzustände und deren Einfluss auf die optischen Eigenschaften verringert werden. Das Schalenwachstum bringt noch weitere Vorteile mit sich. Es wird zum einen eine höhere Stabilität der Partikel gegenüber chemischer und photooxidativer Prozesse erreicht. Zum anderen können die Absorptions- und Emissionseigenschaften weiter variiert werden, womit ein größerer spektraler Bereich zugänglich wird. Durch die Kombination verschiedener Halbleitermaterialien werden Nanoheterostrukturen erhalten, deren Zusammensetzung aber auch zu weiteren Fallenzuständen beitragen kann, sobald Kristallstrukturen und die jeweiligen Gitterparameter der Materialien zu Gitterfehlpassungen, Gitter- und Grenzflächenspannungen führen.^[39] Aufgrund dessen sollte das System optimal auf die spätere Anwendung abgestimmt werden.

Es können durch eine geeignete Auswahl des Schalenmaterials neben den optischen auch die elektronischen Eigenschaften auf die gewünschte Anwendung angepasst werden. Hierbei spielen verschiedene Faktoren eine Rolle. Besonderen Einfluss haben die Bandlücken von Kern- und Schalenmaterial. Anhand der Lage von CB und VB und der Größe der Bandlücke lassen sich Kern/Schale Partikel verschiedenen Kategorien zuordnen.^[40] Es wird unterschieden zwischen Typ-I, Typ-I reverse, Quasi Typ-II und Typ-II (Abbildung 5).^[14,32]

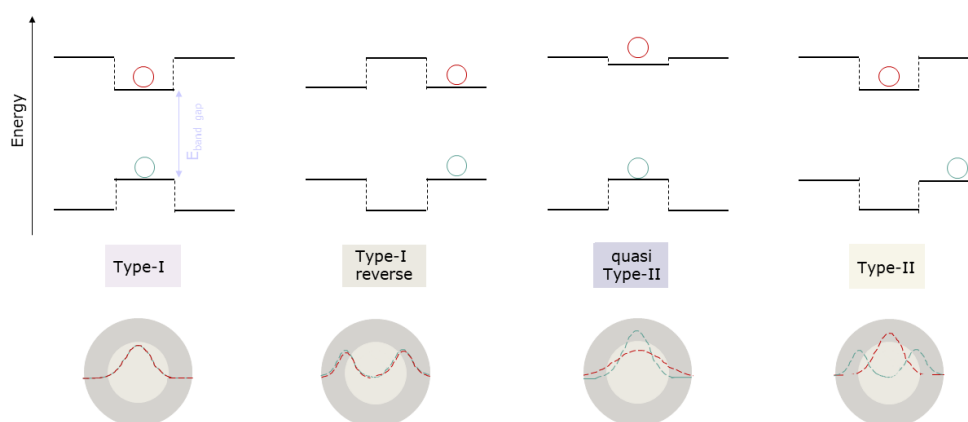


Abbildung 5 Schematische Darstellung der Lage der Bänder und der Ladungsträger in den Kern/Schale Kategorien Typ-I, Typ-I reverse, quasi Typ-II und Typ-II. Die schwarzen Linien verdeutlichen die Bandpositionen. Die Ladungsträger sind als Kreise eingezeichnet. Hierbei sind Elektronen in rot und Löcher in grün dargestellt. Die Wellenfunktionen der Ladungsträger sind im unteren Teil der Abbildung schematisch gezeigt.^[32]

Bei Typ-I Kern/Schale Partikeln ist die Bandlücke des Schalenmaterials breiter und das Valenzband liegt energetisch niedriger als im Kernmaterial. Das Leitungsband liegt energetisch höher. Diese Unterschiede bedingen die Eindämmung der Wellenfunktionen der Ladungsträger, was eine höhere Photostabilität sowie stärkeren Schutz gegenüber Oberflächenwechselwirkungen bedingt.

Durch diese Art der Passivierung wird oftmals eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute erreicht.^[39,41,42] Änderungen der spektralen Eigenschaften des Kerns sind innerhalb dieser Gruppe kaum zu beobachten. In der vorliegenden Arbeit wurden Kern/Schale Partikel dieser Kategorie synthetisiert und untersucht (ZnSe/ZnS, CdS/ZnS und CdSe/ZnS). Bei Quantenpunkten der Kategorie Typ-I *reverse* handelt es sich um Nanoheterostrukturen mit im Vergleich zu Partikeln des Typ-I vertauschten Kern- und Schalenmaterialien. Dies hat zur Folge, dass das Valenzband der Schale energetisch höher und das Leitungsband energetisch tiefer liegt als im Kern. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladungsträger ist demnach in der Schale höher als im Kern. Zur Kategorie der quasi Typ-II (auch Typ-I^{1/2}) Partikel gehören Nanoheterostrukturen deren Bänderpositionen den Strukturen des Typ-I gleichen, aber der energetische Unterschied zwischen Kern und Schale ist zu gering um eine effiziente Eindämmung zu gewährleisten. Daraus ergibt sich die Ausbreitung der Wellenfunktion des jeweiligen Ladungsträgers. Der Ladungsträger liegt dementsprechend delokalisiert über die Heterostruktur vor. Beispiele hierfür sind CdTe/CdSe Partikel. Zur Kategorie der Typ-II Heterostrukturen werden die Kern/Schale Partikel gezählt, deren Lage der Bänder eine Separation der Ladungsträger vermuten lässt. Hierbei sollte jedoch erwähnt werden, dass eine vollständige Separation von Loch und Elektron nicht umsetzbar ist, da es hierfür unendlich großer Energieunterschiede zwischen den Bändern bedarf. Ein Beispiel für diese Kategorie sind wieder CdTe/CdSe Partikel, denn ab einer bestimmten Schalendicke kommt es zu einer Eindämmung der Elektronenwellenfunktion.^[32]

Wie in dieser Übersicht deutlich zu erkennen ist, bieten Quantenpunkte diverse Möglichkeiten, um sie auf eine bestimmte Anwendung anzupassen. Sowohl die optischen als auch die elektronischen Eigenschaften lassen sich bei dieser Materialklasse steuern. Aus diesem Grund sind Quantenpunkte in einem breiten Anwendungs- und Forschungsbereich vertreten. Sie werden eingesetzt in der Mikroskopie^[43-45], der Solarzellenforschung^[10-13], Displays^[5,9], Medizin^[1,46], FRET-Studien^[46,47], der Daten- und Energiespeicherung^[48,49] und der Laser- und Diodentechnologie^[5-8]. Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, Quantenpunkt-basierte Hybridsysteme besser verstehen und dadurch auch effizienter nutzen zu können.

2.2 Photolabile Schutzgruppen

Chromophore, die unter Lichteinwirkung ihre Struktur irreversibel verändern und im Laufe dieser Strukturänderung eine Abgangsgruppe freisetzen fasst man unter dem Begriff *Photocages* zusammen. Durch das Anbringen solcher organischer Moleküle an ein Biomolekül lässt sich deren Aktivität blockieren. Man spricht dann von einem *gecagten* Molekül. Nach Belichtung der Verbindung in einem bestimmten Wellenlängenbereich wird die Freisetzung des Biomoleküls initiiert, was schließlich zur vollständigen Abspaltung des Biomoleküls führt (Abbildung 6).^[50] Nach Freisetzung ist die Aktivität des Biomoleküls wieder uneingeschränkt hergestellt. Ein vergleichbares Konzept ist im Feld der chemischen Synthese bereits viele Jahrzehnte bekannt. Hier wird oft eine reaktive funktionelle Gruppe mit einer Schutzgruppe geschützt damit eine Reaktion an einer anderen Stelle des Moleküls stattfindet. Die Schutzgruppe wird nach dieser Reaktion durch Zugabe einer bestimmten Komponente wieder vom Molekül abgespalten und die ursprüngliche funktionelle Gruppe wird wieder erhalten. Aus diesem Grund werden *Photocages* auch als photolabile Schutzgruppen bezeichnet. Sie benötigen keine chemische Veränderung der Umgebung, sondern die Abspaltung kann über Licht gesteuert werden.^[51] Daraus ergeben sich viele spannende Einsatzmöglichkeiten.^[52] Ein inaktives geschütztes Biomolekül kann zu einem bestimmten Zeitpunkt an einem ausgewählten Ort aktiviert werden. Diese sowohl zeitliche als auch räumliche Kontrolle über eine ausgewählte Reaktion macht es zum Beispiel möglich bestimmte Mechanismen innerhalb eines biologischen Organismus beobachten zu können.^[53] Besonders für biologische Fragestellungen öffnete die Verwendung von photolabilen Schutzgruppen neue Türen.

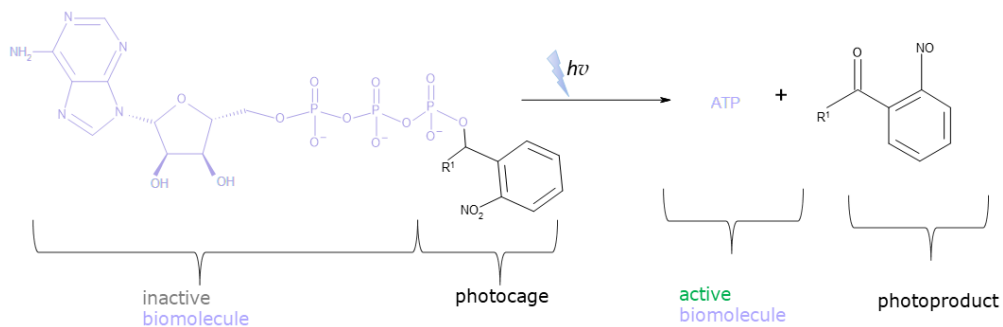


Abbildung 6 Beispiel für ein geschütztes Biomolekül, welches nach Belichtung abgespalten wird und damit seine biologische Aktivität zurückerhält.^[59]

Es gibt bereits einen großen Pool an verfügbaren photolabilen Schutzgruppen, denn die Eigenschaften müssen natürlich auf das zu untersuchende

System angepasst werden, um optimale Bedingungen zu schaffen. Jedoch lassen sich allgemeine Kriterien an eine gute photolabile Schutzgruppe aufstellen (Abbildung 7).^[54-57]

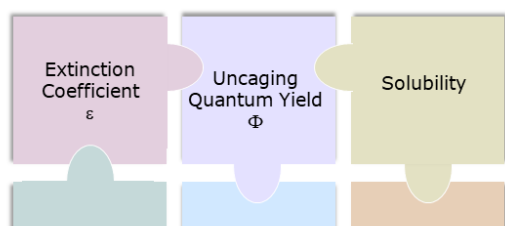


Abbildung 7 Zusammenfassung der allgemeinen Anforderungskriterien an eine photolabile Schutzgruppe.^[57]

Zum einen ist eine effiziente Freisetzung wünschenswert. Die Freisetzungseffizienz setzt sich aus dem Extinktionskoeffizienten und der Quantenausbeute des photochemischen Prozesses zusammen, deshalb sollte eine optimale Schutzgruppe eine starke Absorption sowie eine hohe Quantenausbeute besitzen.^[52]

Können für diese beiden Faktoren hohe Werte ermittelt werden, so sind geringere Lichtdosen im Experiment notwendig, womit die Belastung der biologischen Proben durch die Belichtung vergleichsweise gering ausfällt. Zum anderen sollte die Freisetzung des *gescagten* Moleküls möglichst schnell stattfinden. Der Freisetzungsmechanismus sollte demnach instantan mit der Belichtung starten und auf einer schnellen Zeitskala ablaufen. Dadurch ist die Dauer der Abspaltung verglichen mit der zu beobachteten Reaktion klein und demnach vernachlässigbar bei der Charakterisierung der betrachteten Reaktion. Weiter sollte die Schutzgruppe neben einer effektiven und schnellen Freisetzung der Abgangsgruppe aber noch weitere Anforderungen erfüllen. Denn erst eine gute Löslichkeit der Schutzgruppe in wässriger Umgebung ermöglicht deren Einsatz in biologischen Systemen. Auch muss die Toxizität der Photoprodukte möglichst gering sein, damit diese keinen Einfluss auf den Organismus und die initiierte Bioreaktion hat. Je nach Einsatzgebiet der photolabilen Schutzgruppe müssen zusätzliche Kriterien erfüllt werden, welche individuell auf die Fragestellung abgestimmt werden.

Die ersten photolytischen Abspaltungen von biologisch aktiven Molekülen wurden von Engels *et al.*^[58] und Hoffman *et al.*^[59] veröffentlicht.^[54] In beiden Studien wurden *ortho*-Nitrobenzyl Strukturen (*o*NB) als photolabile Schutzgruppe eingesetzt. Zum einen um cAMP und zum anderen um ATP unter Lichtwirkung freizusetzen. Auch heute gehören *o*NB Derivate noch zu den am häufigsten eingesetzten photolabilen Schutzgruppen. Neben *o*NB^[60-64], finden auch Cumarin-basierte Moleküle^[54,56,60,62,65-68], auf BODIPY basierende Verbindungen^[54,68-71] sowie Nitrodibenzofurane (NDBF)^[55,60,72] Anwendung als photolabile Schutzgruppen. Über Modifikationen an den Strukturen können die optischen sowie die photolytischen Eigenschaften beeinflusst werden (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1 Übersicht der optischen Eigenschaften der häufig verwendeten photolabilen Schutzgruppen mit oNB-, Cumarin-, NDBF- oder BODIPY-Struktur.

Gruppe	oNB ^[60]	Cumarine ^[60]	NDBF ^[60]	BODIPY ^[71]
λ_{max} [nm]	254-345	320-390	310-420	511-556
ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	600-27000	6000-20000	10000-19000	34600-104400
$\phi_{uncaging}$	0,01-0,64	0,02-0,3	0,2-0,7	0,0004-0,95

Wie in Abbildung 7 bereits ersichtlich, spielt neben den erwähnten Anforderungen an eine photolabile Schutzgruppe auch der Anregungsbereich eine Rolle. Für biologische Systeme ist es von Vorteil Licht außerhalb des Absorptionsbereichs der biologischen Proben zur Freisetzung der geschützten Moleküle einzusetzen. Damit können die Photodegradation von Reaktionspartnern sowie allgemein cytotoxische Effekte durch das *Uncaging* vermieden werden. Jedoch wird der Freisetzungsprozess oftmals bei Wellenlängen im UV-Bereich initiiert, was zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann. Aus diesem Grund wird auch heute noch an verschiedenen Ansätzen zum Design weiterer photolabiler Schutzgruppen geforscht. Besondere Aufmerksamkeit schenken viele Forschungsgruppen hierbei der Freisetzung nach Zwei-Photonen-Anregung. Im Feld der Zwei-Photonen-Anregung befindet man sich in einem spektralen Bereich (NIR, nah-IR), welcher auch als therapeutisches Fenster beschrieben wird. In diesem Wellenlängenbereich (650-1350 nm) kommt es zu keiner oder nur zur schwachen Anregung von biologischen Proben, was die Photodegradation der Probe reduziert. Außerdem kann so eine hohe Eindringtiefe in die Proben realisiert werden.^[73] Damit die Zwei-Photonen-Absorption der photolabilen Schutzgruppen erhöht wird verfolgen Forscher verschiedenste Ansätze. So werden in Zusammenarbeit mit theoretischen Berechnungen neue Schutzgruppen designt. Auch werden Antennensysteme entwickelt, in denen Komponenten mit hoher Zwei-Photonen Absorption mit einer Schutzgruppe verbunden werden. Ein Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich genau mit einem solchen Antennensystem. Neben der Charakterisierung des Antennensystems, in dessen Konstruktion der Fokus auf einer Steigerung der Zwei-Photonen Absorption lag, wurden zwei neue *Photocages* mit einem NDBF-Grundgerüst spektroskopisch untersucht.

2.3 Photoschalter

Außer den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen photolabilen Schutzgruppen, welche ihre Struktur aufgrund von Lichteinwirkung irreversibel verändern, werden nun Moleküle vorgestellt, deren strukturelle Veränderung reversibel ist. Diese besondere Molekülklasse bezeichnet man als Photoschalter. Die photoinduzierte Änderung der Struktur verläuft über mindestens zwei Zustände, die sich in ihrer elektronischen Struktur unterscheiden. Dieser Unterschied zwischen den Isomeren bedingt Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Es werden Absorptions- sowie Emissionsspektren, genauso wie Dipolmoment, Oxidations- und Reduktionspotentiale und weitere Parameter beeinflusst. Zwischen den Isomerisierungs- beziehungsweise Schaltzuständen kann mit selektiver Belichtung geschaltet werden. Bislang ist eine Reihe dieser Verbindungen bekannt, welche bereits vielseitig eingesetzt werden. Sie finden Anwendung in der Katalyse, der Fluoreszenzspektroskopie und -mikroskopie^[74], Photopharmakologie^[75], Optomechanik^[76,77] und Elektronik^[78-80]. Aufgrund der Breite der Anwendungsbereiche müssen Photoschalter auch je nach Einsatzgebiet bestimmte Anforderungen erfüllen. Ein optimaler Photoschalter besitzt zwei spektral voneinander getrennte Zustände, welche beide thermisch stabil sind. Außerdem besitzen die photoinduzierten Schaltprozesse eine hohe Quantenausbeute und die Schalteffizienz bleibt über viele Schaltprozesse hinweg stabil. ^[74,78]

Bekannte Vertreter dieser Molekülklasse sind Spiropyrane, Azobenzene und Diarylethene (DTE). ^[74,81] Photoschalter lassen sich nach verschiedenen Kriterien einteilen. Zum Beispiel lassen sie sich anhand ihrer strukturellen Änderung nach Belichtung in Kategorien einordnen (Abbildung 8).

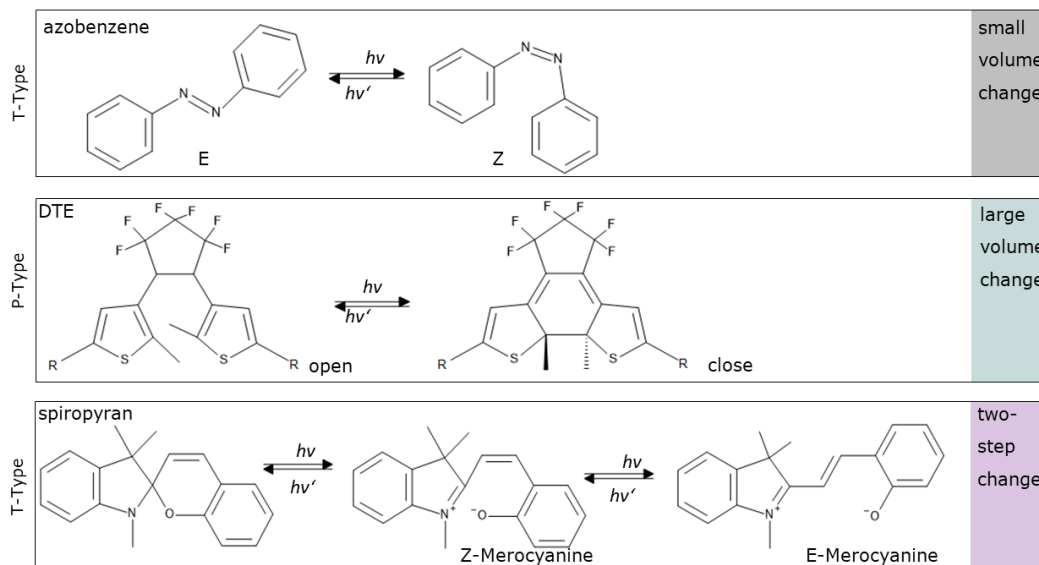


Abbildung 8 Lichtinduzierte strukturelle Veränderungen einiger Photoschalter. ^[81]

Die lichtinduzierte Änderung der DTE-Photoschalterstruktur durch Zyklisierung nimmt beispielsweise kaum Volumen ein.^[82] Im Gegensatz hierzu nimmt die *E* zu *Z* Isomerisierung der Azobenzene große Volumina ein. Weiter erfolgt die strukturelle Änderung der Spiropyrane in mehreren Schritten.

Außerdem lassen sich Photoschalter auch in T- oder P-Schalter Klassen einteilen. Von einem Photoschalter des T-Typs spricht man, wenn ein Zustand thermisch instabil ist. So reagiert im Falle des Spiropyrans das Isomer *E*-Merocyanin thermisch – ohne Belichtung – wieder zurück in den Zustand vor der Belichtung.^[78] Ein Beispiel für einen Photoschalter des P-Typs ist DTE. Hier reagiert das Photoprodukt (geschlossenes DTE) unter Ausschluss von Licht und bei Raumtemperatur nicht zurück, es ist demnach thermisch stabil.^[78]

DTE Photoschalter sind nicht nur aufgrund ihrer thermischen Stabilität für viele Bereiche von Interesse, sondern sie erfüllen auch die bereits genannten Kriterien.^[78] Zum einen besitzen sie zwei spektral voneinander getrennte Zustände und zum anderen zeigen sie eine hohe Schalteffizienz mit geringer Ermüdung. Weiter geschieht die photoinduzierte Reaktion auf kurzen Zeitskalen, oftmals im ps-Bereich.^[78,83] Robb *et al.* veröffentlichten 2003 ihre theoretischen Studien zum Ursprung der photochromen Eigenschaften von DTE.^[83] Anhand ihrer Ergebnisse konnten sie zeigen, dass die Eigenschaften des DTE auf dem Vorhandensein eines Schnittpunkts der Potentialflächen des Grund- und angeregten Zustands (CI, engl. *conical intersection*) basieren (Abbildung 9).^[83]

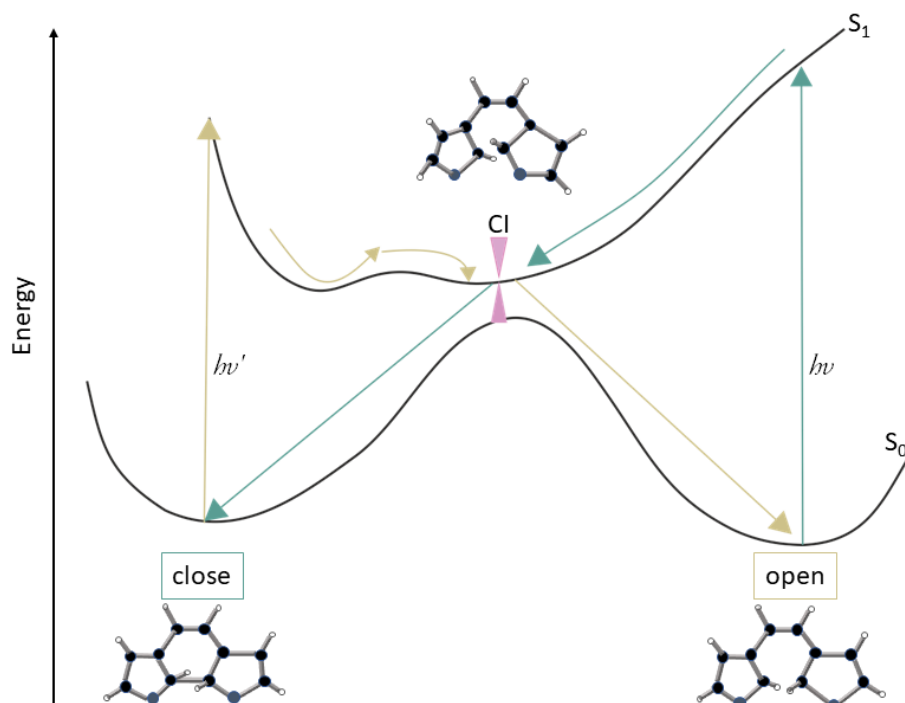


Abbildung 9 Schematische Darstellung der Potentialkurven (S_0 und S_1) von DTE zur Verdeutlichung der Reaktionswege der Ringöffnung (gelb) und -schließung (grün) nach Belichtung durch CI (rosa).^[78,83]

Anhand der in Abbildung 9 gezeigten schematischen Darstellung können beide photoinduzierten Reaktionswege verdeutlicht werden. Zum einen kehrt das System nach Anregung der offenen DTE Verbindung über eine CI zurück in den S_0 Zustand, was zur Zyklisierung in die geschlossenen DTE Struktur führt. Dieser S_1 Zerfall beruht auf der Tatsache, dass sich die „Überlagerung“ der Potentialflächen von S_0 und S_1 über einen breiten Bereich der Kernkonfigurationen erstreckt.^[83] Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs an dieser konischen Schnittstelle ist demnach hoch. Dies bedingt einen hocheffektiven und ultraschnellen Ringschluss des DTE.^[83] Zum anderen wird in der schematischen Darstellung ersichtlich, dass es nach Anregung der geschlossenen DTE Verbindung im S_1 Zustand eine Barriere zu überwinden gilt, bevor der Bereich der CI erreicht wird.^[84] Auf diese Barriere kann die hohe Stabilität sowie die geringere Quantenausbeute der Ringöffnung von geschlossenem DTE zurückgeführt werden.^[83]

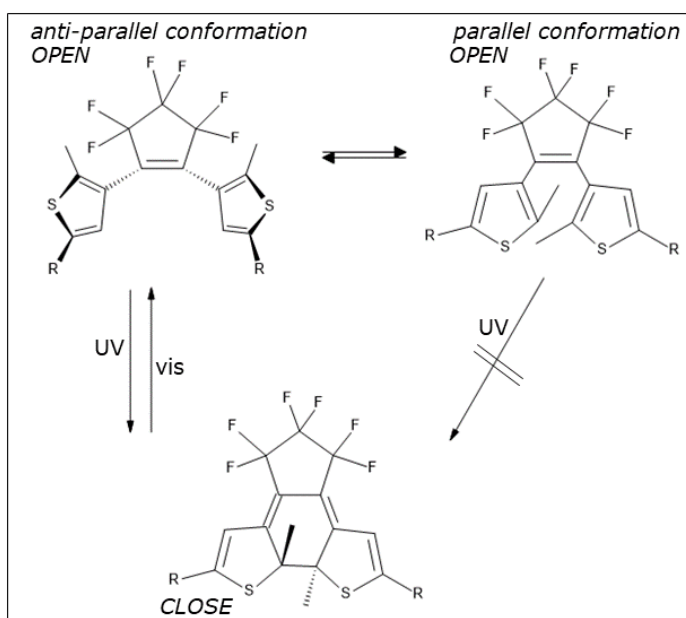


Abbildung 10 Strukturformeln der beiden Konformationen des offenen DTE und die Photoreaktion zu geschlossenem DTE.^[88]

Die offene DTE Verbindung im Grundzustand befindet sich entweder in einer parallelen oder anti-parallelen Konformation (Abbildung 10). Die beiden Konformationen unterscheiden sich in der Position der Arylringe, wobei eine C_2 -Symmetrie den anti-parallelen Zustand und eine Spiegelsymmetrie den parallelen Zustand beschreibt.^[85,86] Es liegt im Falle des Diphenyl substituierten DTE ein Gleichgewicht ($\sim 1:1$) zwischen

beiden Symmetrien vor, wobei eine Belichtung nur im Fall der anti-parallelen Konformation eine Zyklisierung in die geschlossene Struktur auslöst (Abbildung 10).^[85,86] Die Limitierung der photoinduzierten Zyklisierung auf die anti-parallele Struktur beruht auf der sterischen Hinderung im Falle der parallel vorliegenden Verbindung.^[87] Die Umwandlung von der einen in die andere Konformation findet auf der *ms*-Skala statt - also langsamer - als die Lebensdauer des angeregten Zustands, weshalb die beiden Konformationen unabhängig voneinander angeregt werden.^[86] Aus diesem Grund kann in diesem System nur eine

maximale photoinduzierte Ringschließung von ~50 % erreicht werden beziehungsweise die Quantenausbeute der Ringschließung ist abhängig vom Verhältnis der Konformationen. Um das Gleichgewicht zu verschieben, wurden einige Substitutionen an der DTE Verbindung realisiert und charakterisiert. So konnte herausgefunden werden, dass zusätzliche intramolekulare Wasserstoffbrücken, zum Beispiel durch den Einbau von COOH-Gruppen, das Gleichgewicht auf die Seite der parallelen Struktur verschieben.^[88] Die photoinduzierte Zyklisierung wird dadurch verringert. Der Einbau von sterisch anspruchsvollen Gruppen führte zu einem erhöhten Verhältnis zugunsten der anti-parallelen Struktur von DTE.^[88] Um das Verhältnis der beiden Konformationen der jeweiligen Anwendung anzupassen, können sterische oder elektronische Wechselwirkungen über die Substituenten eingebaut werden. Der geschlossene Zustand des DTE wird daher in vielen Fällen über Belichtung nicht zu 100 % zugänglich. Der Zustand, welcher nach Belichtung des offenen DTE erreicht wird, wird als photo-stationärer Zustand (*pss*) bezeichnet. Dieser *pss*-Zustand beschreibt eine unvollständige Überführung in den geschlossenen Zustand. Die Geschwindigkeit dieser Photoreaktion hängt von den typischen Parametern, wie Belichtungsintensität, der DTE-Struktur und des Extinktionskoeffizienten bei der Belichtungs-wellenlänge ab. Aus diesen Parametern ergeben sich, neben der Einstellung des Verhältnisses von parallelem zu anti-parallelem DTE, weitere Variationsmöglichkeiten, um diesen Photoschalter auf die Anwendung anzupassen.

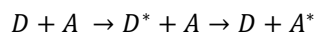
2.4 Energietransfer

Wird die Fluoreszenzintensität einer Substanz verringert oder sogar gelöscht, wird dieses Phänomen auch als *Quenching* bezeichnet. Ein solches Fluoreszenzquenching kann viele Ursachen haben. Es kann durch triviale Effekte, wie die Abschwächung des Anregungslichts durch eine zu hohe optische Dichte (OD) der fluoreszenten Probe ausgelöst werden. Darüber hinaus resultiert es aus dynamischem oder statischem Quenching. Um dynamisches Quenching handelt es sich, sobald sich ein Chromophor im angeregten Zustand befindet und in diesem Zustand durch Diffusion auf ein Quencher-molekül trifft. Dadurch kehrt der Fluorophor strahlungslos in den Grundzustand zurück. Statisches Quenching beschreibt die Fluoreszenzlöschung eines Fluorophors durch Bildung eines nicht fluoreszierenden Komplexes im Grundzustand. Oftmals kommt es in der Praxis auch zu einer Kombination aus dynamischem und statischem Quenching.

Es können neben den genannten Prozessen auch weitere Mechanismen zu diesem Effekt führen, denn Quenching beschreibt die generelle Abschwächung oder Löschung der Fluoreszenz eines Chromophors. Während die erwähnten Quenchingmechanismen den molekularen Kontakt von Fluorophor und

Quencher voraussetzen, gibt es Prozesse, welche auch über Abstände hinweg zur Fluoreszenzminderung führen. Hierzu zählen Energietransferprozesse.

Energietransferprozesse sind in einem breiten Bereich vertreten. Sie spielen sowohl in der Natur als auch in verschiedenen Forschungsgebieten eine entscheidende Rolle. Die allgemeine Reaktionsgleichung eines Energietransfers lässt sich wie folgt aufstellen:



Ein Energiedonor D absorbiert Licht in einem spezifischen Wellenlängenbereich und wird dadurch elektronisch angeregt (D^*). Statt durch Emission der aufgenommenen Photonen gelangt er durch Energieübertragung auf ein Akzeptormolekül A zurück in den Grundzustand. Durch den Transfer befindet sich ein Elektron des Akzeptors in einem angeregten Zustand A^* . Der angeregte Akzeptor kann nun strahlend oder nicht strahlend in den Grundzustand relaxieren. Da es sich bei dem Donor um einen Fluorophor handelt, kann durch den Energietransfer keine, beziehungsweise eine verringerte Donoremission detektiert werden. Ein besonders interessantes System beinhaltet zusätzlich dazu einen fluoreszenten Akzeptor, welcher ohne direkte Anregung durch den Energietransfer - eine zum Donor veränderte - Emission zeigt. Energietransferprozesse werden anhand ihres Reaktionsmechanismus unterschieden. Die häufigsten Mechanismen, die einem Energietransfer zu Grunde liegen sind zum einen der Dexter-^[89] und zum anderen der Förster Resonanz Energie Transfer (FRET) Mechanismus. Bei beiden Mechanismen handelt es sich um einen strahlungslosen Energietransfer. Es werden demnach keine Photonen abgegeben und vom Reaktionspartner absorbiert.

2.4.1 Dexter Transfer

Im Falle eines Dexter-Transfers findet ein Elektronenaustausch zwischen Donor und Akzeptor statt.^[89] Bedingung für einen solchen Austausch ist die räumliche Nähe der beiden Reaktionspartner. In speziellen Fällen kann die Energie auch über einen Linker vom Donor zum Akzeptor übertragen werden. Es wird dann von einem Energietransfer über eine molekulare Brücke gesprochen.^[90] Genauer wird durch den Dexter Transfer ein Elektron aus dem angeregten Zustand des Donors auf das LUMO des Akzeptors übertragen und zeitgleich wird ein Elektron aus dem Grundzustand des Akzeptors in das HOMO des Donors transferiert (Abbildung 11). Hierbei gilt weiter die Spinerhaltung.

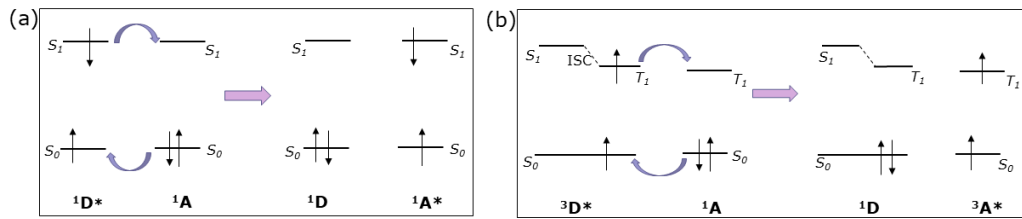
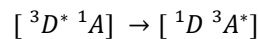


Abbildung 11 (a) Schematische Darstellung des Dexter Energietransfers nach Anregung des Donors D auf den Akzeptor A. (b) Der Dexter Transfer ermöglicht auch eine Triplettübertragung.^[92]

Hervorzuheben ist bei einem Energietransfer nach Dexter die Notwendigkeit der räumlichen Nähe. Diese gewährleistet den Überlapp der Orbitale und ohne diesen Überlapp kann kein Transfer nach Dexter stattfinden. Die Wechselwirkung, auch als Dexter Kopplung bezeichnet, nimmt exponentiell mit dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor ab.^[91] Aus diesem Grund ist diese Art des Energietransfers nur intramolekular beobachtbar. Besonders interessant ist die Übertragung eines Elektrons aus dem Triplettzustand, was nach dem Dexter Mechanismus ebenfalls möglich ist (Abbildung 11).^[92] Diese Triplettübertragung kann mit folgender Reaktionsgleichung dargestellt werden:^[90]



Dieser Transfer ist durch den Erhalt des Gesamtspins erlaubt und konnte bereits zahlreich beobachtet werden.^[90,91,93]

2.4.2 FRET

Anders als noch im Falle des Energietransfers nach Dexter findet die Energieübertragung nach dem Förster Mechanismus über Dipol-Dipol Wechselwirkungen statt. Aus diesem Grund können Donor und Akzeptormolekül, verglichen mit dem Transfer nach Dexter, größere Distanzen besitzen. Die Bedingungen für einen solchen Transfer sind zum einen die Wechselwirkung der Dipole und zum anderen die Überlagerung der Donoremision mit der Akzeptorabsorption. Der Transfer ist außerdem auch stark abhängig vom Abstand der FRET Partner. Eine schematische Darstellung eines Energietransfers nach Förster ist in Abbildung 12 gezeigt. Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung des Transfers ist hierbei der Försterradius R_0 (Gl. 4). Dieser gibt den Abstand zwischen Donor und Akzeptor an, bei welchem die Effizienz des Energietransfers bei 50 % liegt.

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 Q_D J}{128 \pi^5 n^4 N_A} \quad (4)$$

In der von Förster aufgestellten Formel zur Beschreibung des Förster Radius gehen die für die Effizienz des Energietransfers entscheidenden Parameter der Donorfluoreszenzquantenausbeute Q_D , das Überlappintegral J sowie der Orientierungsfaktor κ mit ein. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Donors in Abwesenheit des Akzeptormoleküls gibt an, wie viele Photonen relativ zur aufgenommenen Photonenanzahl emittiert werden. Sie nimmt Werte zwischen 0 und 1 an und kann über verschiedene Methoden experimentell bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde die Quantenausbeute stets anhand der Emissionsmessungen mittels Ulbrichtkugel ermittelt. Das Überlappintegral beschreibt die Größe des Überlapps von Donoremission F_D und Akzeptorabsorption ε_A und kann ebenfalls experimentell anhand der statischen Messungen über Gl. 5 erhalten werden.

$$J = \int_0^{\infty} F_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad (5)$$

Weiter gehen auch die Avogadrokonstante N_A und der Brechungsindex n des Lösungsmittels in die Berechnung des Försterradius mit ein. Der Wert für den Orientierungsfaktor gibt die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente des Donors und Akzeptors wieder. Dieser Parameter kann Werte zwischen 0 und 4 annehmen, wobei der höchste Wert aus einer parallelen Anordnung der Übergangsdipolmomente resultiert und der niedrigste Wert einer orthogonalen Anordnung der Übergangsdipolmomente entspricht. Da die Bestimmung des Orientierungsfaktors experimentell (ohne die Angabe des Abstandes zwischen Donor und Akzeptor) nicht möglich ist, wird oftmals ein Wert von 2/3 angenommen.^[94] Dieser Wert ergibt sich aus der Annahme einer zufälligen Orientierung der FRET-Partner durch die freie Rotation im Lösungsmittel. Die typischen Werte für den Förster Radius liegen zwischen 2 bis 9 nm.^[94] Mit dem Wissen, dass die C-C-Bindungslänge $\sim 0,15$ nm, beziehungsweise $\sim 0,13$ nm für Doppelbindungen, beträgt, wird ersichtlich, dass ein Energietransfer nach dem Förster Mechanismus über mehrere Bindungen hinweg möglich ist. Wie bereits erwähnt, ist die Effizienz des Transfers einerseits von der Größe des Försterradius abhängig. Andererseits spielt der Abstand der FRET-Partner eine zentrale Rolle. Dies wird über die Gleichung zur Beschreibung der Effizienz ersichtlich (Gl. 6). Demnach nimmt die Effizienz mit der sechsten Potenz des Abstands ab.

$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6} \quad (6)$$

Die Effizienz des Energietransfers lässt sich auch über die Quenchingausbeute der Fluoreszenzintensität oder der Fluoreszenzlebenszeit ermitteln (Gl. 7). Hierzu wird entweder das Verhältnis der gemessenen Donorfluoreszenz in

An- und Abwesenheit (F_{DA} und F_D) des Akzeptors berechnet oder das Verhältnis der Lebenszeiten τ_{DA} und τ_D gebildet.

$$E = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (7)$$

Durch die Abhängigkeit der Effizienz vom Abstand von Donor und Akzeptor lassen sich FRET-Partner als sogenannte molekulare Lineare einsetzen.^[94] Sind Effizienz und Försterradius ermittelt worden, kann der Abstand berechnet werden.

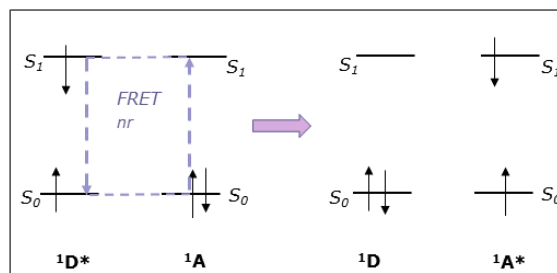


Abbildung 12 Schematische Darstellung eines Energie transfers nach Anregung des Donors. Der Energie transfer nach dem Förster Mechanismus findet strahlungslos (nr, lila Pfeile) von einem angeregten Donor D^* auf ein Akzeptormolekül A statt.

Die Energieübertragung über Moleküle und molekulare Strukturen sind von extremer Wichtigkeit für die Energiekonversion von Licht in lebenden und von Menschenhand gemachten Strukturen. Aufgrund dessen ist es für deren Optimierung von Bedeutung diese Mechanismen zu untersuchen und zu verstehen. In der vorliegenden Arbeit werden unterschiedliche Systeme vorgestellt, in deren Charakterisierung die Energieübertragung eine zentrale Rolle einnimmt.

Optische Spektroskopie

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden beschrieben, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der Proben eingesetzt wurden. Die optische Spektroskopie liefert im Allgemeinen Einsichten in die Wechselwirkung von Materie mit Licht im UV/vis Bereich. Sobald Photonen mit Wellenlängen zwischen $\sim 200 - \sim 800$ nm auf eine Substanz treffen, kommt es neben Effekten wie Streuung und Reflexion zur Absorption der eingestrahnten Photonen. Absorption findet dann statt, wenn die Energie der auftreffenden Photonen der Energiedifferenz zwischen zwei elektronischen Zuständen entspricht. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des Lichts und der Energie ergibt sich aus Gleichung 8. Hier wird die Energie E über die Wellenlänge λ , die Lichtgeschwindigkeit c und der Planckkonstante h beschrieben.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (8)$$

Weiter wird aus der Gleichung ersichtlich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Energie E und der Wellenzahl ν besteht. Die Absorption einer Substanz wird über ein Spektrometer gemessen und wird in einem Spektrum gegen die Wellenlänge in nm oder die Wellenzahl in cm^{-1} dargestellt. Die einzelnen Absorptionsbanden stellen die optischen elektronischen Übergänge dar, wobei die Absorptionsstärke A in direktem Zusammenhang mit der Konzentration c der untersuchten Substanz steht. Dieser Zusammenhang wird durch das *Lambert-Beer Gesetz* ausgedrückt (Gl. 9). Zum einen wird hieraus ersichtlich, dass die Absorption sich aus dem dekadischen Logarithmus des Quotienten der Intensität des einfallenden Lichts I_0 und des transmittierten Lichts I zusammensetzt. Zum anderen kann die Absorption über die Konzentration c , den Extinktionskoeffizienten ε und der Schichtdicke der durchstrahlten Substanz d dargestellt werden.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (9)$$

Dieser lineare Zusammenhang bildet die Grundlage vieler Charakterisierungsstudien. Die elektronischen Übergänge einer Verbindung können über das *Jabłoński-Diagramm* veranschaulicht werden (Abbildung 13).^[95,96] Anhand dessen können die Phänomene Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und innere Umwandlung (IC, engl. *internal conversion*) sowie Übergänge innerhalb des Systems (ISC, engl. *intersystem crossing*) veranschaulicht werden. All diese Prozesse können durch verschiedene spektroskopische Methoden detektiert und untersucht werden.

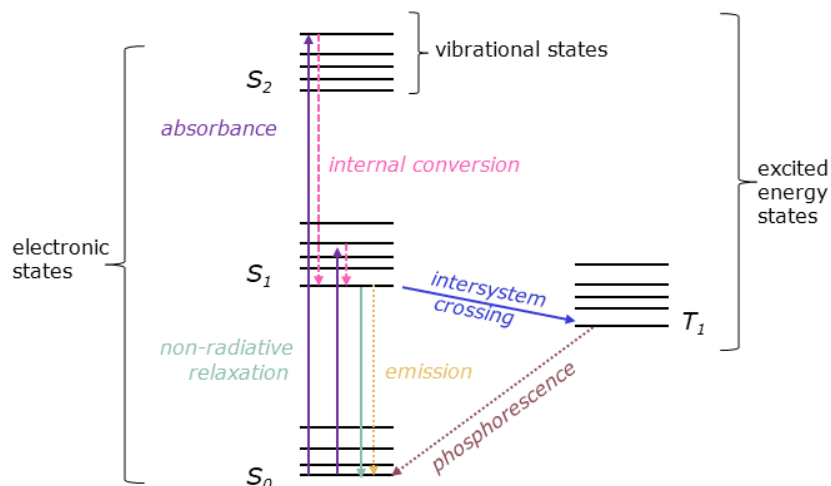


Abbildung 13 Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Relaxationsprozesse nach Absorption.^[96]

3.1 Statische Absorption und Emission

3.1.1 Absorption im UV/vis und IR Bereich

Die Absorptionsspektren im UV/vis-Bereich der Quantenpunkte, photolabilen Schutzgruppen, Photoschalter, Farbstoffe sowie deren Komplexe wurden mit den Absorptionsspektrometern *Specord 100* und *Specord 600* von Analytik Jena aufgenommen. Die Spektrometer erfassen die Absorption der Probe in einem Wellenlängenbereich von 180 – 900 nm simultan.

Auch die Absorption während der Belichtungsexperimente wurde hiermit gemessen. Hierzu wurden LEDs der Firma Thorlab mit verschiedenen Wellenlängen eingesetzt. Die Küvette der Belichtungsexperimente hat einen Lichtweg von 10 mm und ist 10 mm breit. Zusätzlich kann ein Rührfisch in die Küvette gegeben werden. Zur Belichtung wurde die jeweilige LED fixiert, sodass das Licht seitlich auf die Küvette mit der Probelösung trifft. Die Lösung wurde während der Belichtungsdauer gerührt und mittels Thermostat auf einer Temperatur von 20 °C gehalten. Die Absorption der untersuchten Probe wurde für Belichtungsexperimente auf einen Wert zwischen 0,5 und 1,0 OD eingestellt. Das Volumen lag bei 1,5 mL.

Zur Bestimmung der *Uncaging* Quantenausbeute wurde die Absorptionsstärke der Photoproduktbande gegen die Belichtungsdauer aufgetragen. Der Anstieg der Produktbande wurde über eine lineare Regressionsgerade angepasst. Die Datenpunkte wurden bis zu einer Belichtungsdauer von 250 s linear angepasst, da hier der exponentielle Anstieg der Bande vernachlässigt werden kann. Außerdem kann durch die Betrachtung der Bande nach kurzer Belichtungsdauer davon ausgegangen werden, dass das Licht vorrangig vom intakten

Photocage absorbiert wurde und noch keine Absorption durch das Photoprodukt stattgefunden hat.^[97] Die Steigung dieser Geraden m wurde in die vereinfachte Formel (Gl. 10) zur Bestimmung der Quantenausbeute $\Phi_{uncaging}$ eingesetzt:^[97]

$$\Phi_{uncaging} = \frac{mN_A V h c}{d \varepsilon I \lambda (1 - 10^{-A_0})} \quad (10)$$

Hierbei ist λ die Anregungswellenlänge, V das Probevolumen, d die Länge der Küvette, I die Intensität der LED am Probenort und A_0 die Absorption des Photoprodukts bei der Anregungswellenlänge vor Belichtungsbeginn. Der Extinktionskoeffizient ε des Photoprodukts wurde experimentell bestimmt. Bei N_A , h und c handelt es sich um Konstanten (Avogadrokonstante N , Plancksches Wirkungsquantum h und Lichtgeschwindigkeit c).

Die Absorption der Quantenpunkte wurde ausschließlich im Lösungsmittel Toluol aufgenommen. Die Lösungsmittel der Photoschalter, Schutzgruppen und Farbstoffe variierten und sind in den jeweiligen Spektren angegeben. Die Absorptionsspektren aller untersuchten Verbindungen wurden in Quarzglas-küvetten aus optischen Spezialglas (OS, 330 – 2500 nm) oder Quarzglas Suprasil® (QS, 200 – 3500 nm) der Firma Hellma aufgenommen. Der Lichtweg der Küvetten beträgt für die statischen Messungen 10 mm und die Breite liegt bei 2, 4 oder 10 mm. Das Volumen lag hierbei bei 500 – 800 μL .

Zur Korrektur der Spektren wurde ein *Off-set* Wert subtrahiert. Hierzu wurde die Absorption bei einer Wellenlänge ermittelt, bei welcher die Probe keine Absorption mehr zeigt. In vielen Spektren wurde zusätzlich die Absorption des Lösungsmittels abgezogen.

Statische Absorptionsspektren im IR-Bereich wurden mit dem FTIR-Spektrometer *VERTEX 60* der Firma Bruker gemessen. Für jede Messung wird die Probekammer mit Stickstoff gespült, wobei der Spülvorgang auch noch kontinuierlich während der Messung stattfindet, um so Signale durch in der Luft enthaltene Stoffe, wie Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid, zu minimieren. Vor jeder erneuten Messung ist ein Spülen von mindestens 1 h nötig. Es wurde stets mit einer Hintergrundmessung begonnen um feststellen zu können, ob die Spülvorgang von ausreichender Dauer war. Weiter ist eine Lösungsmittelmessung notwendig.

Die photolabile Schutzgruppe wurde im jeweiligen Lösungsmittel gelöst. Danach wurden 36 μL der Probelösung mit einer Konzentration im mM-Bereich auf ein Calciumfluorid-Fenster (Crystal GmbH) gegeben. Um das Entweichen der Probe zu verhindern und sie gasdicht nach außen abzudichten, wurde ein eingefetteter Abstandsring (Späh GmbH) aus Polytetrafluorethylen (Teflon®) mit einer Dicke von 50 μm auf das Fenster gelegt und ein zweites Fenster über der Probe platziert.

Zur Messung der IR-Absorption während einer Belichtung wurde eine LED der Firma Thorlabs in der Probenkammer fixiert, sodass die Probe vollständig belichtet wurde. Anschließend wurden Spektren in einem Zeitintervall von 10 min aufgenommen.

3.1.2 Emission

Photolumineszenzspektren aller Proben wurden am Fluorimeter *FP-8500* der Firma Jasco aufgenommen. Die Proben wurden hierfür im jeweiligen Lösungsmittel gelöst, 500 – 1500 μL wurden in eine 10x2 mm oder 10x4 mm Quarzglas-Küvette (Hellma) überführt und die Absorption im 10 mm Lichtweg auf eine optische Dichte von $\sim 0,1$ bei gewünschter Anregungswellenlänge eingestellt. Die Anregungswellenlänge variierte zwischen den Proben und ist im jeweiligen Spektrum angegeben. Die Fluoreszenz kann in einem spektralen Bereich zwischen 250 – 900 nm ermittelt werden. Weiter wurde die *Scan*-Geschwindigkeit auf 200 nm/min und die *Response*-Zeit auf 0,2 s eingestellt. Die Detektorspannung (*PMT Voltage*) wurde, je nach Emissionsintensität der Probe, zwischen 350 – 600 V variiert. Die erhaltenen Emissionsspektren wurden anschließend korrigiert. Es wurden eine *Off-set*-, Anregungs-, Detektor-, Lampen- sowie Reabsorptionskorrektur vorgenommen.

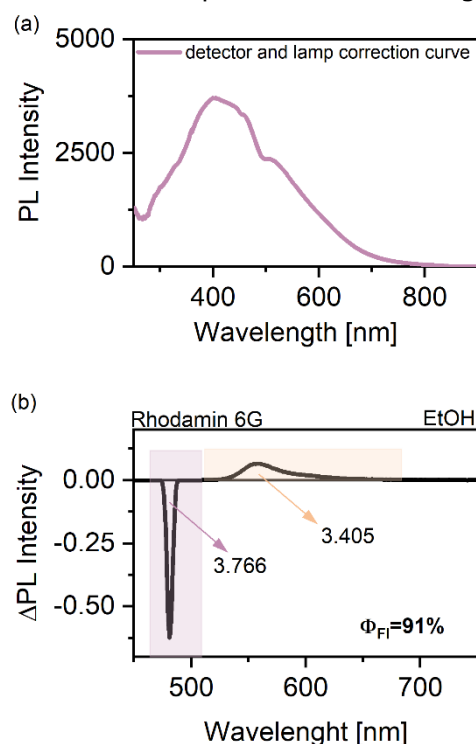


Abbildung 14 (a) Korrekturkurve für Detektorsensitivität und Lampenstärke zur Korrektur der Emissionsspektren. (b) Differenzspektrum der Emissionsmessung von Rhodamin 6G in Ethanol und purem Ethanol nach Anregung bei 470 nm zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute.

Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute wurde das Fluorimeter um eine Ulbrichtkugel (*ILF-835*, Jasco) erweitert. Hierbei wurde zunächst das Lösungsmittel gemessen, wobei die PMT-Spannung so eingestellt wurde, dass die Bande der Anregung die maximal messbare Intensität erreichte. Es wurde ein Spektrum aufgenommen, welches den gesamten spektralen Bereich der Anregung abdeckt. Die Probe wird unter den gleichen Bedingungen in einer baugleichen Küvette gemessen. Beide Spektren, also die des Lösungsmittels und der Probe, werden mittels einer Korrekturkurve zur Detektor- und Lampenkorrektur korrigiert (Abbildung 14a). Über Subtraktion des Lösungsmittelspektrums vom Probenspektrum kann ein Differenzspektrum erhalten werden. Nach Integration der Fläche

im Bereich der Anregung und der Probenemission kann ein Quotient gebildet werden, welcher die Quantenausbeute der Probe wiedergibt (Abbildung 14b).

3.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

3.2.1 TCSPC

Die zeitkorrelierte Einzelphotonenmessung (TCSPC, engl. *time-correlated single photon counting*) wird zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern genutzt. Hierbei wird die Zeit zwischen der Anregung der Probe und dem Auftreffen eines Photons, welches von der Probe emittiert wurde, auf den Detektor gemessen. Zur Anregung der Probe kann ein Lasersystem, bestehend aus einem Titan-dotierten Laser (*Tsunami 3941-X3BB* der Firma Spectra-Physics) und einem diodengepumpten Festkörperlaser (Millennia eV von Spectra-Physics) verwendet werden. Es ist aber auch möglich die Probe über eine gepulste LED (PicoQuant GmbH) anzuregen. Der spektrale Bereich des Lasersystems liegt zwischen den Wellenlängen von 700 – 1100 nm. Die Emissionswellenlänge wird in einem BBO-Kristall (β -Bariumborat) über den Prozess der Frequenzverdopplung (SHG, engl. *second harmonic generation*) umgewandelt. Wird die Emissionswellenlänge zum Beispiel auf 778 nm eingestellt, so wird ein Anregungspuls mit 387,5 nm erhalten.

Die Probe wird in einer Quarzglasküvette (4 x 10 mm, Hellma) im temperierten Probehälter so fixiert, dass die Anregung entlang des 10 mm Wegs in der Probe stattfindet. Die Absorption der Probe bei der Anregungswellenlänge liegt bei einer ungefähren optischen Dichte von 0,1. Nach Anregung der Probe wird die Emission von einem Detektionssystem gemessen. Dieses System setzt sich aus einem Photoelektronenvervielfacher (PMT, engl. *photomultiplier*) der Firma PicoQuant GmbH (*PMA-C 182-M*) und einer Zählkarte (*TimeHarp 260 PICO Single PCIE*, PicoQuant GmbH) zusammen.

Durch mehrfache Wiederholung der Zeitmessung zwischen Start- und Stoppsignal kann ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis erhalten werden. Als Startsignal wird das Eintreffen der Anregung auf einer Photodiode (TDA,200, PicoQuant GmbH) verwendet. Die Detektion des ersten Photons nach dem Startsignal wird als Stoppsignal benutzt. Das Ende des Experiments wird zu Beginn der Messung über die Eingabe der Anzahl der Zählereignisse des stärksten Kanals bestimmt. Über den Einsatz von Neutraldichtefiltern ist es möglich ein *Pile-up Effekt*, welcher durch die Totzeit des Detektors bedingt wird, zu vermeiden.

Um die Fluoreszenzlebensdauer möglichst exakt aus den Fluoreszenzzerfällen der Proben bestimmen zu können, wird zusätzlich zur Probe auch eine TiO₂-Suspension in Ethanol in einer baugleichen Küvette unter den gleichen

Einstellungen gemessen. Aus dieser „Streulichtmessung“ entsteht die Instrumentenantwortfunktion (IRF, engl. *instrumental response function*), welche in die Auswertung der Fluoreszenzzerfälle miteingeht.

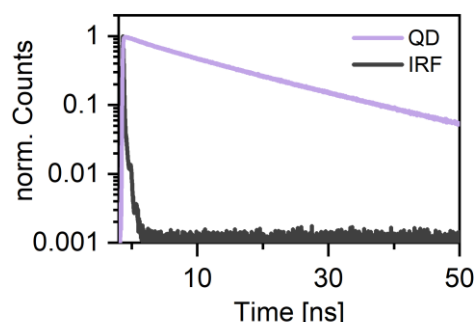


Abbildung 15 Beispiel für eine TCSPC-Messung. Fluoreszenzzerfall eines Quantenpunkts und die gemessene IRF.

Es werden schließlich die Anzahl der Zählereignisse gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 15). Die Fluoreszenzzerfälle zeigen einen exponentiellen Verlauf und werden um ein *Off-set* korrigiert. Zur erleichterten Darstellung der Zerfälle werden die Kurven normiert, wobei die Anzahl der Zählereignisse logarithmisch aufgetragen wird. Über exponentielle Anpassung der Messkurven im Programm *OriginLab* oder *FluoFit Pro* können die Zerfallskomponenten inklusive ihrer

Amplituden ermittelt werden. Anhand der positiven Amplitudenwerte in Prozent kann die mittlere intensitätsgewichtete Fluoreszenzlebensdauer berechnet werden.

3.2.2 Ultrakurzzeit Absorptionsspektroskopie im UV/vis Bereich

Um die ultraschnelle Dynamik der untersuchten Verbindungen zu charakterisieren, wurden *fs*-aufgelöste transiente Absorptionmessungen durchgeführt. Bei den Prozessen, die in den vorgestellten Verbindungen auf der *fs*- und *ps*-Zeitskala beobachtet wurden, handelt es sich vorwiegend um Transferprozesse (Elektronen- und Energietransfer). Zur Beschreibung dieser Prozesse eignen sich die durchgeführten Experimente, da sie über eine hohe Zeitauflösung und Sensitivität verfügen. Der Aufbau sowie die Durchführung von Anreg-/Abtast-Experimenten soll im Folgenden dargestellt werden.

Zur Probenvorbereitung wird die zu untersuchende Substanz vollständig im Lösungsmittel gelöst und $\sim 200 \mu\text{L}$ in eine $1 \times 1 \text{ mm}$ Küvette überführt. Die Absorption sollte hierbei eine optische Dichte von über 0,3 bei der Anregungswellenlänge besitzen. Zusätzlich zur Probe wird auch das reine Lösungsmittel gemessen. Hierbei sollte eine baugleiche Küvette mit gleichem Volumen eingesetzt werden.

3.2.2.1 Experimentelles Setup

Bei den durchgeführten Experimenten zur Charakterisierung von ultraschnellen Prozessen handelt es sich um sogenannte Anreg-/Abtast-Experimente (engl. *pump-probe experiment*). Der Aufbau eines solchen Experiments ist in Abbildung 16 dargestellt. Das verwendete Kurzpuls-Lasersystem Clark MXR CPA 2001 (Horiba GmbH) besteht aus einem Dauerstrichdiodenlaser, einem erbiumdotierten Glasfaseroszillator, einem Pulsstreckler, einem Nd:YAG Laser, einem Ti:Saphir Verstärker und einem Pulskompressor. Die ausgekoppelte Laserfundamentale hat eine Zentralwellenlänge von 775 nm mit einer Pulsdauer um 150 fs und besitzt Pulsenergien um 750 μ J bei einer Repetitionsrate von 1 kHz. Eine detaillierte Beschreibung des Lasersystems folgt unter 3.2.2.2.

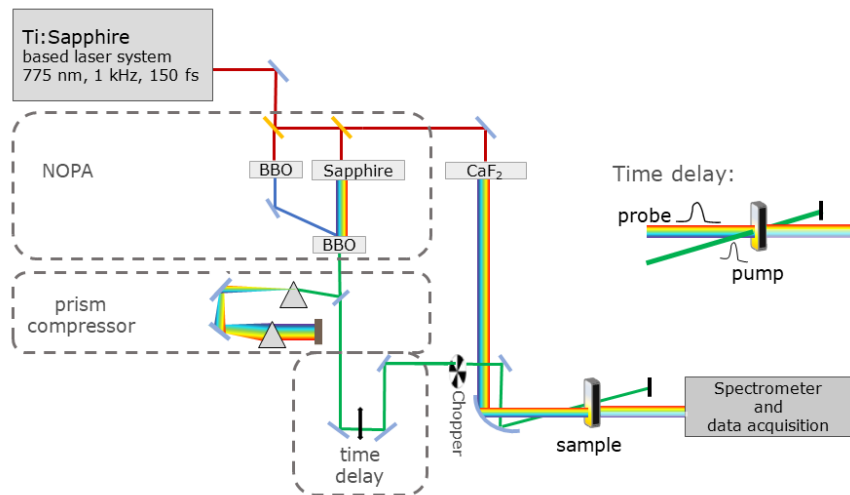


Abbildung 16 Schematischer Aufbau eines Anreg-/Abtast-Experiments zur Messung der transienten Absorption.

Bei dieser Messmethode werden zwei Laserpulse generiert. Ein erster Laserpuls – im Weiteren als Anregepuls bezeichnet – trifft auf die Probe und induziert hierbei einen bestimmten elektronischen Übergang. Das Auftreffen des Anregepulses auf die Probe wird als Zeitnullpunkt festgelegt. Ein zweiter Laserpuls, der Abtastpuls, trifft mit einer Verzögerung auf die angeregte Probe. Beide Laserpulse werden durch die Aufspaltung der Laserfundamentale durch einen Strahlenteiler generiert. Die zeitliche Verzögerung der Pulse wird über eine Verzögerungsstrecke (mechanischer Verschiebetisch) realisiert und im Laufe der Messung variiert. In den durchgeführten Experimenten konnte die Verzögerungsstrecke auf Werte zwischen 2 μ m – 30 cm eingestellt werden. Die Verzögerungszeit zwischen Anreg- und Abtastpuls variiert dahingehend von \sim 7 fs – 2 ns. Um eine gezielte Anregung zu gewährleisten kann die Laserfun-

damentale über verschiedene Prozesse der nichtlinearen Optik frequenzkonvertiert werden. Ein kurzer Überblick über diese Prozesse folgt im nächsten Abschnitt (3.2.2.3), wobei für eine detaillierte Beschreibung auf weiterführende Literatur verwiesen wird. Der Abtastpuls misst die Transmission der untersuchten Probe nach verschiedenen Verzögerungszeiten t . Hierfür wird die Laserfundamentale in Licht mit großer spektraler Breite umgewandelt, so kann sichergestellt werden, dass die Transmission über einen großen Wellenlängenbereich hinweg detektiert wird. Die transiente Absorption der Probe ΔA wird über Differenzbildung ermittelt (Gl. 11). Das Programm subtrahiert die Absorption der unangeregten Probe A_{unang} von der Absorption der angeregten Probe A_{ang} in Abhängigkeit zur Verzögerungszeit t . Die spektrale Auflösung ist hierbei abhängig vom Gitter des Monochromators. Für diese Arbeit wurde ein Richardson Gitter (33010BK01-230R) verwendet, welches eine Wellenlängendispersion von 2,3 nm zwischen zwei Messkanälen ermöglicht.

$$\begin{aligned} \Delta A(t) &= A_{ang}(t) - A_{unang}(t) \\ \Delta A(t) &= -\log_{10}\left(\frac{I_{ang}(t)}{I_0}\right) - \left(-\log_{10}\left(\frac{I_{unang}(t)}{I_0}\right)\right) \end{aligned} \quad (11)$$

Die Messungen der jeweiligen Intensitäten I wird durch einen Chopper im Strahlengang des Anrempulses möglich. Die Rotation des Choppers wurde so gewählt, dass er jeden zweiten Anrempuls blockiert, so kann sowohl die Absorption der unangeregten als auch der angeregten Probe detektiert werden.

Für einen Scan wird die Transmission der Probe bei verschiedenen Positionen des Abtastpulses auf der Verzögerungsstrecke gemessen. Die Anzahl der Positionen kann über das Programm eingegeben werden, wobei zwischen linearen und exponentiellen Schritten unterschieden wird. Die Abstände auf der Verzögerungsstrecke nehmen zunächst linear und später exponentiell zu. In dieser Arbeit wurden für beide Bereiche 50 Schritte gewählt. Diese Aufteilung findet sich auch in der Darstellung der transienten Absorptionsdaten wieder. Hier wird die Wellenlänge λ und die transiente Absorption ΔA gegen die Verzögerungszeit t in ps bis zu 1 ps linear und anschließend bis 1,2 ns exponentiell aufgetragen. Ein Farbcode gibt an, ob es sich um negative oder positive Absorptionsänderungen handelt. In dieser Arbeit wurde Rot für positive und Blau für negative Änderungen gewählt. Bei keiner Änderung sind die Daten in Weiß gezeigt.

3.2.2.2 Laserquelle

Das Kurzpuls-Lasersystem setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen. Die Erzeugung der ultrakurzen Laserpulse wird im Folgenden kurz beschrieben.

Der eingebaute Diodenlaser (InGaAs-Laser) fungiert im Dauerstrichmodus (cw, engl. *continuous wave*) als optische Pumpe für den Erbium-Glasfaseroszillator. Durch das Einkoppeln des cw-Strahls wird im aktiven Medium (Erbium dotierter Kern) eine Besetzungsinversion hervorgerufen. Diese ist Grundlage zur Erzeugung von ultraschnellen Pulsen. Der emittierte Lichtpuls wird über passive Modenkopplung verkürzt. Als Modenkopplung wird die konstruktive Interferenz mehrerer Moden bezeichnet. Die Modenkopplung des vorgestellten Lasersystems basiert auf einer nicht linearen Polarisationsdrehung der Moden durch den Durchgang durch ein nichtlineares Medium. Dadurch können niederenergetische Anteile des Pulses von der hochenergetischen Pulsmitte getrennt werden. Damit können Laserpulse mit einer Länge von ~ 100 fs bei einer Zentralwellenlänge von 1550 nm erzeugt werden. Die Pulse verfügen jedoch über eine relativ niedrige Energie im pJ-Bereich. Um die Pulsenergien an die spektroskopischen Messungen anzupassen, also um sie deutlich zu erhöhen findet anschließend die Verstärkung des Pulses statt. Hierzu ist es nötig die Zentralwellenlänge zu verändern, aus diesem Grund wird der Puls durch einen nichtlinearen Kristall (LiNbO_3) geleitet. Es findet die Frequenzverdoppelung statt, welche unter 3.2.2.3 näher beschrieben wird. Die Zentralwellenlänge wird dadurch auf 775 nm halbiert. Der kurze Puls wird danach an einem Gitter zeitlich gestreckt, sodass die Pulslänge ~ 200 ps beträgt. Die Verstärkung des Pulses findet in einem Resonator mit einem titandotierten Saphirkristall als aktives Medium statt. Der gedehnte Puls wird eingekoppelt und trifft auf den Ti:Saphir Kristall. Dieser befindet sich im Zustand der Besetzungsinversion durch optisches Pumpen eines Nd:YAG Nanosekundenlasers. Die Fundamentele des Nd:YAG Lasers erfährt zuvor eine Frequenzverdopplung, damit ein Puls der Wellenlänge 532 nm entsteht. Diese Frequenzverdoppelung findet in einem Kaliumtitanylphosphat Kristall (KTP) statt. Der eingekoppelte Puls des Erbium-Glasfaseroszillators nimmt über mehrere Umläufe im Resonator Energie des Ti:Saphir Kristalls auf und wird danach über eine Pockelszelle wieder ausgekoppelt. Die Auskopplung findet nach maximaler Verstärkung des 775 nm Pulses statt. Bevor der verstärkte Puls in das Experiment läuft, wird er zeitlich wieder komprimiert. Im sogenannten Gitterkompressor entstehen dann Pulse mit einer Zentralwellenlänge von 775 nm mit Pulsdauern von ~ 150 fs und Pulsenergien von ~ 750 μJ .

3.2.2.3 Anregpuls

Um die Anregung eines bestimmten Übergangs in der Probe zu gewährleisten, braucht es in einem Anreg-/Abtast-Experiment neben kurzen und intensiven Pulsen auch spektral variierbare Anregpulse. Diese auf die Absorption der Probe abgestimmten Anregpulse wurden im Laufe dieser Arbeit über verschiedene nichtlinear-optische Prozesse realisiert. So konnten Anregpulse bei 387,5 nm über Frequenzverdopplung, bei 470 - 600 nm über nichtkollinear optisch-parametrische Verstärkung und bei 435 nm über Summenfrequenz generiert werden. Diese Prozesse treten aufgrund der hohen Pulsintensitäten und damit verbundenen hohen elektrischen Feldstärken auf. Die Prozesse werden im Folgenden kurz erläutert.

Frequenzverdopplung (SHG)

Trifft ein Laserpuls mit hoher Intensität unter bestimmten Bedingungen auf einen nichtlinear optischen Kristall ohne Inversionszentrum kommt es zum Phänomen der Frequenzverdopplung (engl. *second harmonic generation*, SHG). Mit dem Eintreffen des Strahls mit einer bestimmten Frequenz ω findet im Kristall eine Überlagerung zweier Wellen statt. Im Kristall entstehen – bedingt durch einen bestimmten Einfallswinkel des Laserstrahls - Effekte, welche dazu führen, dass ein Strahl mit der doppelten Frequenz generiert wird. Die Verdopplung der Frequenz entspricht der Halbierung der Wellenlänge des Pulses (Abbildung 17). Im Messaufbau wurden β -Bariumborat (BBO) Kristalle zur Generierung der SHG eingesetzt. Die Effekte im Kristall werden durch die hohen Pulsintensitäten bedingt, denn dadurch kommt es zur nicht linearen

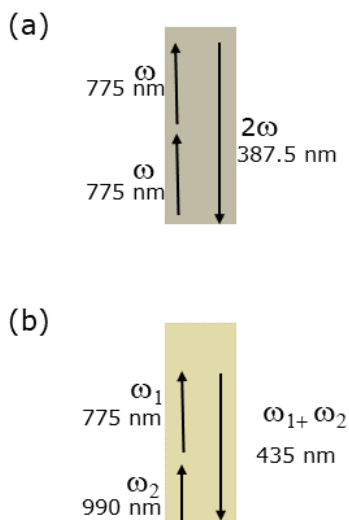


Abbildung 17 Schematische Darstellung der (a) Frequenzverdopplung und (b) der Summenfrequenzgenerierung mit Angabe der daraus resultierenden Wellenlängen.

linearen Beeinflussung der Polarisation P des Kristallmaterials. Die Polarisation hängt in der linearen Optik von der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 , der Suszeptibilität χ und der elektrischen Feldstärke E ab (Gl. 12).

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}(t) \quad (12)$$

Da hohe Pulsintensitäten der Laserpulse mit der Stärke des elektrischen Feldes einhergehen, kann die Polarisation jedoch nicht weiter linear ansteigen. Die Polarisation lässt sich in diesem Fall mit einer Reihenentwicklung beschreiben (Gl. 13).

$$\vec{P}(\vec{E}) = \epsilon_0 \sum_n \chi^n \vec{E}^n \quad (13)$$

Sobald hohe elektrische Feldstärken auftreten, müssen die nichtlinearen Beiträge beachtet werden. Diese führen zur Entstehung nichtlinearer Prozesse, welche wiederum zur Erzeugung neuer Frequenzen führen. Dies kann mathematisch über den Zusammenhang des elektrischen Feldes mit der Frequenz beschrieben werden. Hierfür wird die elektrische Feldstärke \vec{E} zweier Wellen mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 betrachtet (Gl. 14). Hierbei werden die Ausbreitungsrichtung und der Impuls der Wellen mit \vec{z} beziehungsweise \vec{k} angegeben. Daraus ergibt sich die Gleichung der Polarisation zweiter Ordnung (Gl. 15).

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{z})$$

$$\vec{E} = \vec{E}_1 \cos(\omega_1 t + \vec{k}_1 \cdot \vec{z}) + \vec{E}_2 \cos(\omega_2 t + \vec{k}_2 \cdot \vec{z}) \quad (14)$$

$$\vec{P}^2(\omega) = \varepsilon_0 \cdot \chi^2 \cdot (\vec{E}_0 \cdot \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{z}))^2 \quad (15)$$

$$\vec{P}^2(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \cdot \chi^2 \cdot \vec{E}_0^2}{2} - \frac{\varepsilon_0 \cdot \chi^2 \cdot \vec{E}_0^2}{2} \cdot \cos 2(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{z})$$

Summenfrequenz (SFG)

Die Summenfrequenz (engl. *sum frequency generation*, SFG) ist wie die SHG ein nichtlinear optischer Effekt zweiter Ordnung χ^2 . Tatsächlich handelt es sich bei der SHG um einen Spezialfall der SFG. Besitzen die Laserstrahlen beim Eintreffen im Kristall nicht die identische Frequenz, sondern unterscheiden sich in dieser, kommt es zur Mischung der Frequenzen (Gl. 16). Durch diesen Prozess können weitere Anregungspulse mit spezifischen Wellenlängen generiert werden.

$$\lambda_{SFG} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}} \quad (16)$$

Nichtkollinear optisch-parametrischer Verstärker (NOPA)

Zur Variation der Anregungswellenlänge wurde neben den vorgestellten nichtlinearen Prozessen auch ein nichtkollinear optisch-parametrischer Verstärker (engl. *non-collinear optical parametric amplifier*, NOPA) eingesetzt. Auch hier werden Effekte zweiter Ordnung ausgenutzt, um die Laserfundamentale in ihrer Frequenz zu verändern. Der Aufbau eines NOPA ist in Abbildung 16 und Abbildung 18 gezeigt.

Die Laserfundamentale wird für die Anpassung auf die Probenabsorption über einen Strahlenteiler in zwei Strahlen aufgeteilt. Ein Strahl wird in einen Saphirkristall fokussiert, um ein Weißlichtkontinuum zu generieren. Dieser Strahl wird in einem nachfolgenden BBO-Kristall als Seedpuls verwendet.

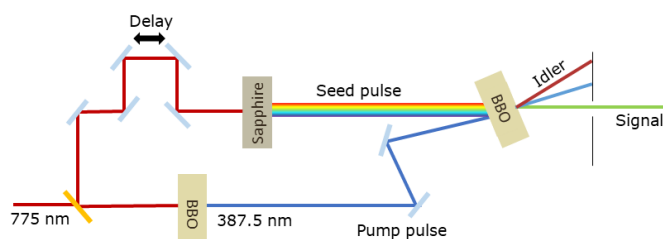


Abbildung 18 Schematischer Aufbau des NOPA zur Erzeugung des Anregpulses aus Seed- und Pumpimpuls.

Der zweite Puls wird ebenfalls in einen BBO-Kristall geleitet, wo der zuvor beschriebene SHG Prozess stattfindet. Dieser Puls mit der Wellenlänge 387,5 nm durchläuft den gleichen BBO-Kristall wie das erzeugte Weißlicht und wird weiter

als Pumpimpuls bezeichnet. Durch Überlagerung der Strahlen (Seed- und Pumpimpuls) findet die parametrische Konversion statt, wobei der eingestrahlte Pumpimpuls sich in zwei niederenergetische Pulse aufteilt. Diese zwei Pulse werden als Signal- und Idlerimpuls bezeichnet. Der Signalstrahl ist nach der Konversion oftmals mit bloßem Auge zu erkennen, da dessen Wellenlänge häufig im vis-Bereich liegt. Der Idlerstrahl befindet sich im IR-Bereich und ist lediglich mit Hilfsmitteln, wie einer IR-Karte zu sehen. Während der Überlagerung des Seed- und des Pumpimpulses im Kristall ist ein sogenannter Superfluoreszenzring zu erkennen. Über Justage des Einfallswinkels, der Weglängen und der Pulsintensitäten können bestimmte Bereiche des Seedimpulses durch den Pumpimpuls verstärkt werden. So kann der Wellenlängenbereich des Signalimpulses variiert und auf die Probenabsorption angepasst werden.

3.2.2.4 Datenanalyse

Die experimentell erhaltenen Daten der TA-Messungen zeigen wellenlängen- und verzögerungszeitabhängige Absorptionsänderungen der gemessenen Proben. Die mehrdimensionalen Datensätze lassen sich über sogenannte TA-Mappen darstellen. Wie bereits erwähnt sind sowohl positive als auch negative Absorptionsänderungen möglich. Diese sind in den TA-Mappen durch einen Farbcode voneinander unterscheidbar. Die Mechanismen, die zu diesen Absorptionsänderungen führen werden im Folgenden kurz erläutert (Abbildung 19).

Durch die Anregung der Probe über den angepassten Anregimpuls kommt es zur Population höherer Zustände. Diese Population geht mit einer Depopulation des Grundzustandes einher. Trifft nun der Abtastimpuls auf die angeregte Probe so ist eine verringerte Absorption im Vergleich zur Absorption der unangeregten Probe messbar. Diese beobachtbare negative Absorptionsänderung wird als Grundzustandsbleichen (engl. *ground state bleaching*, GSB) bezeichnet. Sind negative Änderungen im spektralen Bereich der Fluoreszenz der Probe zu erkennen, so handelt es sich um stimulierte Emission (SE). Diese kommt durch Wechselwirkungen zwischen angeregter Probe und Abtastimpuls zustande.

Sind positive Absorptionsänderungen zu beobachten so können diese zum einen durch die Absorption höherer Zustände erklärt werden (engl. *excited state absorption*, ESA). Zum anderen kann es auch zu einer photoinduzierten Absorption (PA) kommen. Hier absorbiert zum Beispiel ein, durch die Anregung entstandenes, Photoprodukt oder ein Übergangszustand.

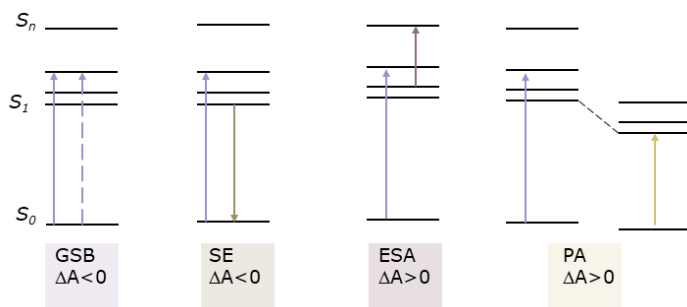


Abbildung 19 Schematische Darstellung einiger Prozesse, die in einem TA Experiment eine Absorptionsänderung hervorrufen.

Da in der vorliegenden Arbeit vorwiegend Quantenpunktproben beziehungsweise Systeme mit einer Quantenpunktprobe untersucht wurden, wird kurz auf die Signale dieser Materialien eingegangen.

Allgemein zeigen Quantenpunktproben intensive Bleichsignale im Bereich des $1S_{3/2}(h)$ - $1S(e)$ -Übergangs und schwächere im spektralen Bereich höherer Übergänge. Dieses Bleichen wird durch den sogenannten *state-filling* Effekt hervorgerufen.^[23] Mit diesem wird die verminderte Absorption beschrieben, die durch die bereits stattgefundenene Besetzung der Energieniveaus im Leitungsband nach Auftreffen des Anregungspulses hervorgerufen wird. Dies hat zur Folge, dass weniger Ladungsträger aus dem Leitungsband in höhere Niveaus angeregt werden können. Das GSB Signal beschreibt daher die Population des $1S(e)$ -Zustandes. Ein Zerfall des GSB Signals kann daher zur Beschreibung der Rekombination der Ladungsträger herangezogen werden. Weiter sind SE Signale im Bereich der statischen Emission zu beobachten. Durch die geringe Verschiebung der Fluoreszenz im Vergleich zur Absorptionsbande des niedrigsten exzitatorischen Übergangs kommt es oftmals zu einer Überlagerung der negativen Absorptionsänderungen. Des Weiteren treten ESA Signale im Bereich höherer Wellenlängen auf. Oftmals kann eine zum GSB Signal hypsochrom verschobene PA beobachtet werden. Diese resultiert aus der Wechselwirkung höher angeregter Ladungsträger mit naheliegenden Zuständen.^[98] Die Exzitonen üben einen Stark-Effekt auf die Zustände aus und bedingen so eine Veränderung der Größe der Bandlücke.^[98,99]

Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern, werden mehrere Scans pro Probe und Anregungspuls aufgenommen. Ein Scan beinhaltet eine vollständige Messung der transienten Absorption für die eingestellte Verzögerungszeit von Anreg- zu Abtastpuls. Die einzelnen Scans werden dann gemittelt. Die Mittelung und alle weiteren Korrektur- und Analyseschritte wurden mit

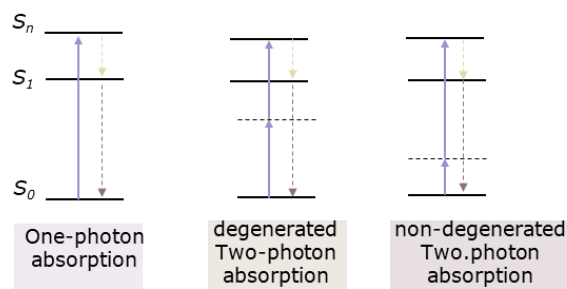
dem von C. Slavov entwickelten Programm OPTIMUS ausgeführt.^[100] Die mathematischen Schritte sind in der dazu erschienen Publikation nachzulesen.^[100]

Nach der Mittelung der Scans, können die gemessenen Daten um den während der Messung entstandenen wellenlängenabhängigen *Chirp* (Ausdehnen und Verzerren) der Laserpulse korrigiert werden. Dies ist besonders notwendig, um die Daten im *fs*-Bereich richtig interpretieren zu können. Weiter ist es für den Bereich kurzer Verzögerungszeiten von zentraler Rolle, die Messdaten vom kohärenten Artefakt zu separieren. Die Daten können um dieses korrigiert werden, indem das reine Lösungsmittel unter den gleichen Bedingungen wie die jeweilige Probe gemessen wird. Die Daten des Lösungsmittels sollten lediglich das Artefakt zeigen. Beide Datensätze können in das Programm geladen werden und eine Analyse des Artefakts wird vorgenommen. Ein Artefakt zeigt Absorptionsänderungen, welche durch das reine Lösungsmittel oder die Küvette hervorgerufen werden und nicht von der eigentlichen Probe erzeugt werden. Nach der Separation des Artefaktes können die Daten anhand von Einzeltransienten oder Spektren bei festen Verzögerungszeiten analysiert und diskutiert werden. Einzeltransienten sind Absorptionsänderungen bei einzelnen Abtastwellenlängen, die den zeitlichen Verlauf eines bestimmten Signals zeigen. Durch Spektren bei festen Verzögerungszeiten (auch als Zeitschnitte bezeichnet) können Signaländerungen wellenlängenabhängig zu einem bestimmten Zeitpunkt der Messung dargestellt werden. Weiter können die Datensätze dahingehend charakterisiert werden, dass es möglich ist Lebenszeiten für einzelne Prozesse zu erhalten. Hierzu wird eine globale Lebenszeit Analyse (GLA) durchgeführt. Im Laufe einer GLA werden multiexponentielle Funktionen an die Datenpunkte angepasst, um deren Verlauf zu beschreiben. Über einen im Programm enthaltenen Algorithmus können lokale und globale Parameter erhalten werden. Die lokalen Parameter werden für jede Abtastwellenlänge separat angepasst und ergeben letztendlich die Amplitude der Exponentialfunktion. Anhand des Vorzeichens der Amplitude ist festgelegt, ob die angepasste Funktion ansteigt oder abfällt. Globale Parameter sind für alle Abtastwellenlängen gleich und können als Lebenszeit interpretiert werden. Durch die GLA werden die zerfallsassoziierten Spektren (engl. *decay associated spectra*, DAS) erhalten. So können Aufbau und Zerfall der einzelnen Signale charakterisiert werden. Funktionen mit negativer Amplitude beschreiben entweder den Aufbau eines positiven Signals oder etwa den Zerfall eines negativen Signals (Bleichen). Umgekehrt wird der Aufbau eines negativen Signals oder der Zerfall eines positiven Signals durch Funktionen mit einer positiven Amplitude beschrieben.

3.3 Zwei-Photonen Spektroskopie

Zwei-Photonen Spektroskopie untersucht die Fähigkeit einer Substanz zwei Photonen quasi-simultan zu absorbieren und so einen angeregten Zustand zu erreichen. Hierfür entspricht die Summe der Energie der zwei aufgenommenen Photonen der Übergangsenergie der Substanz. In vielen Fällen besitzen die beiden aufgenommenen Photonen die gleiche Wellenlänge, also in etwa die Hälfte der Wellenlänge, welche im Ein-Photonenfall einen elektronischen Übergang generiert. Dies wird als entartete Zwei-Photonen Absorption bezeichnet (engl. *de-generated*). Verfügen die aufgenommenen Photonen über unterschiedliche Wellenlängen so wird von nicht entarteter Zwei-Photonen Absorption gesprochen (engl. *non-degenerated*).^[101] Die Absorption zweier niederenergetischer Photonen wird oftmals über die Existenz eines virtuellen Energieniveaus erklärt (Abbildung 20). Dieses Niveau besitzt eine sehr kurze Lebenszeit (~ 5 ps)^[102] und wird als Resultat der Wechselwirkung zwischen Photon und Molekül beschrieben. Es ist hervorzuheben, dass es sich nicht um einen Eigenzustand handelt.

Die erste Beschreibung der Zwei-Photonen Absorption stammt aus der Dissertation von M. Goepfert-Mayer aus dem Jahr 1931.^[103] M. Goepfert-Mayer beschrieb schon damals die theoretische Möglichkeit dieser Absorption. Experimentell



konnte dies erst 1961 nach Erfindung des Lasers gezeigt werden, da hohe Photonendichten die Grundlage für eine Zwei-Photonen Absorption bilden.^[104] Hier besteht auch der Hauptunterschied zwischen einer Ein-Photonen- und einer Zwei-Photonen-

Anregung. Denn ist die Absorption im Ein-Photonen Fall noch linear abhängig von der eingestrahlten Lichtintensität so ist eine quadratische Abhängigkeit im Zwei-Photonen Fall für eine entartete Absorption nachgewiesen.^[101] Die hohe Lichtintensität ist wie bereits erwähnt nur mittels Laserstrahl möglich. Dieser wird zusätzlich in der Probe fokussiert. Hier findet die Zwei-Photonen Absorption in nur einem sehr kleinen Volumen um den Fokuspunkt statt. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass weniger Probe angeregt wird und folglich weniger Photoschaden entsteht (Abbildung 21). Außerdem kann mit niederenergetischen Photonen im IR Bereich ein tieferes Durchdringen der Probe erreicht werden, da die Photonen nur um den Fokuspunkt herum tatsächlich von der Probe

Abbildung 20 Schematische Darstellung der Ein- und Zwei-Photonen Absorption (lila). Nach Anregung in ein höheres Niveau S_n relaxiert das System in den niedrigsten angeregten Zustand S_1 (gelb). Von diesem Zustand gelangt es über strahlende oder nicht-strahlende Relaxation (braun) wieder in den Grundzustand S_0 . Die Zwei-Photonen Absorption verläuft über ein virtuelles Niveau (gestrichelte Linie). Weiter ist diese Absorption anhand der Energien der aufgenommenen Photonen in zwei Kategorien einzuordnen: entartet und nicht entartet.

absorbiert werden. Weiter ermöglicht die Verwendung von Zwei-Photonen Absorbern das Arbeiten innerhalb des photo-therapeutischen Fensters. In diesem spektralen Bereich absorbieren biologische Proben nur sehr gering, was einen Photoschaden der Probe verringert.

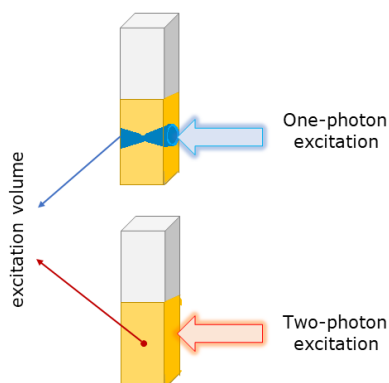


Abbildung 21 Schematische Darstellung des angeregten Volumens innerhalb einer Küvette nach Ein- und Zwei-Photonen Anregung.

Nicht jede Substanz ist aber in der Lage zwei Photonen zeitgleich zu absorbieren. Aufgrund der zahlreichen Vorteile werden stets neue Verbindungen auf ihre Zwei-Photonen Absorption untersucht. Die theoretischen Grundlagen und Bedingungen werden hier nun kurz beschrieben.

Die Anregung einer Verbindung über Ein-Photonen und Zwei-Photonen Absorption liefert oftmals unterschiedliche Ergebnisse bezogen auf die Besetzung angeregter Zustände. Dies ist zurückzuführen auf die Unterschiede in den Auswahlregeln der jeweiligen Anregung. [101]

Diese Auswahlregeln wurden bereits in mehreren Arbeiten und Veröffentlichungen ausgehend von der Dipol Annäherung hergeleitet und beschrieben. [105-107] Zusammengefasst bedingt die Molekülsymmetrie die Auswahlregeln für die Zwei-Photonen-Absorption. Ausgehend von einem zentrosymmetrischen Molekül mit Inversionszentrum sind zwei-Photonen Übergänge ausschließlich erlaubt, sobald die Parität der beteiligten Zustände gleich ist. Die Parität gibt an, ob sich das Vorzeichen eines Zustands, beziehungsweise eines Molekülorbitals, nach Inversion ändert. Sobald dessen Vorzeichen nach Spiegelung unverändert vorliegt, so spricht man von einer geraden Parität. Umgekehrt wird die Veränderung des Vorzeichens durch Inversion als ungerade Parität bezeichnet. Das heißt also konkret für einen Übergang in einem zentrosymmetrischen Molekül, dass dieser nur von einem geraden Grundzustand in einen geraden angeregten Zustand erlaubt ist. Im Ein-Photonen Fall sind diese Übergänge Paritätsverboten. Aus diesem Grund können mittels Zwei-Photonen Spektroskopie angeregte Zustände untersucht werden, welche mittels Ein-Photonen Anregung nicht populiert werden. Bei Verbindungen ohne Inversionszentrum gilt die Zwei-Photonen Auswahlregel nicht. Jedoch lässt sich feststellen, dass zentrosymmetrische Verbindungen im Allgemeinen stärkere Zwei-Photonen Absorber sind. Mathematisch kann dies anhand der Gleichung für die Wahrscheinlichkeit eines Zwei-Photonen Übergangs S_{fg} gezeigt werden (Gl. 17). [108] Es gehen in diese Betrachtung die Differenz der Dipolmomente $\Delta\mu_{gf}$ des Grundzustands g zum angeregten Zustand f , die Energiedifferenz E_{gi} zwischen Grundzustand und Übergangszustand i und die jeweiligen photoinduzierten Übergangsdipolmomente der

Übergänge μ von Grundzustand zum Übergangszustand und von Übergangszustand zu angeregtem Zustand mit ein.

$$S_{fg} = \frac{1}{5} \left[\left(\frac{\Delta\mu_{gf}\mu_{gf}}{h\nu} \right)^2 + \sum_{i \neq f,g} \left(\frac{\mu_{gi}^2 \mu_{if}^2}{(E_{gi} - h\nu)^2} \right) \right] \quad (17)$$

Bei nicht-zentrosymmetrischen Molekülen ist der zweite Teil der Gleichung verglichen mit zentrosymmetrischen Molekülen oftmals deutlich kleiner, da $E_{gi} - h\nu$ in nicht-zentrosymmetrischen Verbindungen größere Werte annimmt.^[108]

Um die Güte eines Zwei-Photonen Absorbers unabhängig von dessen Struktur quantitativ angeben zu können eignet sich der Zwei-Photonen Einfangquerschnitt σ_{2P} (engl. *two-photon cross section*). Dieser wird, wie der Extinktionskoeffizient ε im Ein-Photonen Fall, nach Lambert-Beer definiert, nur dass eben keine lineare, sondern eine quadratische Abhängigkeit zum eingestrahlten Licht besteht (Gl. 18). Wobei Φ für den Photonenfluss, z für die Ausbreitungsrichtung des Lichts und N für die Anzahl der Moleküle im Grundzustand steht.

$$\frac{d\Phi}{dz} = -\sigma_{2P} \cdot N \cdot \Phi^2 \quad (18)$$

Falls es durch die gewählte Anregung im untersuchten Molekül ebenfalls zu einer Ein-Photonen Absorption kommt, muss der Term um diesen Beitrag korrigiert werden. Mit der Beziehung $\phi = \frac{I}{E_{photon}}$ ergibt sich für Gleichung 18 folgender Ausdruck:

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{\sigma_{2P} \cdot N \cdot I^2}{E_{photon}} - \varepsilon \cdot N \cdot I \quad (19)$$

Die Einheit für den Zwei-Photonen Einfangquerschnitt wird standardmäßig nicht in $\text{cm}^4\text{s}/\text{Molekül}\cdot\text{Photon}$ angegeben, sondern in der Einheit Göppert-Mayer (GM). Es gilt $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4\text{s}/\text{Molekül}\cdot\text{Photon}$.

Der Zwei-Photonen Einfangquerschnitts wird ausgedrückt über Gleichung 20^[108], in welche die experimentell bestimmte Halbwertsbreite der Zwei-Photonen Absorptionsbande Γ , der Brechungsindex-abhängige Faktor L zur Beschreibung des elektrischen Feldes sowie die Wahrscheinlichkeit eines Zwei-Photonen Übergangs S_{fg} mit eingeht. Weitere Parameter sind die Frequenz der aufgenommen Photonen ν , die Lichtgeschwindigkeit c , die elektrische Feldkonstante ε_0 und der Brechungsindex n . Für zentrosymmetrische Moleküle lässt sich diese nicht triviale Beschreibung durch die Proportionalität zu den Übergangsdipolmomenten der beteiligten Übergänge vereinfachen. ^[108]

$$\sigma_{2P} = \frac{2\pi h\nu^2 L^4}{\varepsilon_0^2 n^2 c^2} \cdot \left(\frac{1}{\Gamma}\right) S_{fg}$$

$$\sigma_{2P} \approx C \frac{\mu_{gi}^2 \mu_{if}^2}{\left(\left(\frac{E_{gi}}{h\nu}\right) - 1\right)^2} \cdot \Gamma \quad (20)$$

In den folgenden Abschnitten werden zwei Methoden zur Messung der Zwei-Photonen Absorption vorgestellt. Zum einen die Zwei-Photonen induzierte Fluoreszenz Messung (engl. *two-photon induced fluorescence*, TPiF) und zum anderen das z-Scan Experiment. Die Messmethoden können in direkte und indirekte Methoden unterteilt werden, wobei z-Scan als direkte und TPiF als indirekte Methoden gelten. In der vorliegenden Arbeit wurde die Zwei-Photonen Absorption über die TPiF Methode ermittelt. Eine z-Scan Anlage befindet sich zurzeit noch in der Aufbau- und Implementierungsphase. Es sollte betont werden, dass durch keine der vorgestellten Methoden eine exakte Angabe der Zwei-Photonen Einfangquerschnitte möglich war, da unter anderem die Konzentration der Proben nicht zweifelsfrei angegeben werden können und die Pulsform des Anrempulses Abweichungen zu einem für die genaue Kalkulation benötigten Gaußprofils zeigt.

3.3.1 TPiF

Die Zwei-Photonen induzierte Fluoreszenz Messung (engl. *two-photon induced fluorescence*, TPiF) gehört zu den indirekten Methoden zur Bestimmung der Zwei-Photonen Absorption. Hierbei wird ein Laserpuls über ein Mikroskopobjektiv (Olympus) in der Probe fokussiert. Die hohe Pulsintensität um den Fokalpunkt herum bedingt in Zwei-Photonen Absorbern eine Anregung in einen höheren Zustand. Nach Relaxation in den niedrigsten angeregten Zustand kommt es bei einigen Chromophoren zur strahlenden Relaxation in den Grundzustand (Kasha Regel). Diese Emission wird im Experiment mit einem zweiten Objektiv (Olympus) gesammelt und zur Detektion (Spektrograph *SpectraPro 300i* von Acton Research und CCD-Kamera von Roper Scientific) weitergeleitet. Der Aufbau ist in Abbildung 22 schematisch dargestellt.

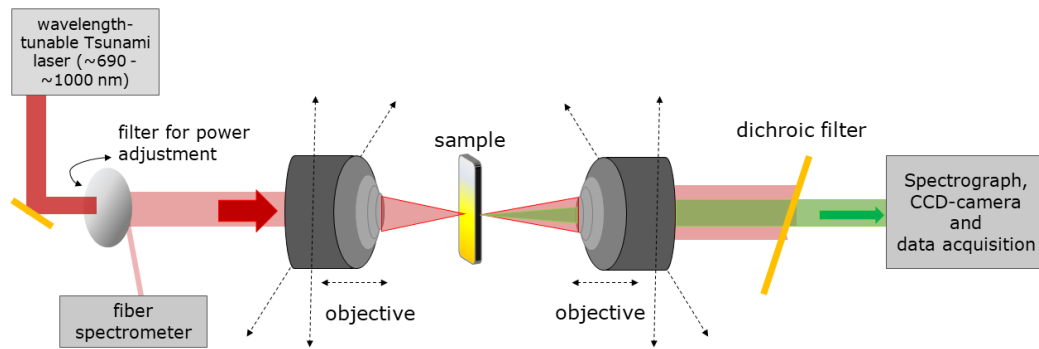


Abbildung 22 Schematischer Aufbau des TPIF Experiments.

Die Emission nach einer Zwei-Photonen Anregung gilt als Beleg für eine Zwei-Photonen Absorption. Es wird also nicht direkt die Zwei-Photonen Absorption einer Substanz gemessen, sondern ein nachgeschalteter Prozess, dessen Ursprung die Zwei-Photonen Absorption sein muss. Dies ist aufgrund des einfachen Aufbaus ein beliebtes und weitverbreitetes Experiment im Gebiet der Zwei-Photonen Forschung. Mittlerweile ist es sogar möglich über Datenbanken auf die Fluoreszenzspektren und die ermittelten Zwei-Photonen Einfangquerschnitte von vielen Chromophoren zuzugreifen.^[109-111]

Anhand von TPIF Messungen kann der Zwei-Photonen Aktionsquerschnitt σ_{2PA} (engl. *two-photon action cross section*) ermittelt werden. Dieser wird aus dem Produkt des Zwei-Photonen Einfangquerschnitts σ_{2P} und der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{2P} gebildet (Gl. 21).

$$\sigma_{2PA} = \Phi_{2P} \cdot \sigma_{2P} \quad (21)$$

Die Quantenausbeute Φ_{2P} kann theoretisch direkt über die im Experiment gemessene Fluoreszenz berechnet werden. Die Bestimmung der Parameter gestaltet sich jedoch in der Praxis als schwierig. Oftmals wird aufgrund der Unsicherheiten, die die Detektion und die Anregungsstrahlcharakteristika betreffen, der Aktionsquerschnitt über Gleichung 22 ermittelt. Dies ist möglich, sobald eine Referenzprobe mit bekanntem Zwei-Photonen Aktionsquerschnitt $\sigma_{2PA,ref}$ unter exakt gleichen Bedingungen wie die Probe gemessen wurde. Es wird dann das Verhältnis der Fluoreszenzsignale $\langle F(t) \rangle$, der Konzentrationen c und der Fluoreszenzquantenausbeute σ_{2P} gebildet, wobei die Indizes „sample“ für die neue Probe und „ref“ für die Referenzsubstanz stehen.

$$\sigma_{2PA,sample} = \frac{\langle F(t) \rangle_{sample}}{\langle F(t) \rangle_{ref}} \cdot \frac{c_{ref}}{c_{sample}} \cdot \frac{\sigma_{2P,ref}}{\sigma_{2P,sample}} \cdot \sigma_{2PA,ref} \quad (22)$$

Ist die Fluoreszenzquantenausbeute nach Zwei-Photonen Anregung nicht bekannt wird in vielen Fällen näherungsweise auf die Fluoreszenzquantenausbeute nach Ein-Photonen Anregung zurückgegriffen. Dies ist jedoch nur sinnvoll, wenn durch die unterschiedlichen Anregungen tatsächlich derselbe angeregte Zustand besetzt wird.

Um eine Anregung durch Ein-Photonen Absorption und andere Konkurrenzprozesse ausschließen zu können, sollte zusätzlich zu Anregungswellenlängen-abhängigen Messungen eine Anregungsintensitäts-abhängige Messung durchgeführt werden. Auf diese Weise kann gezeigt werden, ob die detektierte Fluoreszenz quadratisch von der Pulsintensität abhängt.

3.3.2 z-Scan

Das z-Scan Experiment gehört zu den direkten Methoden der Bestimmung der Zwei-Photonen Absorption. Ursprünglich wurde diese Methode genutzt, um nicht-lineare Brechungsindizes zu ermitteln.^[112] In einem Experiment zur Messung der Zwei-Photonen Absorption wird die Probe entlang der Achse des Anregungsstrahls bewegt. Hierbei wird die Transmission des Strahls durch die Probe in Abhängigkeit zur Probenposition gemessen. Der Anregstrahl wird bevor er die Probe passiert über eine Linse fokussiert. Dadurch ändert sich der Strahldurchmesser und damit verbunden auch die Intensität im Bereich nach der Linse. Die Probe wird zu der Position des Fokuspunktes hin- und darüber hinaus weiterbewegt und erfährt so variierende Pulsintensitäten. Der abgeschwächte Strahl wird nun positionsabhängig detektiert. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 23 dargestellt. Der z-scan Aufbau wurde in den bestehenden TPiF Aufbau implementiert. Beide Anlagen werden mit der gleichen Laserquelle betrieben.

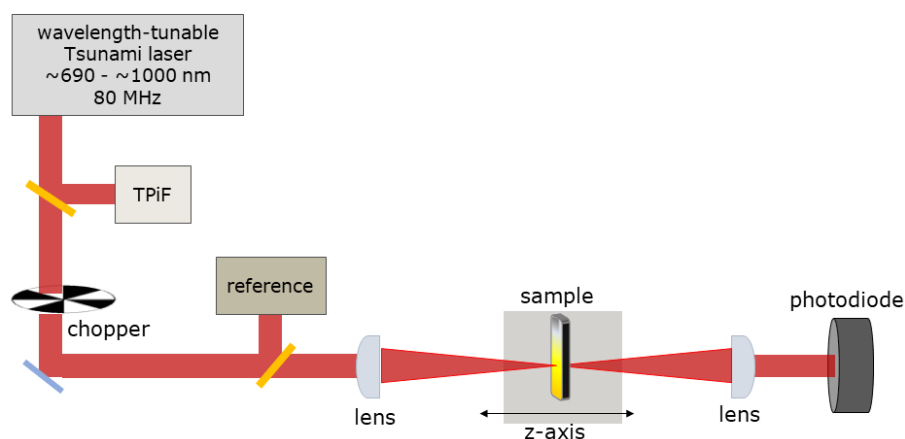


Abbildung 23 Schematische Darstellung des z-Scan Aufbaus. Die Probe ist auf einem Verschiebetisch fixiert, welcher sich entlang des Anregstrahls bewegt.

Mit diesem Aufbau könnten auch nicht-lineare Brechungsindizes bestimmt werden, es wäre lediglich der Einbau einer Apertur vor der Detektion nötig. Man spricht in diesem Fall von einem geschlossenen z-Scan Aufbau (engl. *closed aperture z-scan*).^[113] Für die Bestimmung der Zwei-Photonen Absorption wird keine Apertur verwendet, man bezeichnet diesen Aufbau als offenen z-Scan (engl. *open aperture z-scan*).^[114]

Bedingung für die Bestimmung des Zwei-Photonen Einfangquerschnitts einer Probe mittels z-Scan Experiment ist die Symmetrie der Anregstrahlintensität um den Fokuspunkt. Nur dadurch kann über die Transmission der Probe an verschiedenen z-Positionen auf die Zwei-Photonen Absorption geschlossen werden. Durch ihre quadratische Abhängigkeit von der auftreffenden Pulsintensität sollte sich die Transmission mit der z-Position der Probe ändern. Die stärkste Absorption, also geringste Transmission, sollte am Fokuspunkt messbar sein. Diese Position ist definiert als Nullpunkt ($z=0$). Das Entfernen der Probe aus dem Fokus in die eine oder in die andere Richtung, sollte in der Erhöhung der Transmission resultieren (vgl. Abbildung 24). Nach Nag *et al.*^[114] kann aus der experimentell bestimmten Transmission T , der Probenposition z , der Rayleighlänge z_0 , der Anregstrahlintensität am Fokuspunkt I_0 und der Probenlänge (Küvettenlänge) L der Zwei-Photonen Absorptionskoeffizient β berechnet werden (Gl. 23). Bei dieser Betrachtung wird davon ausgegangen, dass das Pulsprofil einer idealen Gaußform entspricht.

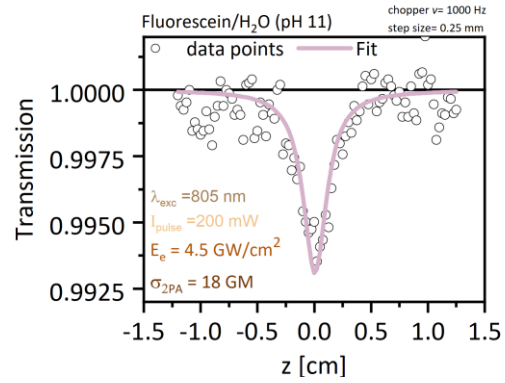


Abbildung 24 Daten eines z-Scan Experiments bei 805 nm Anregung. Es wurde das Referenzfluorophor Fluorescein (pH 11) untersucht. Die Datenpunkte wurden angepasst (lila) und der Zwei-Photonen Einfangquerschnitt wurde bestimmt. Die Daten wurden von Y. Aydogan (AK Wachtveitl) bereitgestellt.

$$T(z) = 1 - \frac{\beta I_0 L}{2^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)} \quad (23)$$

Anhand des Koeffizienten β kann über Gleichung 24 der Zwei-Photonen Einfangquerschnitt bestimmt werden.

$$\sigma_{2P} = \frac{\beta \cdot h\nu \cdot 10^3}{Nc} \quad (24)$$

Hier fließen die Avogadrokonstante N , die Probenkonzentration c und das Plancksche Wirkungsquantum h sowie die Frequenz des Anregpulses ν mit ein.

Synthese der Quantenpunkte

Die Synthesen der Quantenpunkte erfolgten nach dem sogenannten Heiß-Injektionsverfahren, welches auch als *hot injection* Methode bekannt ist.^[115] Hier werden *Precursorlösungen* der jeweiligen Kationen und Anionen hergestellt. Bei einer hohen Temperatur der Kationenlösung wird die *Precursorlösung* der Anionen zügig hinzugegeben. Die Zugabe findet unter einer Inertgasatmosphäre (Ar) statt und bedingt das sofortige Entstehen von Quantenpunktkeimen. Durch den Temperaturunterschied der beiden *Precursorlösungen* kommt es zur Absenkung der Temperatur im Reaktionskolben, was die Entstehung von neuen Keimen unterdrückt. Wird die Temperatur wieder erhöht kommt es zum Wachstum der Keime durch die Anlagerung von freiem *Precursor*material. Die hohe Konzentration der *Precursor* bedingen eine hohe Keimanzahl, jedoch wachsen nicht alle Keime zu größeren Quantenpunktpartikeln heran, sondern es kommt zum Zerfall einzelner Keime deren Material sich an andere anlagert. Dieser Prozess ist als Ostwald-Reifung bekannt.^[116] Das Partikelwachstum findet durch koordinierende Liganden (Abbildung 25) in den Lösungen langsam statt, was zu wenigen Kristalldefekten führen soll.^[115,116]

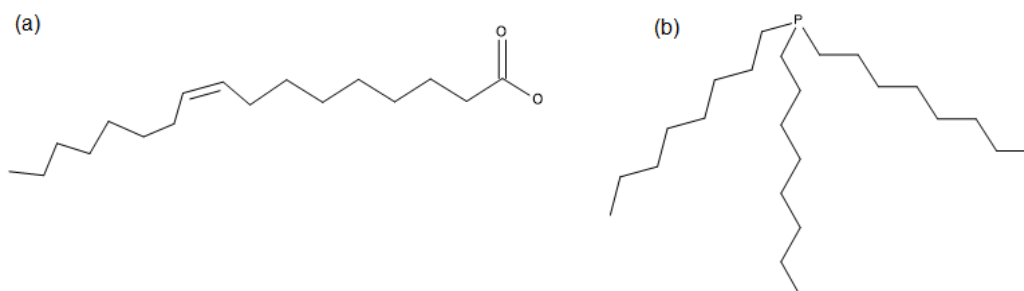


Abbildung 25 Strukturformeln der eingesetzten Liganden zur Quantenpunktsynthese. Strukturformel von (a) OA und (b) TOP.

Die Wachstumsphase, in welcher die Quantenpunktdurchmesser steigen, wird durch ein Abkühlen der Reaktionslösung gestoppt. Entstandene Quantenpunkte werden aufgereinigt und ihre Eigenschaften über die Aufnahme von Absorptions- und Emissionsspektren überprüft. Zum einen kann über das Maximum des niedrigsten exzitonischen Übergangs die Größe der Partikel abgeschätzt werden und zum anderen kann über die Halbwertsbreite dieser Absorptionsbande auf die Homogenität der Größenverteilung geschlossen werden. In den Emissionsspektren wird die Fluoreszenzintensität ermittelt und weiter wird über die Stärke der *trap state* Emission erkennbar, ob das Kristallgitter oder die Oberfläche der Quantenpunkte viele Defekte aufweisen.^[117] Die Quantenpunkte

liegen nach der Aufreinigung als Suspension in Toluol vor und werden in verschlossenen Fläschchen aus Braunglas im Kühlschrank ($\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) aufbewahrt. Die Liganden verbleiben auch nach der Aufreinigung an der Oberfläche der Quantenpunkte und stabilisieren somit die Suspension.^[115] In Abbildung 26 wird die Entstehung von CdS Quantenpunkten schematisch dargestellt.^[118]

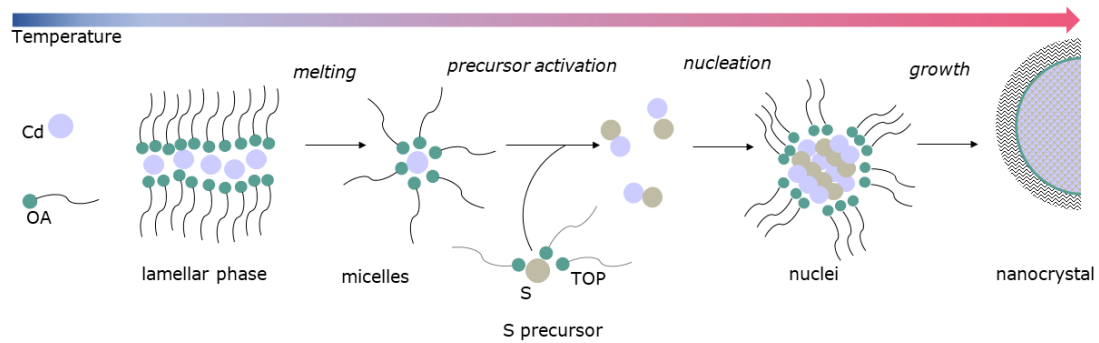


Abbildung 26 Schematische Darstellung der CdS Quantenpunkt Synthese.^[118]

Alle Quantenpunkte wurden im Lösungsmittel ODE synthetisiert. Für die Synthese wurden literaturbekannte Vorschriften übernommen und schließlich angepasst. Da bei der verwendeten Methode, die Parameter Temperatur, Dauer der Wachstumsphasen und Ionenverhältnis eine bedeutende Rolle spielen, wurden diese Parameter variiert, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten.

4.1 Materialien

Alle Materialien, die zur Synthese der Quantenpunkte eingesetzt wurden, wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Chemikalien sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Eingesetzte Materialien und deren Lieferanten zur Synthese der Quantenpunkte.

Liganden	Hersteller/Lieferant
Ölsäure (OA; tech. 90 %)	Sigma Aldrich
Trioctylphosphin (TOP, tech. 90 %)	Sigma Aldrich
<i>Lösungsmittel</i>	
1-Octadecen (ODE; tech. 90 %)	Acros Organics
Ethanol (EtOH; 99,8 %)	Sigma Aldrich
Methanol (MeOH)	Acros Organics
Dimethylsulfonoxid (DMSO)	Acros Organics
Toluol (99,95 %)	Sigma Aldrich
Aceton (99 %)	Sigma Aldrich
<i>Quantenpunktmaterialien</i>	
Cadmiumoxid (CdO; 99,5 %)	Sigma Aldrich
Selen (Se, 99,9 %)	Sigma Aldrich
Schwefel (S; >99,5 %)	Sigma Aldrich
Zinkstearat (tech.)	Sigma Aldrich
Zinkoxid (ZnO; >99 %)	Sigma Aldrich
<i>Farbstoffe</i>	
Cumarin 343	Lambda Physik

4.2 Kernsynthese

4.2.1 ZnSe

In der Literatur sind zahlreiche Synthesevorschriften zur Herstellung von ZnSe Quantenpunkten zu finden. Um den *Se-Precursor* herzustellen, wird Se in ODE gelöst, wobei TOP oder TOPO als Liganden verwendet werden. Als *Zn-Precursor* wird oftmals ZnO in Verbindung mit unterschiedlichen Liganden, wie LA (Laurinsäure), HDA (Hexadecylamin) und OA vorgeschlagen.^[119-121] Auch die Spanne der Reaktionstemperatur reicht von 180 – 300 °C. Die Durchführung dieser Synthesen führte jedoch nicht zum Erhalt von ZnSe Quantenpunkte mit starker Emission.

Die in dieser Arbeit in Kapitel 5 eingesetzten ZnSe Quantenpunkte wurden schließlich nach einer leicht abgeänderten Synthesevorschrift von Reiss *et al.*^[122] hergestellt. Es wurde Zinkstearat (0,475 mmol) in 9,5 mL ODE unter

Rückfluss auf ~ 280 °C erhitzt, um Zn-Monomere zu erhalten. Eine Besonderheit hierbei ist die Herstellung der *Precursorlösung* unter Luft und nicht unter Intergasatmosphäre. Für den Se-Precursor wurde Se (0,475 mmol) in 1,2 mL TOP in einem Ultraschallbad bei ~ 35 °C gelöst. Diese Lösung wurde über eine Spritze zügig zum Zn-Precursor hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde mit Hilfe eines Heizpilzes wieder auf eine Temperatur von 250 °C erhitzt. Nach einer bestimmten Wachstumsphase (1 – 60 min) wurde der Heizpilz entfernt und die Reaktionslösung unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht.

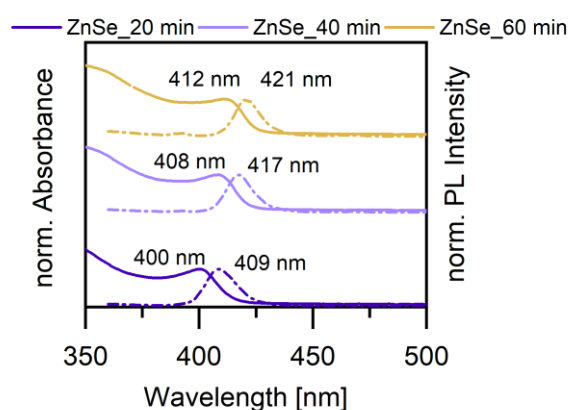


Abbildung 27 Absorptions- und Emissionsspektren von ZnSe in Toluol nach variierender Wachstumsdauer.

Nachdem die Quantenpunktsuspension abgekühlt war, wurde mit der Aufreinigung der Partikel begonnen. Die Partikel wurden zunächst mit Methanol versetzt, wobei sich zwei Phasen bildeten. Die Methanolphase wurde entfernt und die organische Phase wurde mehrmals durch Zugabe von Aceton gewaschen. Nach jedem Waschschrift wurde die Probe für ca. 15 min zentrifugiert und der Überstand abgenommen, bis die Quantenpunkte schließlich als Niederschlag ausfielen. Der Niederschlag wurde unter Vakuum getrocknet, mit Toluol resuspendiert und in einem lichtundurchlässigen Glasgefäß aufbewahrt. Über die Aufnahme von statischen Absorptions- und Emissionsspektren der Proben konnte die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften mit der Wachstumsdauer verfolgt werden. Die Spektren ausgewählter ZnSe Quantenpunkte in Toluol sind in Abbildung 27 gezeigt. Die wichtigsten Parameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst, wobei der Partikeldurchmesser anhand der Näherung von Mei *et al.* bestimmt wurde.^[123] Dieser Partikeldurchmesserbestimmung liegt die effektive Masse Näherung (engl. *effective mass approximation*) zugrunde.^[124]

Nachdem die Quantenpunktsuspension abgekühlt war, wurde mit der Aufreinigung der Partikel begonnen. Die Partikel wurden zunächst mit Methanol versetzt, wobei sich zwei Phasen bildeten. Die Methanolphase wurde entfernt und die organische Phase wurde mehrmals durch Zugabe von Aceton gewaschen. Nach jedem Waschschrift wurde die Probe für ca. 15 min zentrifugiert und der Überstand abgenommen, bis die Quantenpunkte schließlich als Niederschlag ausfielen. Der Niederschlag wurde unter Vakuum getrocknet, mit Toluol resuspendiert und in einem lichtundurchlässigen Glasgefäß aufbewahrt. Über die Aufnahme von statischen Absorptions- und Emissionsspektren der Proben konnte die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften mit der Wachstumsdauer verfolgt werden. Die Spektren ausgewählter ZnSe Quantenpunkte in Toluol sind in Abbildung 27 gezeigt. Die wichtigsten Parameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst, wobei der Partikeldurchmesser anhand der Näherung von Mei *et al.* bestimmt wurde.^[123] Dieser Partikeldurchmesserbestimmung liegt die effektive Masse Näherung (engl. *effective mass approximation*) zugrunde.^[124]

Tabelle 3 Zusammenfassung der Parameter der ZnSe Synthesen in Abhängigkeit von der Wachstumsdauer.

ZnSe			
Wachstumsdauer	20 min	40 min	60 min
Absorptionsmaximum	400 nm	408 nm	412 nm
Halbwertsbreite	10 nm	9 nm	9 nm
Emissionsmaximum	409 nm	417 nm	421 nm
Partikeldurchmesser ^[123]	3,72 nm	4,33 nm	4,64 nm
Reaktionstemperatur	250 °C		
Monomerverhältnis (Zn:Se)	1:1		

Die ZnSe Quantenpunkte zeigten eine geringe Stabilität in Toluol. Bereits nach 24 h war kaum mehr Fluoreszenz messbar. Aufgrund dessen wurde eine Schale auf die Partikel (Wachstumsdauer 20 min) aufgewachsen (siehe Abschnitt 4.3 Synthese der Kern/Schale Nanopartikel).

4.2.2 CdS

Die CdS Kerne der Studien aus Kapitel 5 wurden nach einer Synthesevorschrift von Yu *et al.* synthetisiert.^[125] Der *S-Precursor* wurde über das Lösen von S (0,0036 g, 0,1 mmol) bei 50 °C im Ultraschallbad in 1 mL ODE hergestellt. Im Dreihalskolben wurde CdO (0,026 g, 0,2 mmol) in 7,6 mL ODE und 0,5 mL OA bei 260 °C unter Ar-Atmosphäre gelöst. Nachdem die Lösung farblos wurde, wurde die Temperatur auf 240 °C verringert. Die S-Lösung wurde zügig hinzugegeben und die Temperatur für 1 min auf 240 °C gehalten. Nach genau einer Minute wurde der Heizpilz entfernt und die Lösung kühlte auf Raumtemperatur ab. Danach folgte die Aufreinigung der CdS Quantenpunkte durch Zugabe von Methanol und Aceton (V/V, 1:3). Nach dem Entfernen des Überstandes wurde die Prozedur wiederholt, bis die Quantenpunkte ausfielen. Anschließend wurden sie unter Vakuum getrocknet und in 2 mL ODE aufgenommen. Die Qualität der Kerne wurde über deren Absorptions- und Emissionsspektren überprüft. Die Parameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Partikelgröße von 2,6 nm wurden nach der Formel von Yu *et al.* berechnet.^[28]

Tabelle 4 Daten der synthetisierten CdS Quantenpunkte.

CdS

Wachstumsdauer	60 s
Absorptionsmaximum	373 nm
Halbwertsbreite	18 nm
Emissionsmaximum	393 nm
Partikeldurchmesser ^[28]	2,6 nm
Reaktionstemperatur	240 °C
Monomerverhältnis (Cd:S)	2:1

Die CdS Quantenpunkte zeigten eine starke *trap state* Emission, durch das Aufwachsen einer ZnS Schale konnten Oberflächendefekte der Quantenpunkte minimiert und somit die Fluoreszenzintensität gesteigert werden.

4.2.3 CdSe

Die in Kapitel 6 vorgestellten CdSe Quantenpunkte wurden wie folgt synthetisiert. Für die *Cd-Precursorlösung* wurde CdO (0,026 g, 0,2 mmol) und 2 mL OA in 10 mL ODE unter Ar-Atmosphäre bei 200 °C gelöst. Hierfür wurden die Chemikalien in einen Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Thermometer und Ar-Zufluss überführt und ein Heizpilz angebracht. Die *Se-Precursorlösung* setzte sich aus Se (0,0079 g, 0,1 mmol) und 0,5 mL TOP als Ligand in 1,5 mL ODE zusammen. Se löste sich im Ultraschallbad bei 35 °C. Die *Precursor* wurden bei 205 °C zügig vermischt, wobei der Heizpilz bereits zuvor entfernt wurde. Die Temperatur der Reaktionslösung sank nach der Zugabe auf ~190 °C. Mit Hilfe eines Wasserbads wurde die Temperatur (nach ~30 s) weiter verringert, um das Wachstum zu stoppen. Die Partikel wurden nach vollständigem Abkühlen auf Raumtemperatur aufgereinigt. Hierzu wurde der Suspension Ethanol zugefügt, nach dem Ausschütteln wurde die Ethanolphase entfernt und zu der Quantenpunktsuspension wurde mehrmals Aceton gegeben. Nach jeder Zugabe von Aceton wurde die Suspension abzentrifugiert, bis die Quantenpunkte ausfielen. Die Quantenpunkte wurden unter Vakuum getrocknet und in Toluol oder ODE aufgenommen. Die Parameter ausgewählter CdSe Quantenpunkte sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die CdSe Partikel zeigten, verglichen mit ZnSe, eine höhere Stabilität in Toluol und ODE. Um jedoch die Stabilität weiter zu erhöhen und die optischen Eigenschaften optimal auf das gewünschte Hybridsystem anzupassen wurde eine ZnS Schale auf CdSe (Wachstumsdauer ~30 s) aufgewachsen.

Tabelle 5 Daten ausgewählter CdSe Quantenpunkte nach deren Synthese in Abhängigkeit von der Wachstumsdauer.

CdSe

Wachstumsdauer	30 s	45 s	60 s
Absorptionsmaximum	478 nm	489 nm	510 nm
Halbwertsbreite	19 nm	18 nm	18 nm
Emissionsmaximum	492 nm	504 nm	525 nm
Partikeldurchmesser ^[28]	2,16 nm	2,26 nm	2,45 nm
Reaktionstemperatur	205 °C		
Monomerverhältnis (Cd:Se)	2:1		

Die in Kapitel 7 vorgestellten CdSe Quantenpunkte wurden im AK Basché (Uni Mainz) synthetisiert. Die Synthesevorschrift kann der Referenz 99 entnommen werden. ^[99]

4.3 Synthese der Kern/Schale Nanopartikel

Für eine höhere Stabilität gegenüber Licht und äußeren Einflüssen sowie zur Verringerung der Toxizität der Cadmiumbasierten Quantenpunkte wurde eine ZnS aufgewachsen. Des Weiteren handelt es sich bei ZnS um ein Material mit großer Bandlückenbreite, was den Transfer von Ladungsträgern auf anliegende organische Moleküle vermindern sollte. Außerdem konnte die Anzahl an Fehlstellen auf der Quantenpunktoberfläche durch den Schalenwachstum verringert werden, was zur Reduktion der *trap state* Emission und damit verbunden auch zu höheren Fluoreszenzquantenausbeuten führte. Die ZnS Schale basierte für Cadmiumhaltige Quantenpunktkerne auf den *Precursormaterialien* ZnO und S. ZnSe/ZnS wurde mit *Precursorlösungen* aus Zinkstearat und S synthetisiert. Die Menge der verwendeten Schalenmaterialien wurde für den jeweiligen Kern berechnet.

4.3.1 ZnSe/ZnS

ZnSe Kerne (20 min) wurden nach der Aufreinigung in 8 mL ODE aufgenommen und zu der Mischung der Precursorlösungen hinzugefügt. Hierfür wurde S (0,009 g, 0,285 mmol) in 0,3 mL TOP im Ultraschallbad bei 40 °C gelöst. Zinkstearat (0,018 g, 0,285 mmol) wurde mit dem *S-Precursor* in den Dreihalskolben überführt und die Lösung wurde unter Ar-Atmosphäre auf 150 °C erhitzt. Nach 30 min wurde der Heizpilz entfernt und die Lösung kühlte auf Raumtemperatur ab. Die Aufreinigung der entstandenen Partikel orientierte sich an der Aufreinigung der Kerne. Die Partikel wurden in Toluol aufgenommen und es wurden ihre optischen Eigenschaften untersucht (Tabelle 6).

Tabelle 6 Optische Eigenschaften und Reaktionstemperatur der ZnSe/ZnS Partikel.

ZnSe/ZnS

Absorptionsmaximum.	400 nm
Halbwertsbreite	14 nm
Emissionsmaximum	415 nm
Reaktionstemperatur	150 °C

4.3.2 CdS/ZnS

Für die Synthese von CdS/ZnS Partikeln basierte die berechnete Menge an ZnO und S auf der Veröffentlichung von *Dong et al.*^[126,127] Es wurde ZnO (0,097 g, 1,2 mmol) in 8 mL OA und 12 mL ODE bei 280 °C unter Ar-Atmosphäre gelöst. S (0,038 g, 1,2 mmol) wurde in 3 mL ODE zu den CdS Kernen ($\sim 4,3 \times 10^{-7}$ mol) in 1,8 mL ODE hinzugefügt. Nachdem ZnO vollständig gelöst vorlag, wurde CdS mit *S-Precursor* bei 240 °C zügig zur Lösung gegeben. Die Wachstumsphase wurde nach 15 min durch das Entfernen des Heizpilzes gestoppt. Die Kern/Schale Partikel wurden nach dem zuvor beschriebenen Ablauf aufgereinigt. Die Partikel wurden in Toluol aufgenommen und ihre optischen Eigenschaften untersucht (Tabelle 7).

Tabelle 7 Optische Eigenschaften und Reaktionstemperatur der CdS/ZnS Partikel.

CdS/ZnS	
Absorptionsmaximum.	418 nm
Halbwertsbreite	13 nm
Emissionsmaximum	429 nm
Reaktionstemperatur	240 °C

4.3.3 CdSe/ZnS

CdSe Kerne wurden für die Synthese von CdSe/ZnS Partikeln in 4 mL ODE aufgenommen. Es wurde ZnO (0,024 g, 0,3 mmol) in jeweils 2 mL OA und ODE bei 280 °C unter Ar-Atmosphäre gelöst. Die Temperatur der Lösung wurde anschließend auf >80 °C gehalten, um ein Ausfallen von ZnO zu verhindern. Es wurde S (0,013 g, 0,4 mmol) in 0,5 mL TOP und 0,5 mL ODE im Ultraschallbad gelöst. Weiter wurden die CdSe Partikel unter Ar-Atmosphäre auf 250 °C erhitzt. Die S-Precursorlösung wurde hinzugegeben und nach 2 min wurde auch die Zn-Precursorlösung zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Nach weiteren 10 min wurde die Heizquelle entfernt und die Quantenpunktsuspension kühlte auf Raumtemperatur ab. Auch hier wurden die gleiche Aufreinigung durchgeführt wie schon zur Aufreinigung der CdSe Kerne. Die Partikel wurden in Toluol aufgenommen und ihre optischen Eigenschaften untersucht (Tabelle 8).

Tabelle 8 Optische Eigenschaften und Reaktionstemperatur der CdSe/ZnS Partikel.

CdSe/ZnS	
Absorptionsmaximum.	505 nm
Halbwertsbreite	26 nm
Emissionsmaximum	525 nm
Reaktionstemperatur	250 °C

Quantenpunkte als Zwei-Photonen

Antennen

Materialien, die fähig sind zwei Photonen zeitgleich zu absorbieren, um in einen angeregten Zustand zu gelangen, sind für viele Forschungsbereiche interessant, da sie ein Arbeiten innerhalb eines spektralen Bereichs ermöglichen, welcher auch als photo-therapeutisches Fenster bezeichnet wird. In diesem Bereich werden wässrige Komponenten kaum elektronisch angeregt, was vor allem ein Arbeiten mit biologischen Proben, wie zum Beispiel Zellen erleichtert. Die Eindringtiefe des Lichts aus diesem Bereich in organisches Gewebe ist demnach hoch. Besonders das Vermeiden von zytotoxischem UV-Licht zur Untersuchung von zellinternen Mechanismen ist hierbei von Bedeutung. Da diese Mechanismen und Prozesse oftmals noch unverstanden sind, fokussieren sich meist Forschungsgruppen der Medizin, Pharmazie, Biochemie und Biologie auf die Erforschung dieser Abläufe. Das Verstehen dieser Prozesse gilt als Grundlage für neue Ansätze in der Therapieentwicklung für zahlreiche Krankheiten. Um diese Grundlagen zu schaffen, muss es möglich sein, die Kontrolle über den Start von biologischen Mechanismen zeitlich und räumlich zu erlangen. Ein Ansatz, um diese Kontrolle zu erreichen, bildet der Einsatz von photolabilen Schutzgruppen. Jedoch sind aktuell nur sehr wenige photolabile Schutzgruppen (auch *Photocage*) bekannt, welche zum einen außerhalb des Absorptionsspektrums von Wasser effizient *uncagen* und zum anderen nicht über zytotoxische UV-Belichtung aktivierbar sind. Aus diesem Grund wird versucht neue *Photocages* zu entwerfen. Ein weiterer Lösungsansatz für dieses Dilemma ist die Verwendung von zwei-Photonen-Absorbern als Antenne für effiziente photolabile Schutzgruppen. Hierbei soll ein schon bewährter *Photocage* mit einem zwei-Photonen-Absorber gekoppelt werden, welcher nach Anregung die Energie auf den *Cage* überträgt und somit das *Uncaging* induziert. Ein bekannter Vertreter der zwei-Photonen-Absorber ist die Materialgruppe der Halbleiter-Nanokristalle.^[128-131] So entstand die Idee eines Hybridsystems aus Quantenpunkt und *Photocage*.

Um die Bedingungen für das Gelingen dieses Projekts zu erfüllen, wurde ein Quantenpunkt gesucht, welcher nicht nur chemisch stabil und photostabil ist, sondern auch über eine möglichst geringe Toxizität verfügt. Außerdem ist eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute ebenso entscheidend, wie der Überlapp der Fluoreszenz mit der Absorption des Cages, um den Anforderungen eines FRET Prozesses zu genügen. Der *Photocage* wurde im Arbeitskreis von Prof.

Heckel (Goethe Universität, Frankfurt am Main) im Rahmen der Doktorarbeit von Yvonne Becker synthetisiert und uns zur Verfügung gestellt. Hierbei handelt es sich um einen neuartigen NDBF-*cage* mit einem Absorptionsmaximum um 420 nm. Zunächst werden die Ergebnisse der Charakterisierung von ZnSe- und CdS-basierten Quantenpunkten und des Modellsystems aus CdS/ZnS Nanokristallen und dem Farbstoff Cumarin 343 beschrieben. Anschließend werden die spektroskopischen Untersuchungen am Hybridsystem aus CdS/ZnS Nanokristallen und dem Photocage Az-NDBF vorgestellt und diskutiert.

5.1 ZnSe-basierte Quantenpunkte

Mit Hinblick auf das spätere Anwendungsgebiet wurde versucht die Toxizität der Antenne in diesem Projekt möglichst gering zu halten. Auf Grund dessen wurden zunächst schwermetallfreie ZnSe Nanokristalle synthetisiert, welche hinsichtlich ihrer Wirkung auf biologische Systeme in der Literatur als weniger bedenklich eingestuft werden. Eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute sowie der Photostabilität wurde durch das Aufwachsen einer ebenfalls schwermetallfreien ZnS-Schale erreicht.^[132] Die Toxizität solcher ZnSe/ZnS Kern/Schale Partikel wurde 2020 von Reshma *et al.* in *in vitro* und *in vivo* Modellen untersucht. In dieser Studie konnte sowohl *in vitro* kein Einfluss auf die Zellebendigkeit als auch *in vivo* keine Änderung der hämatologischen Parameter sowie kein Verlust an Körper- oder Organgewicht festgestellt werden.^[133] Bedingung für den Einsatz dieser Quantenpunkte als Antenne ist neben ihrer geringen Toxizität und hohen Stabilität auch, wie zuvor erwähnt, die Fähigkeit effizient Energie auf gekoppelte Moleküle zu transferieren. Um dies zu gewährleisten, war bei der Synthese der Partikel nicht nur eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute, sondern auch ein Emissionsmaximum im Bereich der Absorption des organischen Moleküls im Hybridsystem essenziell.

5.1.1 Statische Charakterisierung von ZnSe und ZnSe/ZnS Quantenpunkten

Die Absorption von NDBF-Photocages liegt im UV/vis-Bereich (~400 nm), weshalb die Emissionsbande der ZnSe/ZnS Partikel ebenfalls in diesem spektralen Bereich liegen muss. Diese kurzwellige Emission wird durch einen geringen Partikeldurchmesser erreicht. Das Kernwachstum wurde aufgrund dessen durch niedrige Temperaturen und kurze Wachstumsphasen unterdrückt. So wurden ZnSe-Kerne mit einem Absorptionsmaximum des niedrigsten exzitonischen Übergangs um 400 nm erhalten (Abbildung 28).

Diese Bande ist nicht nur deutlich separiert von der starken UV-Absorption, sondern sie weist zusätzlich eine geringe Halbwertsbreite von 14 nm auf. Beides spricht für eine kleine Partikelgrößenverteilung.^[134] Auch die schmale Emissionsbande mit einem Maximum um 415 nm kann diese Annahme bestätigen. Die spektrale Lage der Emission liegt im geforderten Bereich. Nach der Synthese von ZnSe und ZnSe/ZnS Nanokristallen konnten die Quantenpunkte hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften und ihrer Stabilität miteinander verglichen werden. Das Absorptions- und Emissionsverhalten hat sich durch das Aufwachsen

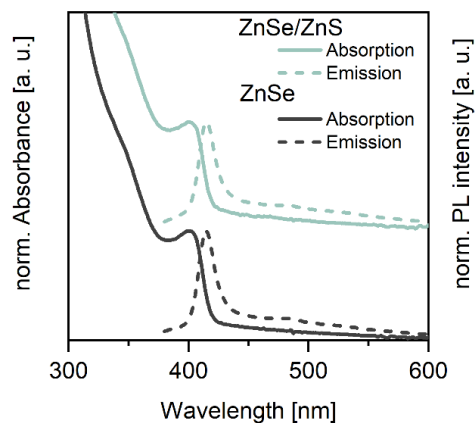


Abbildung 28 Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der ZnSe (grau) und ZnSe/ZnS Quantenpunkte (grün). Die Emissionsspektren wurden nach einer Anregung bei 370 nm aufgenommen.

der Schale hinsichtlich der spektralen Lage der Maxima nicht verändert (vgl. Abbildung 28). Beide Partikelarten besitzen eine starke Absorption im UV-Bereich, das lokale Absorptionsmaximum liegt bei 400 nm und das Emissionsmaximum bei 415 nm. Ein Schalenwachstum zeigt sich demnach bei diesen Partikeln nicht durch Verschiebung der spektralen Lage der Banden, obwohl der Partikeldurchmesser des Nanokristalls vergrößert wurde. Eine Verschiebung der Banden ist bei Typ-I Partikeln nicht zu erwarten, da beide Ladungsträger bei diesem Typ von Kern/Schale Partikeln auf den Kern begrenzt sein sollten. Aus diesem Grund entsprechen die Daten der statischen UV/vis-Spektren der Hypothese. Ein deutlicher Unterschied zwischen den Partikeln kann jedoch durch Belichtung der gelösten Quantenpunkte mit UV-Licht anhand der Photostabilität nachgewiesen werden. Hierfür wurde die Absorptionsänderung in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer betrachtet (Abbildung 29a). Die Absorption des niedrigsten exzitonischen Übergangs sinkt nach einer Belichtungsdauer von 15 min im Fall der ZnSe Partikel um 15 %, wohingegen bei den Kern/Schale Partikeln lediglich eine Reduktion um 5 % zu erkennen ist. Selbst nach 60 min Belichtungsdauer sinkt die Absorption der ZnSe/ZnS Quantenpunkte nur um 10 %. Durch das Schalenwachstum kann die Stabilität der Nanopartikel demnach enorm gesteigert werden. Neben der Steigerung der Photostabilität kann auch eine Erhöhung der Emissionsintensität bewirkt werden (Abbildung 29b). Jedoch besitzen beide Partikelarten mit hoher Wahrscheinlichkeit Kristalldefekte, durch welche es zu Fallenzuständen kommt. Aus diesen Fallenzuständen wird eine zusätzliche Emission beobachtet, die rotverschoben zur eigentlichen Emissionsbande auftritt. Diese Defekte führen zu einer verbreiterten Emissionsbande und zu einer niedrigeren Fluoreszenzquantenausbeute bei 415 nm.

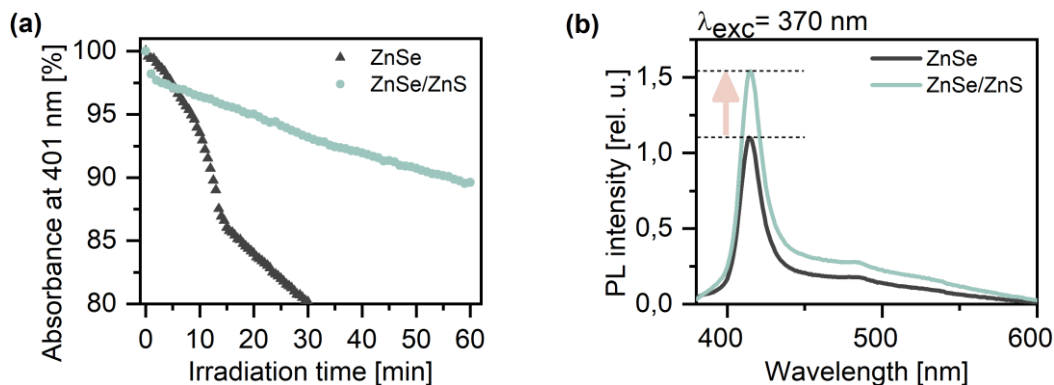


Abbildung 29 (a) Vergleich der Absorptionsänderung durch Belichtung von ZnSe und ZnSe/ZnS in Prozent. Die Proben wurden mit einer LED (365 nm) belichtet und es wurde alle 60 s ein Absorptionsspektrum aufgenommen. (b) Emissionsspektren der ZnSe (grau) und ZnSe/ZnS Partikel (grün) nach einer Anregung bei 370 nm. Der Emissionsanstieg zwischen reinen Kernen und Kern/Schale-Partikeln wird mit einem Pfeil gekennzeichnet.

5.1.2 Zeitaufgelöste Charakterisierung von ZnSe/ZnS Quantenpunkten

Zeitaufgelöste transiente Absorptionsmessungen wurden an ZnSe und ZnSe/ZnS Partikeln zunächst mit einer Anregung über SHG bei 387,5 nm durchgeführt. Der Anrempuls im UV wurde anhand des hohen Extinktionskoeffizienten der Quantenpunkte in diesem Bereich gewählt. Beide Quantenpunktproben wiesen eine optische Dichte um 0,5 bei der Anregungswellenlänge auf, um die Dynamik in allen Messungen bei ähnlicher Teilchenkonzentration zu untersuchen. Die transienten Daten sind in Abbildung 30 gezeigt, wobei negative Absorptionsänderungen in blau und positive in Rot dargestellt werden. Die Signale werden im Folgenden detailliert beschrieben, da die Absorptionsänderungen aller Quantenpunkte, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sich ähneln und aufgrund dessen immer wiederkehren.

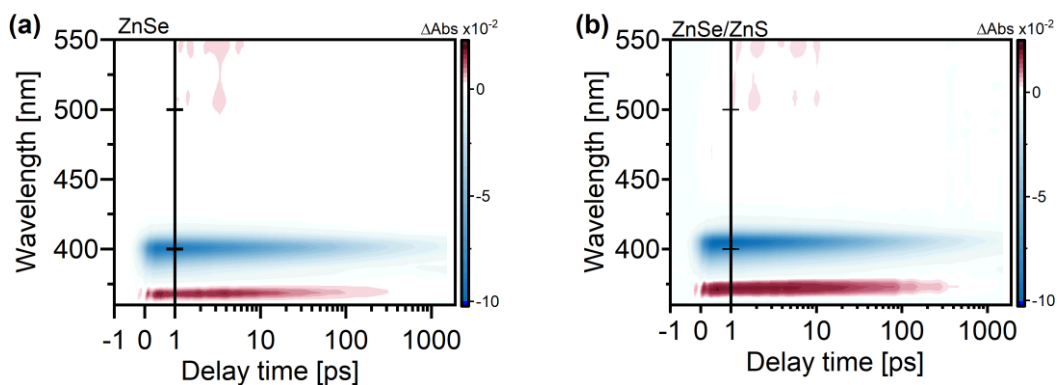


Abbildung 30 Transiente Absorption nach Anregung bei $\lambda_{exc} = 387,5$ nm und einer Energie von $I_{pump} = 40$ nJ/Puls von (a) ZnSe und (b) ZnSe/ZnS.

Durch das ähnliche Absorptionsspektrum von ZnSe und ZnSe/ZnS sind auch die Signale der transienten Absorption im gleichen Wellenlängenbereich zu finden. Bei beiden Quantenpunkten ist ein starkes, langlebiges negatives Signal zwischen 380 nm und 425 nm messbar. Bei dieser instantanen Absorptionsänderung im Bereich des niedrigsten exzitonischen Übergangs und der Fluoreszenz handelt es sich um das Grundzustandsbleichen (GSB) und die stimulierte Emission (SE) der Partikel. Das schwach positive Signal um 370 nm, dessen Lebenszeit ebenfalls mehrere hundert Pikosekunden beträgt, kann der photoinduzierten Absorption (PA) zugeordnet werden. Das GSB der Quantenpunkte spiegelt direkt die Besetzung des $1S(e)$ Zustandes wider, da das Signal durch die Anwesenheit eines Elektrons im angeregten Zustand hervorgerufen wird. Diese Besetzung verhindert teilweise den Übergang eines weiteren Elektrons in den zweifach spinentarteten $1S(e)$ Zustand. Diese Blockade des $1S(e)$ - $1S_{3/2}(h)$ Übergangs bezeichnet man als *state filling* Effekt. Die zusätzliche Absorption im UV-Bereich resultiert aus der Wechselwirkung zwischen den naheliegenden Niveaus und den angeregten Ladungsträgern. Das elektrische Feld der Exzitonen übt nach Anregung einen Stark-Effekt auf die naheliegenden Energieniveaus aus, was zu einer spektralen Verschiebung führt.^[30] Somit verändert sich die Resonanzenergie für den jeweiligen Übergang der weiteren Elektronen-Loch-Paare und eine neue Absorptionsbande taucht als positives Signal auf. Beide Effekte werden in den Daten deutlich und prägen die Dynamik der Quantenpunkte maßgeblich.

Die Lebenszeiten der beschriebenen Prozesse wurden mit Hilfe des Matlab Programms OPTIMUS^[100] ermittelt, hierfür wurden die Daten einer globalen Lebenszeitanalyse (GLA) unterzogen. Diese Art der Datenanalyse ist in Abschnitt 3.2.2.4 Datenanalyse genauer beschrieben. Um die transienten Daten vollständig zu beschreiben sind jeweils vier Zeitkonstanten nötig, welche den Aufbau von GSB, SE und PA und deren Zerfälle beschreiben. Die kurze Zeitkonstante τ_1 (~ 1 ps) spiegelt den ladungsträgerinduzierten Stark-Effekt höher angeregter Zustände auf den $1S(e)$ - $1S_{3/2}(h)$ Übergang wider. Die Zeitkonstanten τ_2 (~ 10 ps) und τ_3 (~ 100 ps) können dem Zerfall des GSB und der SE zugeordnet werden. Da die untersuchte Suspension Quantenpunkte mit teilweise unterschiedlicher Oberflächenpassivierung beinhaltet, können die Ladungsträger in verschiedene Fallenzustände gelangen. Je nach Fallenzustand variiert die Relaxationszeit (~ 10 - ~ 100 ps).^[135] Die Lebenszeit des restlichen GSB kann mit der letzten Zeitkonstante beschrieben werden, die für beide Proben um 1 ns liegt (Appendix 1). Durch die vergleichsweise hohe Intensität des Anregungspulses von 40 nJ/Puls werden jedoch zusätzliche Zerfallskanäle eröffnet, welche zu einer Verkürzung der Lebenszeiten führen. Zu diesen zusätzlichen Prozessen zählt zum Beispiel die Generierung von Multiexzitonen und die dadurch resultierende Auger-Rekombination. Deshalb ist im Allgemeinen von einer höheren

Lebenszeit der beschriebenen Prozesse auszugehen. Da die gesteigerte Stabilität und Fluoreszenzintensität für die Kern/Schale Partikel durch die bisher beschriebenen Experimente gezeigt werden konnten, werden im Folgenden nur die transienten Daten dieser Quantenpunkte nach Zwei-Photonen-Anregung vorgestellt.

Um eine Zwei-Photonen-Anregung von ZnSe/ZnS zu erreichen, wurde die Pumpintensität erhöht und eine Zentralwellenlänge von 775 nm eingestellt. Zur Anregung konnte demnach die Laserfundamentale genutzt werden. Die hohen Pumpintensitäten führten jedoch zu breiten und starken Artefakten (Abbildung 31), welche einer sicheren Interpretation der Daten bei kurzen Verzögerungszeiten erschweren.

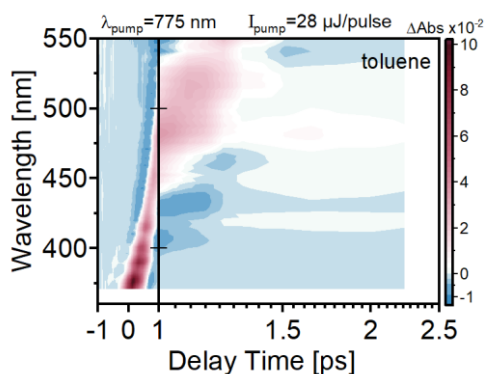


Abbildung 31 Artefakt in Toluol bei hohen Anrempulsenergien bei einer Anregungswellenlänge von 775 nm.

Nichtsdestotrotz sind Absorptionsänderungen nach Zwei-Photonen-Anregung der Kern/Schale Partikel messbar (Abbildung 32). Zunächst fallen die Gemeinsamkeiten der transienten Daten nach Ein- und Zwei-Photonen-Anregung auf. Deutlich wird unter anderem das langlebige, negative Signal um 400 nm. Dieses entspricht dem GSB des niedrigsten exzitonischen Übergangs der Quantenpunkte. Eine Zwei-Photonen-Anregung der Quantenpunkte wurde demnach realisiert.

Weiter ist durch den Vergleich der Einzeltransienten bei 403 nm zu erkennen, dass die Dynamik des GSB nach Ein- und Zwei-Photonen-Anregung sehr ähnlich ist (Abbildung 32b). In beiden Fällen kommt es zum instantanen Auftreten der negativen Absorptionsänderung. Der Zerfall des GSB beginnt bereits nach wenigen hundert Femtosekunden und nach ~ 20 ps ist die Hälfte des Signals abgebaut. Auch übersteigt in beiden Experimenten die Lebenszeit des Bleichsignals den Zeitbereich des Messfensters von ~ 1.5 ns.

In den zum $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ Übergang rot (>425 nm) und blau (<390 nm) verschobenen Wellenlängenbereichen sind positive Absorptionsänderungen zu erkennen, welche die größte Intensität bei kurzen Verzögerungszeiten (<1 ps) aufweisen. Das Signal im UV-Bereich entspricht der durch den Stark-Effekt hervorgerufenen PA (~ 375 nm), die auch schon nach Ein-Photonen-Anregung beobachtet wurde. Die zusätzliche Absorption im Roten kann als Absorption höherer Übergänge (ESA) interpretiert werden, welche durch hohe Pulsintensitäten bei Quantenpunktmessungen häufig zu beobachten ist. Jedoch stört das bereits erwähnte Artefakt die Charakterisierung und eindeutige Zuordnung die-

ser Prozesse zu den positiven Absorptionsänderungen. Allerdings ist hervorzuheben, dass die Lebenszeit der PA die Lebenszeit des Artefakts überdauert und somit mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden kann, dass dieses Signal der Probe und nicht dem Artefakt zuzuordnen ist. Dies spricht dafür, dass auch nach Zwei-Photonen-Anregung ein *Stark*-Effekt von den angeregten Ladungsträgern auf die energetischen Niveaus ausgeübt wird. Es lässt sich demnach festhalten, dass die stattfindenden Prozesse in den untersuchten Quantenpunkten unabhängig von der Anregungsart (Ein- oder Zwei-Photonen) zu sein scheinen.

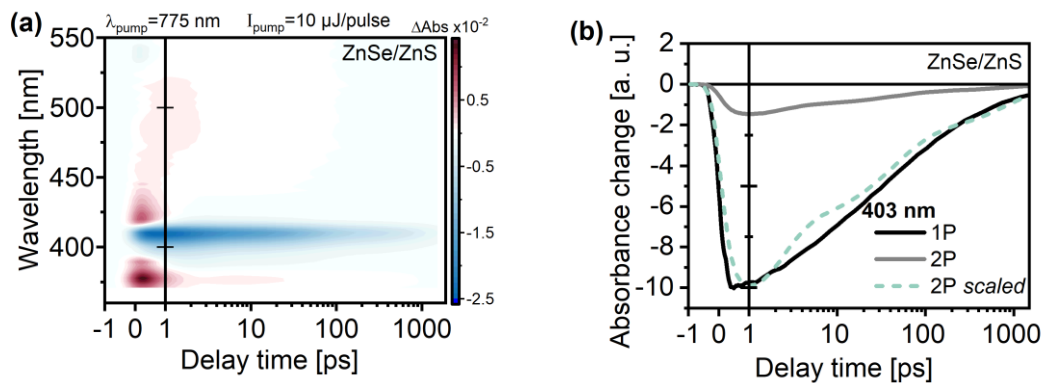


Abbildung 32 (a) Transiente Daten von ZnSe/ZnS nach Zwei-Photonen-Anregung mit einer Pumpenergie von $10 \mu\text{J}/\text{Puls}$. Es ist sowohl das GSB ($\sim 405 \text{ nm}$) als auch die PA ($\sim 380 \text{ nm}$) deutlich erkennbar. (b) Einzeltransienten bei 403 nm von ZnSe/ZnS (grau und schwarz) nach Ein-Photonen- und Zwei-Photonen-Anregung (1P und 2P). Zur besseren Vergleichbarkeit der Signale wurde die Absorptionsänderung nach Anregung bei 775 nm auf die Änderung nach $387,5 \text{ nm}$ Anregung bei langen Verzögerungszeiten skaliert (grün).

Weiter wurden die Absorptionsänderungen in Abhängigkeit von der Anrempulsintensität untersucht, um zu überprüfen, ob sich die Dynamik der Prozesse, wie es aus dem Ein-Photonen-Fall bekannt ist, ändert. Hierfür wurden die ZnSe/ZnS Quantenpunkte unter gleichen Messbedingungen mit immer niedriger werdender Energie der Anregung gemessen (Abbildung 33). Durch das Herabsetzen der Pumpenergie wurde die Signalstärke reduziert. Eine Messung der Absorptionsänderung war bis zu einer minimalen Anregungspulsintensität von $1,76 \mu\text{J}/\text{Puls}$ möglich. Bei niedrigeren Energien konnte kaum noch transiente Absorption gemessen werden. Die höchste Pumpenergie betrug $28 \mu\text{J}/\text{Puls}$, hier sind im Allgemeinen auch die intensivsten Signale zu erkennen. Aufgrund der wachsenden Intensität des Artefakts wurde von Messungen bei höheren Energien abgesehen. Zunächst wird, wie erwartet, durch diese Messreihe deutlich, dass die genannten Signaländerungen (GSB, SE, PA und ESA) in allen Messungen im gleichen spektralen Bereich stattfinden. Signifikante Unterschiede sind lediglich in deren Signalstärke erkennbar (Abbildung 34).

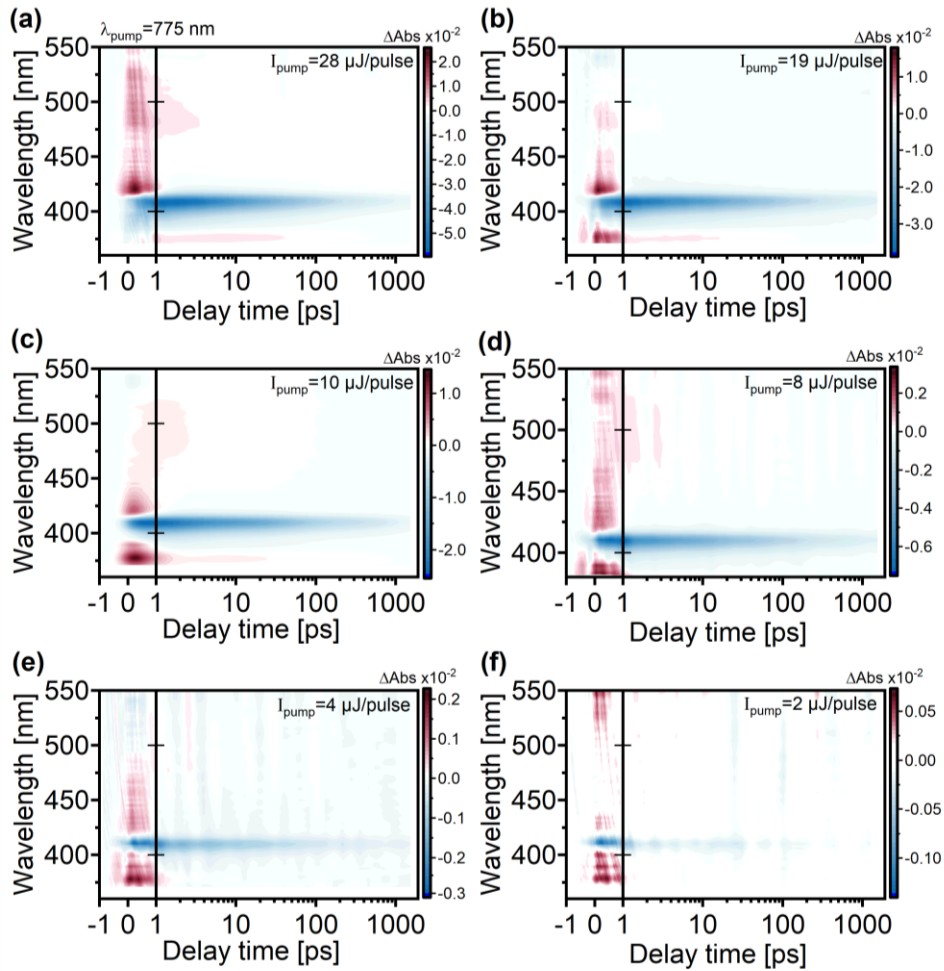


Abbildung 33 Transiente Daten von ZnSe/ZnS bei verschiedenen Anrempulsenergien. Zur Bestimmung der quadratischen Abhängigkeit des Signals von der Pumpintensität wurde die Anregung von (a) 28 $\mu\text{J}/\text{Puls}$ schrittweise reduziert zu (b) 19 $\mu\text{J}/\text{Puls}$, (c) 10 $\mu\text{J}/\text{Puls}$, (d) 8 $\mu\text{J}/\text{Puls}$, (e) 4 $\mu\text{J}/\text{Puls}$ und (f) 2 $\mu\text{J}/\text{Puls}$.

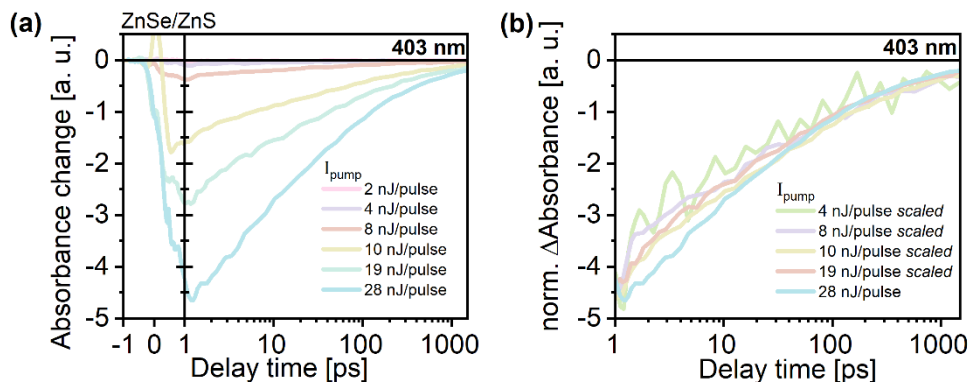


Abbildung 34 (a) Anrempulsintensitätsabhängigkeit der Einzeltransienten bei 403 nm von ZnSe/ZnS nach Anregung bei 775 nm. (b) Skalierte Einzeltransienten der Messungen. Skaliert wurde auf das Signal der 28 nJ-Messung bei einer Verzögerungszeit von 1 ns.

In den Abbildungen (Abbildung 33a-f) sind die intensivsten Signale das GSB des niedrigsten exzitonischen Übergangs und die SE. Beide Signale überlappen sehr stark in den Messungen der ZnSe/ZnS Partikel. Es lässt sich erkennen, dass sie, wie bereits aus der Ein-Photonen-Messung bekannt ist, eine lange Lebenszeit aufweisen. Über Skalierung des Bleichsignals auf die Absorptionsänderung bei langen Verzögerungszeiten wird deutlich, dass sich die Dynamik des Signalzerfalls nicht wesentlich mit der Anregungsenergie ändert. Dies ist besonders interessant, da sich dieses Verhalten nach einer Zwei-Photonen Anregung von jenem nach einer Ein-Photonen-Anregung unterscheidet. Hier ist bekannt, dass sich bei hoher Anregungsintensität zusätzliche Zerfallskanäle öffnen, welche dazu beitragen, dass das Bleichsignal schneller zerfällt. Dies hängt wie bereits erklärt wurde mit einer schnelleren Rekombination der Multiexzitonen und einer damit verbundenen kürzeren Lebenszeit der Besetzung des $1S(e)$ -Niveaus zusammen.

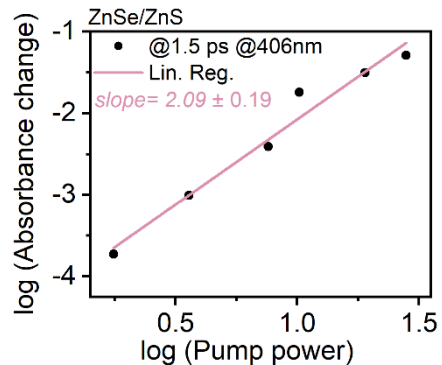


Abbildung 35 Auftragung des dekadischen Logarithmus der Absorptionsänderung gegen die Anregungsintensität. Die Datenpunkte wurden mittels einer Regressionsgeraden (pink) mit der Steigung ~ 2 beschrieben.

Da bei Signalen, welche durch eine Zwei-Photonen-Anregung ausgelöst werden, eine quadratische Abhängigkeit zur Anregungsintensität besteht, wurde überprüft, ob diese auch in den gezeigten Daten vorherrscht. Hierfür wurde das Maximum der Absorptionsänderung des GSB (~ 406 nm) gegen die Anregepulsenergie aufgetragen (Abbildung 35). Die lineare Anpassung der logarithmierten Daten ergibt einen quadratischen Zusammenhang. Dies beweist eine Zwei-Photonen-Anregung der ZnSe/ZnS Quantenpunkte während des transienten Absorptionsexperiments.

5.1.3 Fazit zur ZnSe-basierten Antenne

Anhand der statischen Charakterisierung von ZnSe konnte bewiesen werden, dass es möglich ist Quantenpunkte zu synthetisieren, welche im gewünschten spektralen Bereich emittieren und somit als Antennenmaterial geeignet sind. Durch das Aufwachsen einer ZnS Schale wurde die Photostabilität und die Emissionsintensität erhöht. Weiter konnte in den zeitaufgelösten transiente Absorptionsexperimenten gezeigt werden, dass eine Zwei-Photonen Absorption durch die gewonnenen Kern/Schale Partikel stattfindet. Zusätzlich konnten Gemeinsamkeiten zur Ein-Photonen-Anregung festgestellt werden, wie etwa die spektrale Lage der Absorptionsänderungen und deren Zerfalldynamik.

Trotz der positiven Resultate der dargestellten Experimente, mindern die geringe Fluoreszenzintensität und breite Emissionsbande aufgrund der Fallen-zustandsemission (auch *trap state* Emission) die Qualität der ZnSe/ZnS Quantenpunkte als potenzielle Donoren in Energietransfersystemen. Die verbreiterte Emission bedeutet nicht nur eine geringere Fluoreszenzausbeute im gewünschten spektralen Fenster, sondern spricht auch für Kristalldefekte an der Oberfläche der Partikel, welche zu weiteren unerwünschten Effekten innerhalb des geplanten Hybridsystems führen könnten. Aus diesem Grund wurden weitere Quantenpunkte synthetisiert und charakterisiert, um ein optimiertes Antennensystem zu erhalten. Es wurde Cadmium-basierte Partikel als Kernmaterialien gewählt, da diese als besonders stabil und variierbar hinsichtlich ihrer Größe und somit auch ihrer optischen Eigenschaften gelten.

5.2 CdS-basierte Quantenpunkte

CdS Quantenpunkte wurden mit einem Durchmesser im Bereich zwischen 2 bis 3 nm synthetisiert. Durch diese kleine Partikelgröße konnte eine Absorption sowie Emission im geeigneten Wellenlängenbereich realisiert werden. Um die Toxizität der cadmiumhaltigen Partikel zu reduzieren, wurde eine Schale aus ZnS auf die Partikeloberfläche aufgewachsen.^[136,137] Diese Schicht soll zum einen ein Austreten der Cadmium-Ionen und deren Beeinträchtigung des zu untersuchenden Systems vermindern und zum anderen wirkt sich die

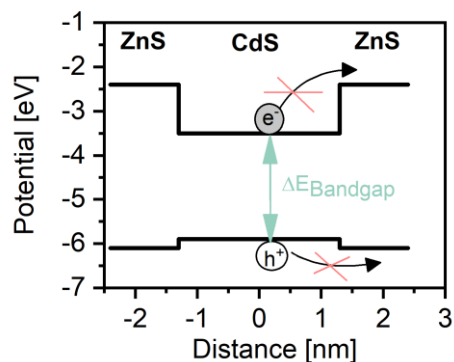


Abbildung 36 Schematische Darstellung der Valenz- und Leitungsbander der verwendeten Quantenpunktmaterialien. CdS bildet den Kern und ZnS die Schale. Die energetische Lage der Niveaus bezieht sich hierbei auf die jeweiligen Volumenhalbleiter.^[41] Es wird anhand der Lage der Energieniveaus davon ausgegangen, dass die Bandlücke des Schalenmaterials größer als die des Kernmaterials (grüner Pfeil) ist, was eine Verteilung von Loch (h^+) und/oder Elektron (e^-) innerhalb der Schale unterdrückt.

Schale wie auch schon im Fall der ZnSe Partikel positiv auf einige Charakteristika aus.

Durch die Schale werden Kristalldefekte auf der Oberfläche der CdS Partikel ausgeglichen was zur Reduktion der *trap state* Emission führt. So können eine Erhöhung der Photostabilität (Appendix 2) und der Fluoreszenzintensität erreicht werden. Weiter lässt sich die Emissionsbande durch das Aufwachsen von ZnS in den Bereich der Photocageabsorption verschieben. Dies lässt sich durch Kristallgitterverzerrungen begründen, welche auftreten können, sobald ein Schalenmaterial gewählt wird, welches sich vom Kernmaterial unterscheidet. Durch das Schalenmaterial mit größerer Bandlücke und durch die ener-

getische Lage der Valenz- und Leitungsbänder führt das Aufwachsen von ZnS auf CdS zu einer Typ-I Nanoheterostruktur (Abbildung 36).

Die Schale der Typ-I Nanoheterostruktur kann somit als Passivierungsschicht dienen, denn die Ladungsträger (Elektronen und Löcher) können sich nicht frei über die gesamte Heterostruktur verteilen, sondern sind in ihrer Bewegung eingeschränkt. Die Wahrscheinlichkeit eines Ladungstransports vom Quantenpunkt zu gekoppelten Molekülen wird dadurch reduziert. Diese Unterdrückung eines Elektronentransfers zu angelagerten Molekülen kann sich positiv auf die Effizienz eines Energietransfers auswirken, welcher im geplanten Hybridsystem eine entscheidende Rolle spielt.

Aus den genannten Gründen wurden CdS/ZnS Quantenpunkte als Antennenmaterial gewählt. Es wurden schließlich verschiedene Syntheserouten verfolgt, um die optischen Eigenschaften der Nanoheterostrukturen zu optimieren.

5.2.1 Statische Charakterisierung von CdS, CdS/ZnS und des Modell-Hybridsystems

Es wurden CdS Partikel mit einem lokalen Absorptionsmaximum bei 373 nm synthetisiert. Die Emissionsspektren dieser Quantenpunkte weisen neben einer Bande um 390 nm eine zusätzliche Bande >450 nm mit einer großen spektralen Breite auf. Diese breite Bande kann der Fluoreszenz aus den Fallenzuständen zugeordnet werden. Die aus diesen CdS Quantenpunkten resultierenden CdS/ZnS Partikel zeigen ein rotverschobenes Absorptionsmaximum des $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ Übergangs bei 418 nm. Mit einer Stokes Verschiebung von nur 11 nm befindet sich das neue Maximum der Emissionsbande bei 429 nm statt bei 393 nm (Abbildung 37). Auch konnte die bei den CdS Quantenpunkten deutlich erkennbare Emission (>450nm) aus den Fallenzuständen stark reduziert werden. Somit wurden Quantenpunkte synthetisiert, welche sich aufgrund der spektralen Lage der Emission als Antenne für das geplante Hybridsystem eignen.

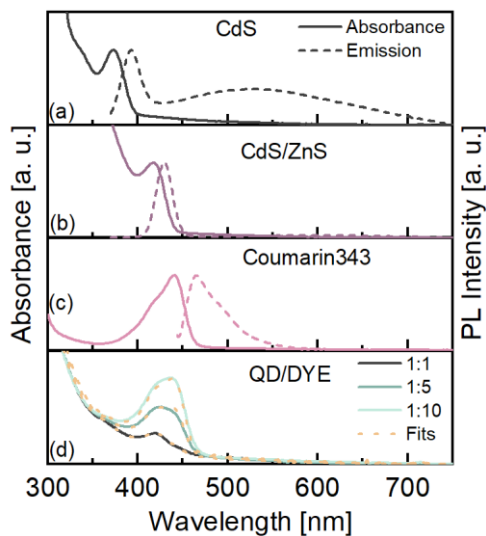


Abbildung 37 Absorptions- und Emissionsspektren der (a) CdS Kerne, (b) CdS/ZnS Partikel und (c) des Farbstoffes Coumarin343, sowie (d) Absorptionsspektren der Quantenpunkt/Farbstoff Systeme. Die gestrichelten Anpassungen ergeben sich aus der Addition von Quantenpunkt- und Farbstoffspektrum.

Ein Modell-Hybridsystem wurde konzipiert, um den Energietransfer der CdS/ZnS Partikel auf organische Moleküle zu untersuchen. Hierfür wurde Coumarin343 als Energieakzeptor ausgewählt. Die Farbstoffmoleküle verfügen über eine COOH-Gruppe, welche durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den Kationen der Quantenpunkt Oberfläche koppelt (Abbildung 38a). Da der Farbstoff Licht im Wellenlängenbereich zwischen 400 bis 450 nm absorbiert und das Maximum in Ethanol bei 441 nm liegt (Abbildung 37) kommt es zu einem Überlapp der Quantenpunktemission und der Coumarinabsorption, welcher in Abbildung 38a dargestellt ist. Dieser Überlapp und die elektrostatische Anlagerung der Farbstoffmoleküle direkt an die Partikeloberfläche sollten einen

Energietransfer ermöglichen. Die Absorptionsspektren der Hybridsysteme sind ebenfalls in Abbildung 37 gezeigt.

Es wurden drei Systeme hergestellt, welche sich nur durch das Verhältnis von Quantenpunkt zu Farbstoff unterscheiden. Die Partikel tragen durchschnittlich jeweils ein, fünf oder zehn Coumarinmoleküle an der Oberfläche. Die Absorption dieser Komplexe lässt sich durch die Summe der Quantenpunkt- und der Farbstoffabsorption beschreiben. Dies lässt zunächst darauf schließen, dass sich die elektronischen Eigenschaften der einzelnen Systemkomponenten durch die Koppelung kaum ändern. Nach dem Vergleich der Emission erkennt man jedoch, dass es zu starken Wechselwirkungen zwischen den Hybridkomponenten kommt (Abbildung 38b). Regt man den Farbstoff mit einer Anregungswellenlänge von 350 nm an, so ist nur eine sehr geringe Fluoreszenz um 460 nm messbar. Die Quantenpunkte hingegen zeigen um 425 nm eine hohe Emissionsintensität. Werden die Hybridsysteme angeregt ist zu erkennen, dass die Intensität der Fluoreszenzbande bei 425 nm stark reduziert und das Emissionssignal um 470 nm deutlich erhöht wird. Das Ausmaß der Reduktion der Quantenpunktemission, auch unter dem Begriff des Quenchings bekannt, hängt mit der durchschnittlichen Anzahl der angelagerten Farbstoffmoleküle zusammen. Das Quenching nimmt mit steigender Coumarinmenge pro Quantenpunkt zu. Weiter steigt die Intensität der Coumarin343 Bande mit einem niedrigeren Quantenpunkt-zu-Farbstoff-Verhältnis an. So wurde die Quantenpunktemission bei

einem 1 zu 1 Verhältnis um ungefähr die Hälfte reduziert und die Intensität des Cumarin Emissionsmaximums stieg um das 43-fache an. Bei im Durchschnitt fünf Farbstoffmolekülen pro Quantenpunkt beträgt das Quenching der Quantenpunktmission über 90 %, so dass die entstandene Emissionsbande fast aus-

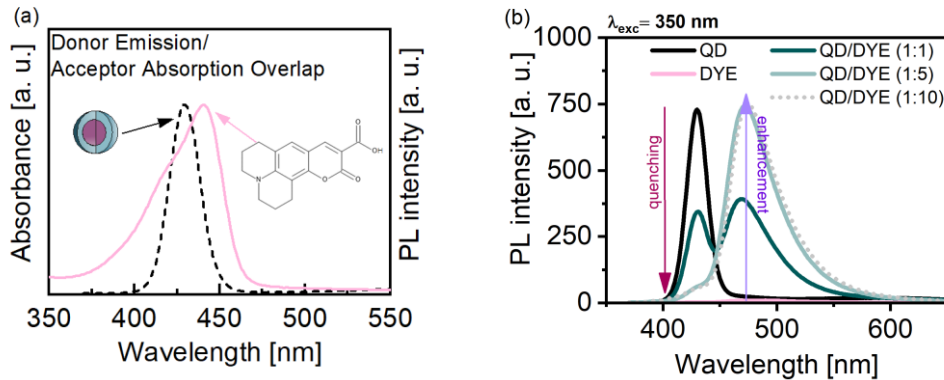


Abbildung 38 (a) Überlapp der Quantenpunktemission und der Cumarinabsorption sowie die Strukturformel des Farbstoffmoleküls Cumarin343. (b) Emissionsspektren der CdS/ZnS/Cumarin343 Systeme und der Einzelkomponenten nach Anregung bei 350 nm. Die Pfeile zeigen die Reduktion der Quantenpunktemission (pink) bei gleichzeitiger Erhöhung der Cumarinfloureszenz (lila).

schließlich vom Cumarin herrührt.

Eine weitere Erhöhung der Cumarinkonzentration bewirkt jedoch keine Veränderung der Emissionsbeiträge. Es ist durch dieses Ergebnis davon auszugehen, dass entweder im Mittel maximal fünf Farbstoffmoleküle an die Oberfläche eines Quantenpunkts koppeln können oder keine Steigerung der FRET Effizienz mehr möglich ist, da bereits bei fünf gekoppelten Molekülen nahezu die ganze Energie übertragen wurde.

Die simultane Abnahme der Quantenpunktemission und Zunahme der Cumarin343-Floureszenz spricht für einen Energietransfer von CdS/ZnS auf den gekoppelten Farbstoff. Mit der Annahme, dass es sich um einen Energietransfer nach dem Förster Mechanismus handelt, kann über das Verhältnis der jeweiligen Emissionsintensitäten die FRET Effizienz innerhalb des Hybridsystems berechnet werden (Gl. 25). Die Effizienz des FRET Prozesses E_{FRET} wird über den Quotienten der Photolumineszenzintensitäten des Hybridsystems PL_{DA} und des reinen Quantenpunkt-Donors PL_D gebildet.

$$E_{FRET} = 1 - \frac{PL_{DA}}{PL_D} \quad (25)$$

Beträgt die Energietransfereffizienz bei einem Verhältnis von 1 zu 1 noch 53 % so nimmt sie durch Erhöhung der Farbstoffkonzentration signifikant zu. Bei einem Verhältnis von fünf Farbstoffmolekülen pro Quantenpunkt ergibt sich eine Effizienz von über 90 %. Betrachtet man diese hohe Effizienz so gilt das

designte Hybridsystem als vielversprechende Probe um die Energietransferdynamik innerhalb Quantenpunkt-basierter Systeme zu untersuchen.

Um Aussagen über die Dynamik des Transfers treffen zu können, wurden TCSPC und transiente Absorptionsexperimente durchgeführt. Für diese zeitaufgelösten Messungen wurden die freien Quantenpunkte und Farbstoffmoleküle, sowie das Hybridsystem mit einem Verhältnis von fünf Cumarin343-Molekülen pro Partikel verwendet.

5.2.2 Zeitaufgelöste Charakterisierung des Modell-Hybrid-systems

Mittels TCSPC Experimenten wurde der Fluoreszenzzerfall der Einzelkomponenten des Hybridsystems, sowie das gesamte System untersucht. Die UV-Anregung der jeweiligen Probe führte zu Emissionssignalen, deren Zerfall in Abbildung 39 dargestellt ist. Die Kopplung der Farbstoffmoleküle an die Partikeloberfläche führt zu einem signifikanten Unterschied in der Fluoreszenzzerfalldynamik. Die Bildung des Donor-Akzeptor-Systems wird deutlich durch den schnelleren Zerfall und somit durch eine verkürzte Lebenszeit des angeregten Zustandes. Um die Zerfallskurven zu beschreiben, wird das Modell von Tachiya^[138] verwendet. Dieses Modell wurde 1982 - ursprünglich zur Analyse von FRET Studien innerhalb von Mizellen - entwickelt. Durch die Weiterentwicklung des Modells von Sadhu *et al.* kann es auf Hybridsysteme, welche Quantenpunkte beinhalten, angewandt werden.^[139] Dieses statistische Modell nimmt an, dass der Anregung des Quantenpunkts drei mögliche, zueinander in Konkurrenz stehende Prozesse folgen. Der Grundzustand kann demnach über den Prozess der strahlungsfreien Rekombination, des strahlenden Übergangs oder des Energietransfers wieder erreicht werden. Die genannten Prozesse können mittels ihrer Reaktionsraten k beschrieben werden. Außerdem bezieht das erweiterte Modell Fallenzustände der Quantenpunkte sowie gekoppelte Akzeptoren mit ein. Es wird angenommen, dass deren durchschnittliche Anzahl die jeweiligen Raten beeinflusst. So ergibt sich die folgende Gleichung (Gl. 26) zur Analyse der Fluoreszenzzerfälle, wobei k_r die Rate des strahlenden, k_{nr} die des nicht-strahlenden Übergangs und k_{EET} die Rate des Energietransfers beschreibt. Die Parameter m_t und m stellen die durchschnittliche Anzahl der Fallenzustände beziehungsweise der Akzeptormoleküle dar.

$$I(m, t) = I_0 \exp(-k_r t - m_t(1 - \exp(-k_{nr} t)) - m(1 - \exp(-k_{EET} t))) \quad (26)$$

Für die puren CdS/ZnS Partikel können die Anzahl der Akzeptormoleküle sowie die Rate des Energietransfers gleich Null gesetzt werden. Die Modellfunktion kann den Verlauf mit guter Übereinstimmung beschreiben ($R^2 = 0,99955$)

und es ergeben sich durch die Anpassung des normierten Zerfalls die Raten $k_r = (0,045 \pm 0,0012) \text{ ns}^{-1}$ und $k_{nr} = (0,102 \pm 0,001) \text{ ns}^{-1}$ sowie eine durchschnittliche Anzahl an Fallenzuständen pro Quantenpunkt von $m_t = 3,40 \pm 0,04$.

Das Modell beschreibt die Daten nicht gleichermaßen gut und die Daten des Hybridsystems werden durch den Fit nicht hinreichend genau dargestellt. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Resultat der breitbandigen Aufnahme des Fluoreszenzsignals. Die aufgezeichnete Fluoreszenz besteht daher aus Beiträgen sowohl von Quantenpunkt als auch Farbstoff, die in diesem Fall nicht voneinander getrennt werden können. Aus diesem Grund wurden die Raten k_{nr} und k_r aus der Anpassung der puren Quantenpunktprobe übernommen und fixiert. Jedoch ist die sich daraus ergebene Energietransfer-

rate ($k_{EET} = 0,047 \text{ ns}^{-1}$) nicht als präzise zu betrachten. Nichtsdestotrotz kann ein plausibler Wert für die durchschnittliche Akzeptormolekülanzahl mit $m = 4,6$ ermittelt werden, denn bei der Hybridpräparation wurde ein Verhältnis von fünf Akzeptoren pro Donor eingestellt. Auch der reduzierte Betrag der Fallenzustände mit $m_t = 1,9$ ist durch Kopplung der Akzeptormoleküle an die Partikeloberfläche zu erklären. Treten Fehlstellen an der Oberfläche der Quantenpunkte auf, können diese durch die Wechselwirkung mit den gekoppelten Molekülen reduziert werden.^[140]

Trotz der Einschränkung durch die breitbandige Fluoreszenzdetektion und die damit verbundene limitierte Aussagekraft der Datenanpassung nach Sadhu *et al.* konnte doch der durch die Hybridbildung beschleunigte Emissionszerfall gezeigt werden. Aufgrund dessen ist deutlich geworden, dass es in Gegenwart der Farbstoffmoleküle zu einer schnelleren Deaktivierung des angeregten Zustandes kommt. Um eine weitreichendere Charakterisierung der Dynamik des Energietransfers erhalten zu können, wurden transiente Absorptionsmessungen durchgeführt.

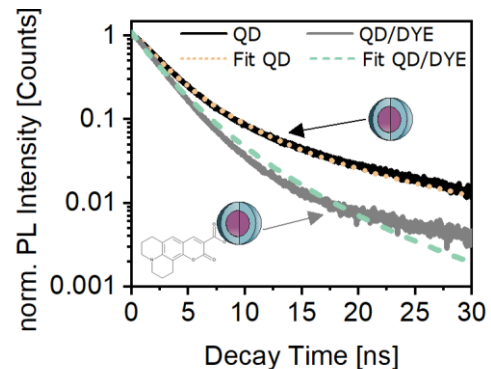


Abbildung 39 Normierte Fluoreszenz-Lebenszeit-Zerfälle der puren CdS/ZnS Partikel (schwarz) und der Hybridsysteme mit einem 1-zu-5-Verhältnis (grau) nach Anregung im UV. Die jeweiligen Anpassungen der Verläufe über Gleichung 26 sind in unterbrochenen Linien dargestellt (gelb und grün).

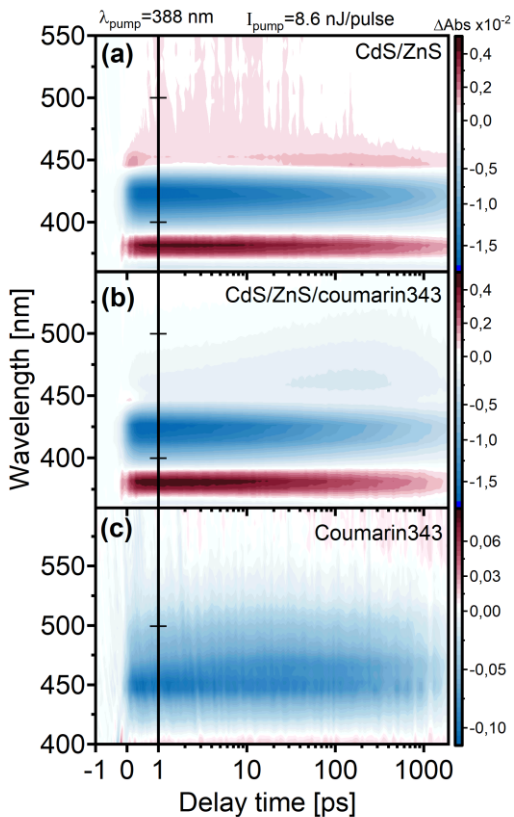


Abbildung 40 Transiente Daten der (a) puren Quantenpunkte, (b) des Hybridsystems und des (c) freien Farbstoffes nach Anregung mit 387,5 nm und einer Anregungspulseenergie von 8,6 nJ/Puls.

Beide Signale werden instantan aufgebaut und zeigen eine Lebenszeit, welche über den Messbereich von 1,5 ns hinausgeht. Weiter sind zwei positive Signale zu erkennen. Diese langlebigen Signale um 380 nm und 450 nm können als PA interpretiert werden. Diese werden durch die Wechselwirkungen der angeregten Ladungsträger mit den Energieniveaus verursacht. Der auftretende Stark-Effekt auf die quantisierten Niveaus ist in vielen Halbleiter-Nanokristallen identifizierbar. Vergleicht man nun diese Signale der Nanokristalle mit den Signalbanden der Hybridsysteme, so ist deutlich die Abwesenheit des positiven Signals um 450 nm zu erkennen. Neben diesem signifikanten Unterschied sind sowohl die Lebenszeiten des PA Signals um 380 nm als auch die des GSB und der SE verkürzt. Dass die Signale eine schnellere Zerfalldynamik besitzen, wird als Indiz für einen Energietransfer im System gesehen. Bewiesen wird diese Annahme durch eine zusätzliche Signaländerung, welche dem gekoppelten Energieakzeptor zugeschrieben werden kann. Hierzu betrachtet man den Wellenlängenbereich zwischen 450 und 500 nm in den transienten Daten des Hybridsystems. In diesem Bereich ist eine negative Absorptionsänderung zu erkennen.

Über den Prozess der Frequenzverdopplung der Laserfundamentalen wurde ein Anrempuls von $\sim 387,5$ nm generiert. Durch ihre hohen Extinktionskoeffizienten im UV-Bereich führt diese Anregungswellenlänge zu einer starken Anregung der Quantenpunkte, wobei es nur zu einer sehr geringen Anregung der Coumarin343 Moleküle kommt. Dies ermöglicht eine gute Beobachtungsgrundlage für den Energietransfer zwischen den beiden Komponenten. Die Pulsintensität wurde auf 8,6 nJ/Puls abgeschwächt, um eine Mehrfachanregung der Quantenpunkte zu verhindern, damit ausschließlich die Prozesse nach Einfachanregung untersucht werden können. Die erhaltenen transienten Daten sind in Abbildung 40 dargestellt.

Zunächst sind die erwarteten Signale der puren Quantenpunkte zu diskutieren. Das GSB sowie die SE scheinen im spektralen Bereich zwischen 400 und 440 nm zu überlappen.

Die spektrale Lage des neuen Signals entspricht nicht nur der Absorptions- und Emissionsbande des Farbstoffes aus den statischen Daten (vgl. Abbildung 37), sondern stimmt auch mit der Lage der Signaländerungen in den Daten des reinen Farbstoffes überein. Im Gegensatz zur Dynamik des reinen Cumarins343 ist im Hybridsystem die größte Signaländerung erst nach ca. 200 ps erreicht. Dies kann als starkes Indiz für einen Energietransfer im sub-Nanosekundenbereich gesehen werden.

Um die Dynamik des Energietransfers genauer betrachten und verstehen zu können, werden Einzeltransienten analysiert (Abbildung 41). Im Bereich der SE der Quantenpunkte (~ 420 nm) wird im Hybridsystem, wie bereits beschrieben, ein schnellerer Signalabbau beobachtet. Der Farbstoff an sich zeigt in diesem spektralen Fenster keine transiente Absorption. Weiter zeigt sich im Bereich der Cumarinemission (~ 465 nm) im Hybridsystem ein negatives Signal. Dieses ist wiederum in den Daten des puren Quantenpunkts nicht vorhanden. Jedoch ist unter den gewählten Messbedingungen auch im puren Farbstoff eine SE messbar. Um sicherzustellen, dass das Auftauchen des Signals durch den Energietransfer verursacht wird und nicht auf die direkte Anregung des Cumarins zurückzuführen ist, werden einfache Berechnungen vorgenommen. Vom Signal des Hybridsystems wird das Signal des Farbstoffes subtrahiert. Die daraus hervorgehende Einzeltransiente beschreibt nun lediglich die SE, welche durch den Energietransfer hervorgerufen wird.

Die „korrigierten“ Einzeltransienten des Hybridsystems (gelbe Kurve in Abbildung 41) bei 465 nm (Anstieg der Cumarinemission) und bei 420 nm (Zerfall des Quantenpunkt-Grundzustandbleichens) können beide mittels exponentieller Funktionen beschrieben werden. Betrachtet man nur das Zeitfenster, in welchem die SE des Cumarins ansteigt (0,3 – 275 ps), können die Datenpunkte über eine biexponentielle Funktion dargestellt werden. Im Fall des Cumarinsignals wurden zwei Zeitkonstanten ermittelt ($\tau_1 = 0,7$ ps und $\tau_2 = 27$ ps). Diese Zeitkonstanten beschreiben mit hoher Wahrscheinlichkeit den Energietransfer von Quantenpunkt zu Akzeptormolekül. Werden die Konstanten über deren Amplituden ($A_1 = \sim 35\%$ und $A_2 = \sim 65\%$) gemittelt erhält man eine Zeit von ~ 18 ps für den Energietransferprozess. Die Einzeltransiente des Hybridsystems

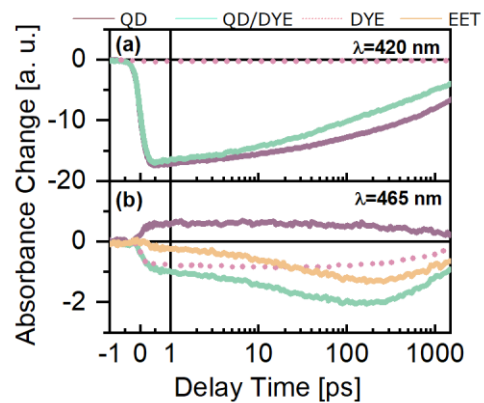


Abbildung 41 (a) Einzeltransienten bei 420 nm von QD, Hybridsystem und Farbstoff nach SHG-Anregung. (b) Einzeltransienten der Einzelkomponenten und des Hybridsystems bei 465 nm. Um den Energietransfer zu charakterisieren, wurde das Signal der direkten Anregung des Farbstoffes vom Signal des Hybridsystems subtrahiert (gelb).

bei 420 nm lässt sich mit einer exponentiellen Anpassung anhand von drei Zeitkonstanten beschreiben ($\tau_1 = 4,7$ ps, $\tau_2 = 65$ ps und $\tau_3 = 1200$ ps), wobei die ersten beiden Zeiten die Beteiligung am Transferprozess und die letzte Zeitkonstante den generellen Signalabbau widerspiegeln. Verfährt man hier ebenso wie zuvor beschrieben lässt sich auch hier über die Betrachtung der Amplituden ($A_1 = \sim 15\%$, $A_2 = \sim 25\%$ und $A_3 = \sim 60\%$) eine Zeit für den Energietransfer ermitteln. Verrechnet man die letzte Komponente nicht, da diese einen Prozess beschreibt, welcher unabhängig vom Transfer stattfindet, so erhält man eine Zeit von 17 ps. Diese Größe entspricht der zuvor ermittelten Zeit für den Energietransfer. Dies bestärkt die Annahme, dass beim untersuchten Hybridsystem ein Transfer im Bereich weniger Pikosekunden erfolgt.

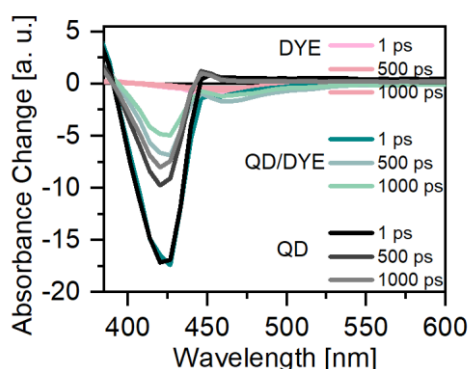


Abbildung 42 Vergleich der Spektren bei festen Verzögerungszeiten der Einzelkomponenten und des Hybridsystems aus den Messungen der transienten Absorption.

Die Signaländerungen durch die Kopplung des Farbstoffes an die Oberfläche des Quantenpunkts können auch in den Spektren bei festen Verzögerungszeiten nachvollzogen werden (Abbildung 42). Hier ist deutlich zu erkennen, dass sich das Farbstoffsignal innerhalb der ersten 500 ps aufbaut und danach wieder zerfällt. Dieses Signal ist im Hybridsystem erkennbar, nicht aber im reinen Quantenpunkt. Auch ist das Signal im Fall des reinen Farbstoffes deutlich schwächer als im Hybridsystem. All die beschriebenen Signalveränderungen im

untersuchten Modellsystem sprechen demnach für einen ultraschnellen Energietransfer zwischen CdS/ZnS und Cumarin343 nach Ein-Photonen-Anregung. Ob ein ebenso effizienter Energietransfer auch im Fall einer Zwei-Photonen-Anregung der Quantenpunkt Komponente stattfinden kann, soll im folgenden Abschnitt geklärt werden.

5.2.3 Zwei-Photonen Charakterisierung der Quantenpunkte und des Modell-Hybridsystems

Um einen Energietransfer nach einer Zwei-Photonen-Anregung innerhalb des dargestellten Modellsystems zu gewährleisten, muss zunächst sichergestellt werden, dass die Quantenpunkt Komponente als Zwei-Photonen-Absorber dienen kann. Nur wenn das Antennenmaterial CdS/ZnS effizient angeregt werden kann, kann auch ein Energietransfer stattfinden. Da die dargestellten Quantenpunkte über eine starke Fluoreszenz verfügen, kann über diese in TPIF-Experimenten auch nachgewiesen werden, ob eine Zwei-Photonen-Anregung

stattgefunden hat. Hierfür wird eine Quantenpunktsuspension mit verschiedenen Wellenlängen und hoher Intensität angeregt und die so induzierte Emission der Probe detektiert. Die Anregung wurde zwischen 770 nm und 860 nm variiert und die Emission im Bereich von 370 nm bis 630 nm aufgenommen. Die Quantenpunkte zeigen eine schmale und intensive Emissionsbande um 430 nm (Abbildung 43). Jedoch ist auch die breitbandige Emission aus den Fallenzuständen zu erkennen. Diese Fluoreszenz ist schwach und taucht im spektralen Bereich von 500 – 630 nm auf. Das Intensitätsverhältnis der Hauptbande und der Emission aus den Fallenzuständen ist in der gleichen Größenordnung wie auch im Ein-Photonen Fall. Das Vorhandensein dieser Fallenzustände zeigt auf, dass die Synthese der Kern/Schale Partikel weiterer Optimierung bedarf, denn auch wenn das Photolumineszenzsignal verglichen mit der Hauptemissionsbande schwach ist, handelt es sich doch um Energie, welche nicht für den Energietransfer nutzbar ist. Nichtsdestotrotz wird deutlich, dass eine starke Fluoreszenz um 430 nm nach Zwei-Photonen-Anregung emittiert wird. Wie auch im Ein-Photonen-Fall gilt, dass das Antennensystem mit der Emission in diesem Spektralbereich alle Voraussetzungen für einen effizienten Energietransfer erfüllt. Die Anregung mit einer Zentralwellenlänge von 780 nm bedingt die höchste Emissionsintensität der Probe. Auch mit einer Anregung bei 770 nm wird eine starke Fluoreszenz erzeugt, bei höheren Wellenlängen nimmt das Fluoreszenzsignal jedoch ab. Ein Minimum wurde nach Anregung bei 840 nm detektiert.

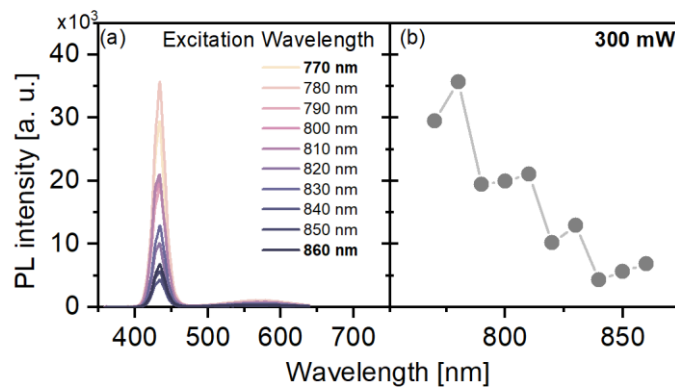


Abbildung 43 (a) Emissionsspektren der Quantenpunkte nach Zwei-Photonen-Anregung mit verschiedenen Wellenlängen (b) Emissionsintensität der CdS/ZnS Quantenpunkte bei 435 nm als Funktion der Anregungswellenlänge mit einer Anregungsintensität von 300 mW.

Ob es sich bei der experimentell gemessenen Photolumineszenz tatsächlich um einen durch Zwei-Photonen-Absorption hervorgerufenen Prozess handelt, wird mittels anregungsintensitätsabhängiger Messungen überprüft (Abbildung 44). Es wird eine Anregungswellenlänge gewählt, die eine hohe Emission der Quantenpunkte hervorruft ($\lambda = 770 \text{ nm}$). Die Intensität der Anregung wird variiert, die Photolumineszenzintensität abschließend logarithmisch aufgetragen und es wird anhand linearer Regression eine Ausgleichsgerade an die Datenpunkte angepasst. Die Steigung der Geraden sollte einen Wert nahe zwei annehmen, um die quadratische Abhängigkeit der aufgetragenen Wertepaare zu zeigen. Wie in Abbildung 44 dargestellt, konnte ein beinahe quadratischer Zusammenhang nachgewiesen werden. Die Auftragung der Intensität der Emissionsmaxima gegen die Anregungsenergie dient mit einer Steigung von ~ 1.8 als Beweis für die Zwei-Photonen Absorption der CdS/ZnS Partikel.

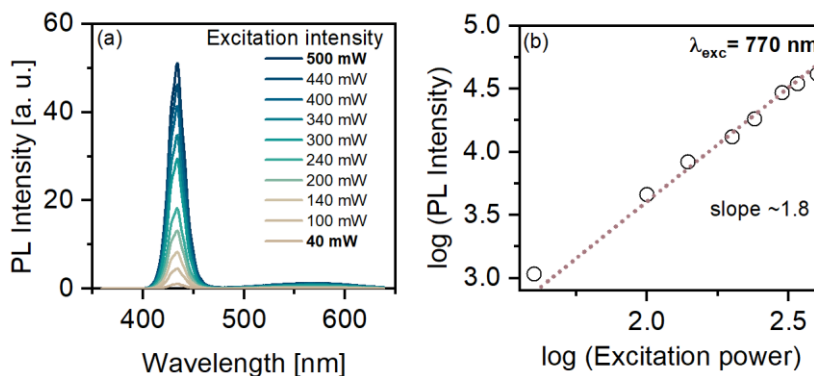


Abbildung 44 Messung der Zwei-Photonen induzierten Fluoreszenz der CdS/ZnS Quantenpunkte bei einer Anregungswellenlänge von 770 nm. (a) Photolumineszenzspektren nach Variation der Anregungsintensität. (b) Logarithmische Auftragung der Emissionsmaxima bei 435 nm gegen die Anregungsenergie. Gezeigt werden auch die lineare Anpassung der Messpunkte und deren Steigung.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die synthetisierten Nanokristalle die Fähigkeit besitzen Energie auf ein, an die Oberfläche gekoppeltes, organisches System nach Ein-Photonen-Anregung zu übertragen und die Zwei-Photonen-Anregung möglich ist, wird der Energietransfer nach Zwei-Photonen-Anregung studiert. Hierbei wird die Fluoreszenz einer reinen Quantenpunktsuspension sowie einer Cumarin343-Lösung nach Anregung bei 780 nm ermittelt (Abbildung 45). Frühere Studien haben bei Cumarinen ebenfalls eine Zwei-Photonen-Absorption beobachtet, deshalb ist Cumarin343 mit hoher Wahrscheinlichkeit selbst in der Lage nach Zwei-Photonen-Anregung zu emittieren. Um Interpretationsfehler bei der Datenanalyse des Hybridsystems zu vermeiden, muss die Fluoreszenzintensität des Farbstoffes nach Zwei-Photonen-Anregung demnach im Vorfeld ermittelt werden. Es konnte eine spektral breite Bande mit einem Maximum bei 460 nm nach Zwei-Photonen-Anregung gemessen werden.

Wie zuvor bereits bestimmt, liegt das Emissionsmaximum der Partikel bei 435 nm.

Vergleicht man die Intensitäten beider Banden wird jedoch auch deutlich, dass es sich bei den CdS/ZnS Partikeln um sehr viel stärkere Absorber beziehungsweise Emittter handelt. Das Intensitätsmaximum liegt hier etwa um das 3,6-fache höher.

Das Hybridsystem mit durchschnittlich fünf Farbstoffmolekülen pro Partikel zeigt eine signifikant stärkere Emission als die beiden Einzelkomponenten. Das Maximum liegt bei ~ 470 nm, was einer leichten Rot-Verschiebung des Maximums im Vergleich zum reinen Farbstoff entspricht. Diese Verschiebung hängt vermutlich mit der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Halbleiterpartikel und Molekül zusammen und konnte bereits nach der Ein-Photonen-Anregung der Hybride beobachtet werden. Vergleicht man die Intensität der jeweiligen Maxima

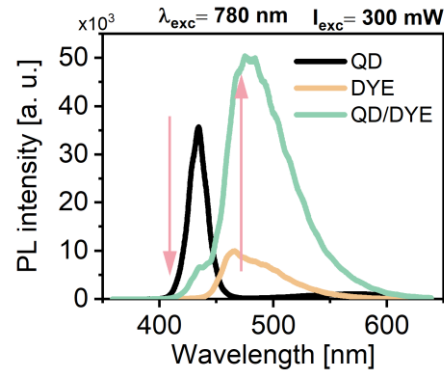


Abbildung 45 Zwei-Photonen induzierte Fluoreszenzspektren der CdS/ZnS Partikel, des Cumarin343 Farbstoffes und des Hybridsystems nach Anregung bei 780 nm mit 300 mW. Pfeile sollen die Veränderungen der Einzelkomponenten im Hybrid verdeutlichen

konnte eine Emissionssteigerung des Cumarinfarbstoffes um das 5-fache durch das Antennensystem realisiert werden. Diese enorme Zunahme der Farbstofffluoreszenz zeigt das herausragende Potential von Halbleiter-Nanokristallen als Zwei-Photonen-Antennen für organische Moleküle. Die Ergebnisse des CdS/ZnS/Cumarin343 Modell-Hybridsystems wurden 2021 im Journal *Nano-scale* veröffentlicht.^[127]

5.3 Vorstellung der photolabilen Schutzgruppe Az-NDBF

Da Nanokristalle als Zwei-Photonen-Antenne bereits im Modellsystem CdS/ZnS/Cumarin343 etabliert werden konnten, wurde ein Hybridsystem aus einer photolabilen Schutzgruppe und den untersuchten CdS/ZnS Quantenpunkten charakterisiert.

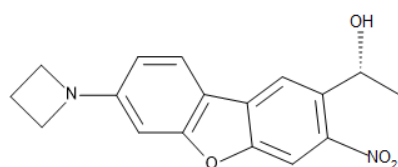


Abbildung 46 Molekülstruktur der photolabilen Schutzgruppe Az-NDBF-OH.

Es wurden insgesamt zwei neue photoaktive Moleküle (DMA-NDBF und Az-NDBF) spektroskopisch untersucht, welche durch Kooperationen innerhalb des Graduiertenkollegs CLiC von Dr. Andreas Jakob (AK Heckel), Yvonne Becker (AK Heckel) und dem AK Dreuw (Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg) entworfen wurden. Die detaillierte Charakterisierung der photoabspaltbaren Schutzgruppen DMA-NDBF und Az-NDBF

wird in Kapitel 8.2 vorgestellt.

Im folgenden Abschnitt werden die von Yvonne Becker im Laufe ihrer Dissertation im AK Heckel (Goethe Universität, Frankfurt a. M.) synthetisierte Az-NDBF Verbindungen als photolabile Schutzgruppen für den potenziellen Einsatz in einem Hybridsystem vorgestellt werden. Die Struktur des photolabilen Moleküls ist in Abbildung 46 dargestellt. Die Schutzgruppe besitzt ein NDBF-Grundgerüst und wurde um eine Azetidiny-Gruppe (Az) an Position 7 erweitert.

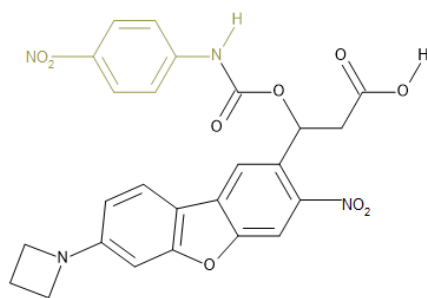


Abbildung 47 Molekülstruktur der Az-NDBF-PNA-COOH Schutzgruppe. Die ursprüngliche Az-NDBF-OH Struktur wurde um eine COOH-Ankergruppe und ein geschütztes PNA-Molekül (gelb) erweitert.

Die für dieses Hybridsystem relevanten Moleküle sind in Abbildung 46 und Abbildung 47 gezeigt. Dabei handelt es sich zum einen um die Vorstufe des eigentlichen *Photocages*, das Az-NDBF-OH und zum anderen um das vollständige Az-NDBF-PNA-COOH Molekül. Letzteres besitzt die ursprüngliche Az-NDBF Struktur und wurde für das Antennensystem um eine COOH-Ankergruppe und ein *para*-Nitroanillin Molekül als Abgangsgruppe erweitert. Im Hybridsystem wird diese Az-NDBF-PNA-COOH Struktur abschließend an die

Oberfläche der CdS/ZnS Quantenpunkte gekoppelt. Bei dem geschützten *para*-Nitroanillin – im Folgenden als PNA bezeichnet – handelt es sich um ein kleines, im UV/vis absorbierendes Molekül (Abbildung 46 und Abbildung 48). Die Modifikation der Az-NDBF Schutzgruppe mit einer Ankergruppe ist von Bedeutung, da durch sie eine Kopplung an die Nanopartikeloberfläche ermöglicht wird. Nur

so kann die notwendige räumliche Nähe zwischen Energie-Donor und -Akzeptor gewährleistet und somit ein effizienter Energietransfer realisiert werden. Der Energietransfer nach Ein- und Zwei-Photonen-Anregung von CdS/ZnS Quantenpunkten auf eine photolabile Schutzgruppe wird anhand dieser Hybridkomponenten gezeigt. Die statische Absorptions- und Emissionsspektren der beiden Az-NDBF Schutzgruppen sowie der Abgangsgruppe PNA sind in Abbildung 48 dargestellt.

Die synthetische Vorstufe Az-NDBF-OH zeigt eine breite Absorption im Wellenlängenbereich < 500 nm mit einem Maximum bei 407 nm. Nach Anregung nahe dem Maximum ($\lambda_{exc} = 400$ nm) kommt es in Toluol zu einem Fluoreszenzsignal mit einem Maximum um 550 nm. Die Absorption der photolabilen Schutzgruppe Az-NDBF-OH liegt demnach im spektralen Bereich der CdS/ZnS Nanokristalle (Abbildung 49) und nur wenige Nanometer verschoben zur Absorption des zuvor untersuchten Modell-Akzeptors Cumarin343. Dies macht einen Energietransfer vom Quantenpunkt zur Az-NDBF-OH Gruppe theoretisch möglich, sobald ein genügend geringer Abstand zwischen den beiden Komponenten herrscht.

Durch die Modifikation der Vorstufe zu Az-NDBF-PNA-COOH sind Änderungen im Absorptionsverhalten zu erkennen. Das lokale Maximum verschiebt sich um wenige Nanometer auf 410 nm und die Halbwertsbreite dieser Bande ist etwas schmaler. Außerdem wird ein weiteres Maximum bei ~ 320 nm deutlich. Das zusätzliche Maximum wird aufgrund der spektralen Breite und Lage der Abgangsgruppe zugeordnet. Das Absorptionsmaximum von freiem PNA liegt bei ~ 365 nm, eine Verschiebung hin zu höheren Energien wird der elektronischen Kopplung zwischen NDBF-Struktur und PNA zugeschrieben. Die Modifikationen an der photolabilen Schutzgruppe verursachten keine signifikante Änderung im

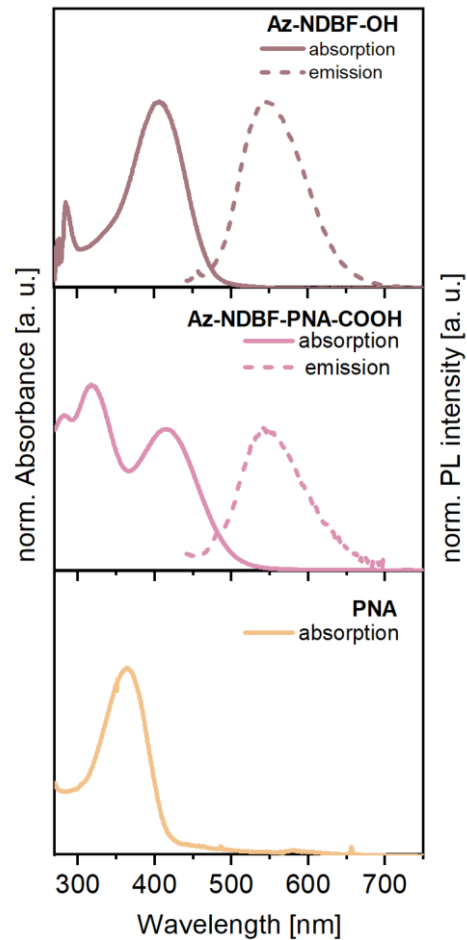


Abbildung 48 Absorptions- und Emissionsspektren der photolabilen Schutzgruppen Az-NDBF-OH und Az-NDBF-PNA-COOH und Absorption des geschützten PNA in MeCN.

Überlapp der Quantenpunktemission und Akzeptorabsorption, weshalb sich zunächst beide Strukturen als Hybridkomponenten eignen sollten (vgl. Abbildung 49).

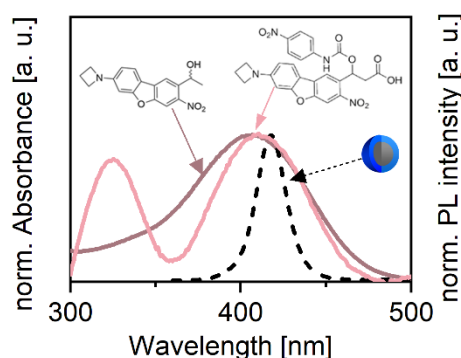


Abbildung 49 Überlapp der CdS/ZnS Emission und der Az-NDBF-OH und Az-NDBF-PNA-COOH Absorption.

Aus früheren Studien ist bereits bekannt, dass auch NDBF-Strukturen die Fähigkeit der Zwei-Photonen-Absorption besitzen.^[141,142] In TPIF Experimenten soll überprüft werden, ob dies auf die hier untersuchten Az-NDBF Schutzgruppen zutrifft. Die Ergebnisse für Az-NDBF-OH sind in Abbildung 50 gezeigt. Für die Vorstufe Az-NDBF-OH konnte in Toluol eine Zwei-Photonen induzierte Fluoreszenz nach Anregung ($\lambda_{exc} = 760 \text{ nm} - 840 \text{ nm}$) im Bereich von $\sim 500 \text{ nm}$ bis $\sim 650 \text{ nm}$ gemessen werden.

Das Maximum liegt hierbei um 550 nm , was mit den Daten nach einer Ein-Photonen Anregung übereinstimmt. Die Fluoreszenz von Az-NDBF-OH ist jedoch sehr viel geringer als die der Quantenpunkte, was zu einem schlechteren Signal-zu-Rausch Verhältnis in den Messdaten führt und die Qualität der Spektren stark beeinflusst. Nichtsdestotrotz konnte ein Spektrum ermittelt wer-

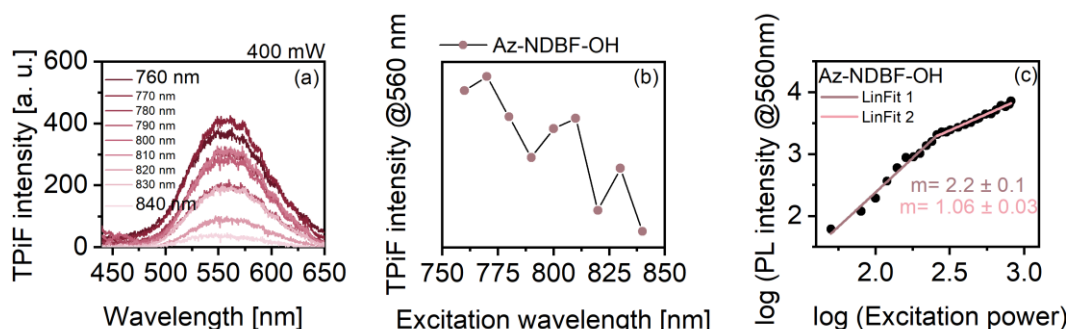


Abbildung 50 (a) Abhängigkeit der Zwei-Photonen induzierten Fluoreszenz von Az-NDBF-OH in Toluol und (b) die gemessene Fluoreszenzintensität aufgetragen gegen die Anregungswellenlänge bei einer Anregeleistung von 400 mW . (c) Auftragung der Fluoreszenzintensität im Maximum nach Anregung bei 770 nm gegen die Anregungsenergie, zur Prüfung des quadratischen Zusammenhangs.

den. Durch dieses wird ersichtlich, dass die größte Zwei-Photonen-Absorption nach Anregung bei 770 nm stattfindet.

Bei 770 nm wurde der quadratische Zusammenhang zwischen Anregungsenergie und Fluoreszenzintensität überprüft. Bei einer Anregungsenergie im Bereich zwischen 50 mW und 300 mW kann der quadratische Zusammenhang experimentell gezeigt werden. Allerdings scheinen bei Verwendung höherer Anregungsenergien andere Prozesse stattzufinden, denn im Bereich $>300 \text{ mW}$ kann eine lineare Regressionsgerade mit einer Steigung nahe zwei die

Messdaten nicht mehr hinreichend beschreiben. Ein Spektrum der erweiterten Struktur konnte aufgrund der sehr hohen benötigten Konzentrationen im Experiment nicht ermittelt werden. Jedoch kann ausgehend von den soeben dargestellten Resultaten, ein ähnliches Zwei-Photonen-Absorptionsverhalten der Az-NDBF-PNA-COOH Schutzgruppe angenommen werden.

Die spektroskopische Charakterisierung von Az-NDBF-PNA-COOH nach Belichtung soll zeigen, ob die Abgangsgruppe PNA freigesetzt werden kann. Die Absorptionsspektren vor und nach Belichtung nahe des Absorptionsmaximums bei einer konstanten Temperatur von 20 °C in Acetonitril sind in Abbildung 51 gezeigt. Da eine reduzierte Belichtungsintensität von ~4 mW nach einer Stunde zu keiner signifikanten Änderung des Absorptionsverhalten führte, wurde die Intensität erhöht. Dies führte zu einer starken Verringerung der Absorption um 420 nm sowie zu einer leichten Verschiebung der Bande mit einem Maximum um 320 nm. Das neue Maximum liegt nach Belichtung bei 330 nm.

Durch die Differenzbildung der Absorption der belichteten und unbelichteten Verbindung lässt sich eine zusätzliche Absorptionsbande im spektralen Bereich des freien PNA erkennen (Abbildung 52). Diese experimentell ermittelten Daten lassen auf eine photoinduzierte Freisetzung der Abgangsgruppe schließen, jedoch konnte keine zusätzliche Bande ermittelt werden, welche dem Photoprodukt des Az-NDBF entspricht. Aus diesem Grund wurden weitere Methoden zur Charakterisierung herangezogen.

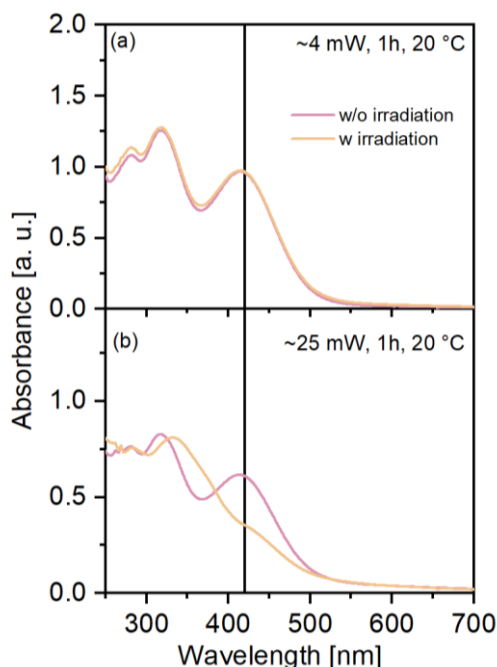


Abbildung 51 Absorptionsspektren von Az-NDBF-PNA-COOH in MeCN vor und nach Belichtung bei 420 nm. Die Leistung der LED wurde auf (a) 3,7 mW und (b) 24,5 mW eingestellt.

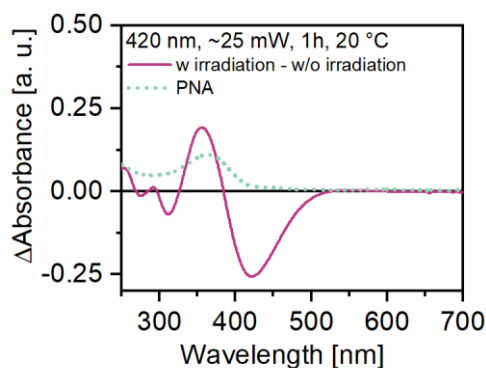


Abbildung 52 Absorptionsspektrum von PNA in MeCN (gepunktet) und Differenzspektrum der belichteten und unbelichteten Az-NDBF-PNA-COOH Verbindung (pink).

Eine Analyse der belichteten Probe mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) konnte eine erfolgreiche Freisetzung des PNA zeigen. Die Spektren nach HPLC-Durchlauf sind in Abbildung 53 gezeigt. Durch die Chromatographie wurde eine Komponente identifiziert, deren Absorption mit der Absorption des freien PNA übereinstimmt ($t_{\text{Retention}} = \sim 23 \text{ min}$). Weiter konnten mehrere Komponenten getrennt werden, deren Absorptionsverhalten dem des noch intakten *Photocages* entsprechen ($t_{\text{Retention}} = \sim 44 \text{ min}$). Außerdem zeigte ein Bestandteil der belichteten Probe ein Spektrum, welches dem des Az-NDBF-OH entspricht ($t_{\text{Retention}} = \sim 30 \text{ min}$). Jedoch konnte kein Signal ermittelt werden, welches mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Produkt der photolabilen Schutzgruppe nach Photolyse zugeordnet werden kann. Es wird angenommen, dass sich neben freiem PNA auch die β -Ketocarbonsäure des Nitrosoprodukts nach der Photolyse bildet (vgl. Schema 1). Dieser Analyseschritt zeigt auf, dass zwar eine Freisetzung der Abgangsgruppe stattfindet, der Freisetzungsmechanismus aber aus mehreren Schritten besteht und weiterer Aufklärung bedarf.

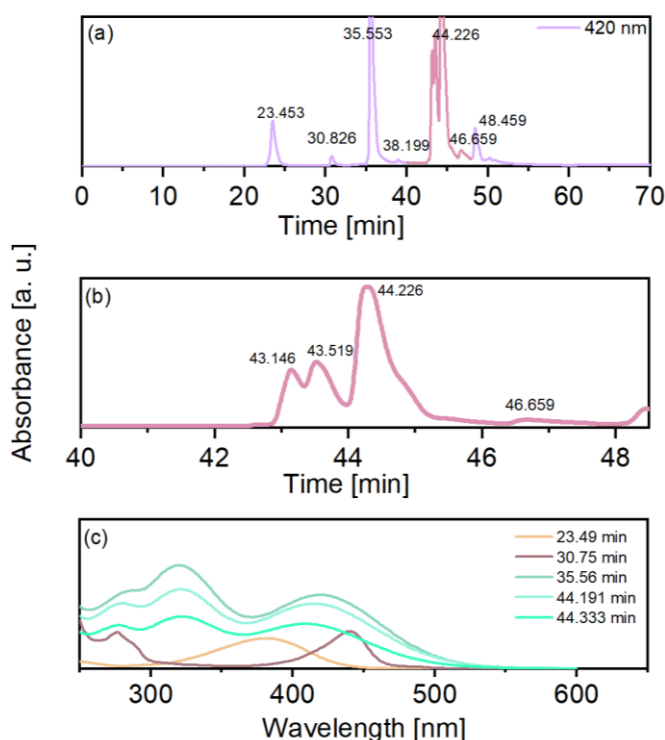
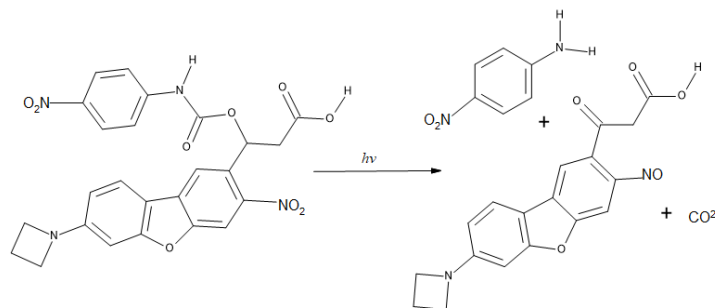


Abbildung 53 Spektren aus der HPLC Analyse der belichteten Az-NDBF-PNA-COOH Schutzgruppe. Es wird (a) zum einen die Absorption bei 420 nm gegen die Retentionszeit mit (b) einer Vergrößerung der Absorptionssignale im Bereich um 44 min dargestellt und (c) zum anderen die Absorptionsspektren der jeweiligen Komponenten, die zu den Signalen in (a) und (b) beitragen.

Chromatographie wurde eine Komponente identifiziert, deren Absorption mit der Absorption des freien PNA übereinstimmt ($t_{\text{Retention}} = \sim 23 \text{ min}$). Weiter konnten mehrere Komponenten getrennt werden, deren Absorptionsverhalten dem des noch intakten *Photocages* entsprechen ($t_{\text{Retention}} = \sim 44 \text{ min}$). Außerdem zeigte ein Bestandteil der belichteten Probe ein Spektrum, welches dem des Az-NDBF-OH entspricht ($t_{\text{Retention}} = \sim 30 \text{ min}$). Jedoch konnte kein Signal ermittelt werden, welches mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Produkt der photolabilen Schutzgruppe nach Photolyse zugeordnet werden kann. Es wird angenommen, dass sich neben freiem PNA auch die β -Ketocarbonsäure des Nitrosoprodukts nach der Photolyse bildet (vgl. Schema 1). Dieser Analyseschritt zeigt auf, dass zwar eine Freisetzung der Abgangsgruppe stattfindet, der Freisetzungsmechanismus aber aus mehreren Schritten besteht und weiterer Aufklärung bedarf.



Schema 1 Mögliche Produkte von Az-NDBF-PNA-COOH nach Belichtung. Es werden CO₂ und PNA freigesetzt, diese Abspaltung resultiert in der β -Ketocarbonsäure des Nitrosoprodukts.

Da die Abgangsgruppe PNA als sehr reaktiv gilt, kann eine Weiterreaktion der Photolyseprodukte nicht ausgeschlossen werden. Dies könnte das Fehlen der jeweiligen Absorptionsbanden in den Belichtungsexperimenten und der HPLC Analyse begründen.

Belege für diese Annahme soll die sehr sensitive Analysemethode der Massenspektrometrie liefern. Mittels der Matrix-unterstützten Laser-Desorption/Ionisation Massenspektrometrie (MALDI-MS) wurde die belichtete Probe auf das Vorhandensein der Produktkomponenten untersucht. Auch hier konnte das freie PNA nachgewiesen werden (Appendix 3). Hervorzuheben ist jedoch, dass auch das Nitroso-Photoprodukt ermittelt werden konnte (Appendix 4). Dies bestätigt die angenommene photoinduzierte Reaktion. Neben zusätzlichen Signalen, die für einen Ablauf weiterer Reaktionen sprechen, wurden Massen detektiert, welche dem Edukt zugeordnet werden können (Appendix 5). Dies weist auf eine unvollständige Photoreaktion hin.

Da die photolabile Schutzgruppe über eine Carbamatgruppe verfügt, welche eine charakteristische Signatur im IR-Bereich zeigt, bieten sich Studien in diesem spektralen Fenster an. Durch die photoinduzierte Reaktion, wird ein Bruch der Carbamatbrücke und eine Freisetzung von PNA und CO₂ erwartet. Auch CO₂ weist spezifische Signale im IR-Bereich auf. Somit ergeben sich zwei Schwingungsbereiche, in welchen es zu Änderungen nach Belichtung der Probe kommen sollte. Aus diesen Gründen wurden FTIR Spektren von Az-NDBF-PNA-COOH nach verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommen. Die Analyse findet über die Differenzbildung der Absorptionssignale von belichteter und unbelichteter Schutzgruppe statt, wobei die Energiebereiche der Carbamat- und CO₂-Schwingungen genauer untersucht werden (Abbildung 54). Die strukturellen Veränderungen im Molekül sind über die Veränderungen der C-N Streckschwingung im Bereich von 1250-1020 cm⁻¹ und der O=C=O Streckschwingung bei 2349 cm⁻¹ nachzuvollziehen. In Abbildung 54 sind die Differenzspektren im jeweiligen Wellenzahlenbereich gezeigt. Nach einer Belichtung der Probe mit 420 nm (~10 mW) über einen Zeitraum von einer Stunde sind Veränderungen

der Bandenintensität festzustellen. Das negative Signal um $\sim 1225\text{ cm}^{-1}$, welches der Carbamatschwingung zugeordnet werden kann, entspricht einer Reduzierung der Anzahl an N-C Bindungen und somit kann von einem Bindungsbruch ausgegangen werden. Dieser Bindungsbruch ist zusammen mit der Entstehung eines CO_2 Signals ein starkes Indiz für die erfolgreiche photoinduzierte Freisetzung der Abgangsgruppe. Die Entstehung des CO_2 Signals bei 2349 cm^{-1} ist ebenfalls nach einstündiger Belichtung detektierbar. Beide Signaländerungen steigen mit der Belichtungsdauer, was auch nach zwei Stunden Belichtung für eine unvollständige Freisetzung von PNA spricht. Trotz des wohl nicht sehr effizienten *Uncaging*-Prozesses konnte mit dieser Methode gezeigt werden, dass es bei Belichtung des Az-NDBF-PNA-COOH zur photoinduzierten Decarboxylierung kommt, welche zu der Entstehung von CO_2 führt.

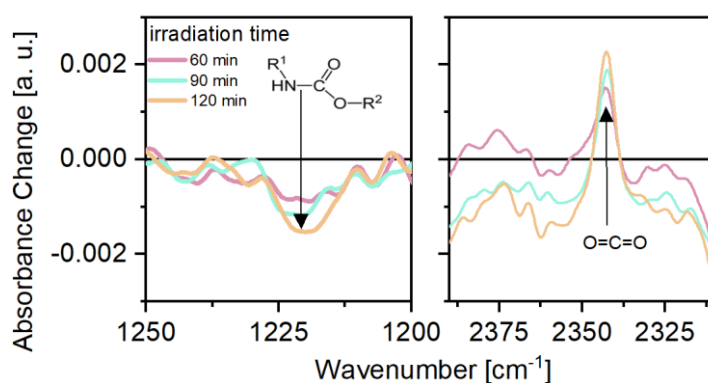


Abbildung 54 FTIR Differenzspektren der Absorption der Az-NDBF-PNA-COOH Schutzgruppe nach einer Belichtungsdauer von 60, 90 und 120 min. Gezeigt sind die Bereiche der Carbamat- und CO_2 -Schwingung.

Die optischen Eigenschaften von Az-NDBF-OH und Az-NDBF-PNA-OH wurden dargestellt, welche den Überlapp zwischen Quantenpunktemission und photolabiler Schutzgruppe beweisen. Außerdem findet eine Zwei-Photonen-Absorption durch die Schutzgruppen statt, was es in der Untersuchung der Hybridsysteme zu beachten gilt. Weiter konnte gezeigt werden, dass die vollständige Schutzgruppe die Abgangsgruppe nach Belichtung abspaltet.

Im Folgenden sollen nun die Hybridsysteme charakterisiert werden.

5.4 Charakterisierung des Hybridsystems

Zunächst wurden die optischen Eigenschaften des Hybridsystems aus CdS/ZnS und der Vorstufe Az-NDBF-OH untersucht. Diese Studien wurden genutzt, um den Energietransfer von Quantenpunkt auf eine NDBF-basierte Verbindung nach Ein- und Zwei-Photonen-Anregung nachzuweisen.

Das Spektrum des Hybridsystems mit einem Verhältnis von durchschnittlich fünf Az-NDBF-OH Molekülen pro Quantenpunkt setzt sich additiv aus den Spektren beider Komponenten zusammen. Das exakte Spektrum des Hybrids lässt sich durch Addition der einzelnen Spektren rekonstruieren. Dies zeigt, dass der Extinktionskoeffizient des Moleküls sich nach Kopplung an die Partikeloberfläche kaum verändert. Trotz der fehlenden COOH-Ankergruppe dieser NDBF-Struktur, scheint eine Wechselwirkung zwischen beiden Komponenten stattzufinden. Diese Wechselwirkung wird in der Emission deutlich (Abbildung 55). Zeigen die puren Partikel noch eine starke Fluoreszenz bei einer Anregung im UV mit einem Maximum bei ~ 420 nm, so sinkt die Intensität durch die Zugabe der photolabilen Schutzgruppe um ~ 46 %. Zusätzlich ist im freien Az-NDBF-OH Spektrum kaum ein Fluoreszenzsignal erkennbar, da die Verbindung in diesem Bereich keine Absorption besitzt. Nach Kopplung mit CdS/ZnS wird jedoch eine Emission um 550 nm im Hybridspektrum sichtbar.

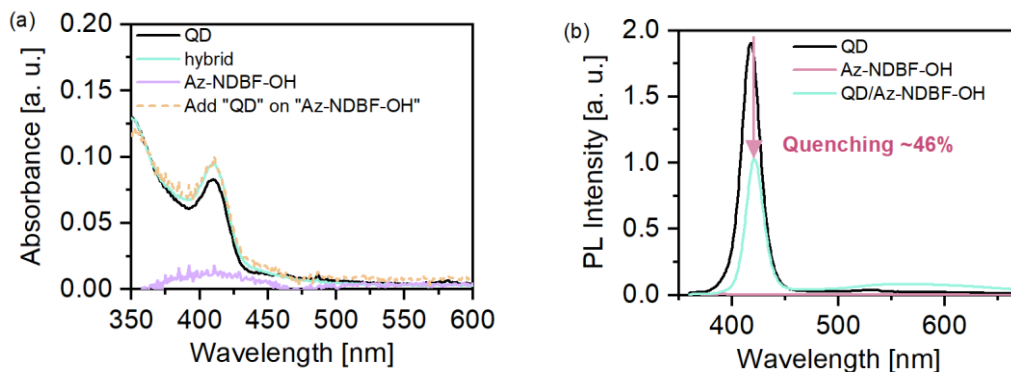


Abbildung 55 (a) Absorptionsspektren von CdS/ZnS (schwarz), Az-NDBF-OH (lila) und Hybridsystem (mint) sowie das Ergebnis der Addition des Quantenpunkt Spektrums und des Az-NDBF-OH Spektrums (gelb). (b) Emissionsspektren der Einzelkomponenten und des Hybridsystems nach Anregung bei 350 nm. Die Reduktion der Quantenpunktemission durch die Wechselwirkung mit der photolabilen Schutzgruppe beträgt in etwa 46 %.

Die unerwartet hohe Reduktion der Quantenpunktemission durch die Anwesenheit des Az-NDBF-OH ist deshalb so interessant, da diese photolabile Schutzgruppe keine Ankergruppe besitzt. Die OH- oder auch die NO₂-Gruppe scheinen hier eine signifikante Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor zu bedingen. Durch diese scheint der Abstand zwischen Quantenpunkt und einigen Schutzgruppen-Molekülen gering genug zu sein, um einen Energietransfer zu ermöglichen. Jedoch sollte der Energietransfer mit einer Ankergruppe zum einen effizienter ablaufen, da hier eine stärkere Wechselwirkung zwischen

den Komponenten herrscht. Zum anderen sind sowohl die OH- als auch die NH₂-Gruppe von Bedeutung für den Mechanismus der Photolyse und sollten daher nicht durch den Kopplungsprozess beeinträchtigt werden.

Für weitere Untersuchungen wurde die vollständige Schutzgruppe Az-NDBF-PNA-COOH an die Oberfläche der CdS/ZnS Partikel gekoppelt. Auch hier wurde ein fünffacher Überschuss der photolabilen Schutzgruppe eingesetzt. Die Absorptions- und Emissionsspektren sind in Abbildung 56 dargestellt. Die Summe der Absorptionen der Einzelkomponenten führte zur beinahe exakten Beschreibung der Hybridabsorption. Lediglich im Bereich höherer Übergänge der Quantenpunkte (~350 nm) konnte eine leichte Abweichung festgestellt werden. Die Ein-Photonen-Anregung bei 365 nm führte zur Fluoreszenz der Einzelkomponenten und des Hybridsystems. Die intensive Emission der puren Quantenpunkte wurde auch hier durch die Kopplung vermindert. In diesem Antennensystem konnte sogar eine Reduktion um 67 % erreicht werden. Wie zuvor im QD/Az-NDBF-OH System konnte auch hier die Emission des Photocages (~550 nm) erheblich gesteigert werden. Diese Beobachtungen sprechen für einen Energietransfer mit hoher Effizienz ($E_{FRET} = \sim 67\%$).

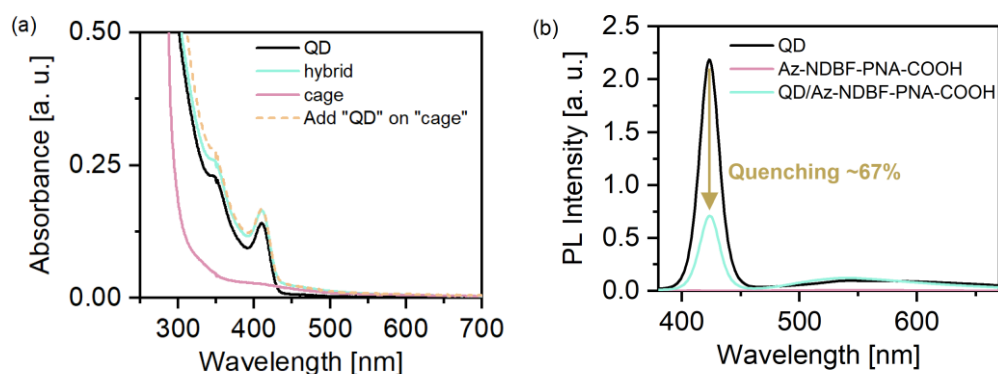


Abbildung 56 (a) Absorptionsspektren von CdS/ZnS, Az-NDBF-PNA-COOH und Hybrid-system in Toluol. Die Addition der Spektren von QD und photolabiler Schutzgruppe ergibt das Spektrum des Hybrids. (b) Emissionsspektren der Einzelkomponenten und des Hybrid-systems nach Anregung im UV. Die Reduktion der Quantenpunktemission durch die Wechselwirkung mit der photolabilen Schutzgruppe beträgt in etwa 67 %.

Da die Resultate aus den statischen Untersuchungen die Annahme einer erfolgreichen Kopplung und eines dadurch bedingten Energietransfers zwischen Quantenpunkt und photolabiler Schutzgruppe unterstützen, wurden zeitaufgelöste transiente Absorptionsdaten erhoben. Diese sollen Einblicke in die Dynamik des Antennensystems liefern. Um eine Anregung der Quantenpunktantenne zu erreichen, ohne dabei den Photocage selbst anzuregen, wurden Pulse mit der Zentralwellenlänge von ~388 nm über SHG generiert. Die Anregung wurde mittels Neutraldichtfilter auf 20 nJ/Puls abgeschwächt, um eine Mehrfachanregung der Partikel zu verhindern. Die freie photolabile Schutzgruppe zeigte keine transiente Absorption in diesem Anregungsbereich. Dies wurde in den

Lösungsmitteln Toluol und Acetonitril überprüft. Die transienten Daten der reinen Partikel, sowie des Antennensystems sind in Abbildung 57 dargestellt. Beide Datensätze zeigen Absorptionsveränderungen im Bereich von $\sim 370 - 425$ nm. Das langlebige negative Signal im Bereich des niedrigsten exzitonischen Übergangs (~ 400 nm) der Partikel ist als GSB der Quantenpunkte zu identifizieren. Dieses GSB überlappt mit der SE der Partikel (~ 420 nm) zu einem spektral breiten negativen Signal. Des Weiteren sind die bereits beschriebenen typischen Veränderungen zu erkennen, welche zu positiven Absorptionsänderungen führen. Sowohl um 370 nm als auch um 440 nm wird die PA bedingt durch den ladungsträgerinduzierten Stark-Effekt auf die Quantenpunktniveaus.

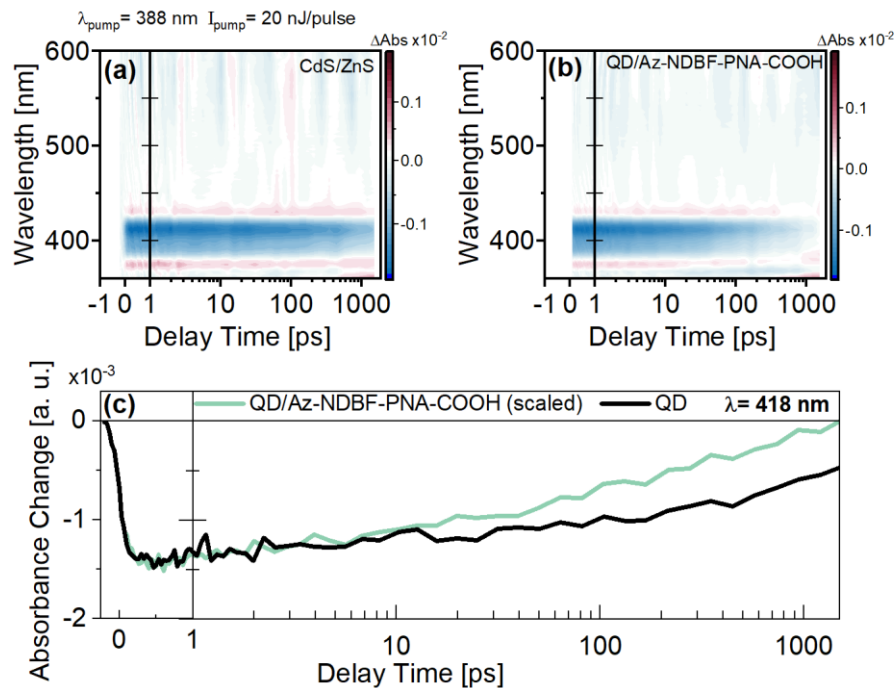


Abbildung 57 Transiente Absorptionsdaten (a) der reinen CdS/ZnS Partikel und (b) des Antennensystems nach Anregung mit $387,5$ nm und einer Anregungsenergie von 20 nJ/Puls. (c) Einzeltransienten der Nanopartikel (schwarz) und des Hybridsystems (grün) bei 418 nm. Die Absorptionsänderung des Hybridsystems wurde auf die Signalstärke der reinen Partikel bei kurzen Verzögerungszeiten skaliert.

Anhand der gezeigten Darstellung der transienten Daten ist bereits zu erkennen, dass sich die Lebenszeiten des GSB und SE Signals der Partikel durch die Bildung des Antennensystems verkürzen. Diese Beobachtung lässt sich durch den Vergleich der Einzeltransienten der beiden Proben bei 418 nm bestätigen. Die Dynamik scheint bei kurzen Verzögerungszeiten <10 ps nahezu gleich zu verlaufen, jedoch zerfällt das SE Signal im Hybridsystem danach deutlich schneller. Über GLA konnten Zeiten zur Beschreibung des Signalzerfalls ermittelt werden. Für die reinen Quantenpunkte wurde eine Zeitkonstante um $3,8$ ns identifiziert, wohingegen sich der Zerfall der SE im Hybridsystem mit einer Konstanten um $1,6$ ns beschreiben lässt. Da ein schnellerer Zerfall des

GSB und der SE für eine schnellere Rekombination der Ladungsträger spricht, kann von einem Transferprozess auf das organische Molekül ausgegangen werden. Durch diese Daten kann ein Energietransfer innerhalb des vorgestellten Antennensystems angenommen werden. Jedoch kann die stimulierte Emission der photolabilen Schutzgruppe hervorgerufen durch einen Energietransfer nicht beobachtet werden. Dies könnte zum einen auf die geringe Konzentration der Schutzgruppe in Verbindung mit einem geringen Extinktionskoeffizienten zurückzuführen sein oder zum anderen dadurch bedingt werden, dass die photolabile Schutzgruppe die transferierte Energie nur teilweise über Fluoreszenz abgibt. Die aufgenommene Energie könnte stattdessen Mechanismen induzieren, die zur Freisetzung der Abgangsgruppe führen. Da eine Freisetzung von PNA nicht im beobachteten spektralen Fenster (vgl. Abbildung 51) stattfindet, ist diese Annahme jedoch nicht anhand der transienten Daten zu beweisen.

Auch in den Spektren bei festen Verzögerungszeiten ist ein schnellerer Zerfall der Quantenpunktsignale im Vergleich zum Hybridsystem deutlich zu erkennen (Abbildung 58).

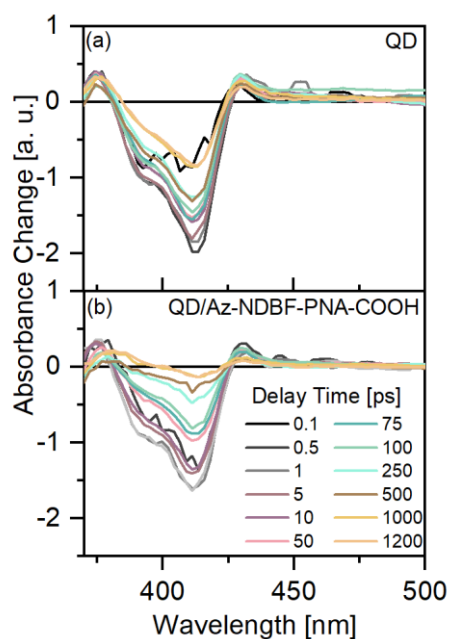


Abbildung 58 Spektren bei festen Verzögerungszeiten der (a) CdS/ZnS Partikel und (b) des Antennensystems.

Zur Beschreibung der Dynamik sind in der GLA der Quantenpunkte drei und im Hybridsystem vier Zeitkonstanten notwendig (Appendix 6). Die jeweils GröÙte ($\tau_3 = 3,8$ ns und $\tau_4 = 1,6$ ns) beschreibt, wie bereits erwähnt, den vollständigen Signalzerfall der angeregten Proben. Kleinere Zeitkonstanten tragen zum Zerfall von Quantenpunkt GSB, SE und PA bei und beschreiben somit zusätzliche, Quantenpunkt-intrinsische Zerfallskanäle. Im Fall des Hybridsystems wird eine zusätzliche Zeitkonstante ($\tau_3 = 85$ ps) benötigt. Diese kann als Konstante für den Energietransfer gedeutet werden, da sie gleichzeitig den Zerfall der Quantenpunkt SE (~ 400 nm) sowie den Aufbau des GSB der Schutzgruppe (~ 450 nm) beschreibt. Auch entspricht dieser Zeitbereich dem Bereich in welchem sich die Einzeltransienten von CdS/ZnS und Hybridsystem zu unterscheiden beginnen.

Ein ultraschneller Energietransfer nach Ein-Photonen-Anregung von Quantenpunkt auf die photolabile Schutzgruppe kann hiermit als sehr wahrscheinlich angesehen werden.

Anhand von TPIF Messungen wurde daraufhin untersucht, ob sich ein Energietransfer auf den *Photocage* auch nach Zwei-Photonen-Anregung realisieren lässt. Aus den Studien des Modell-Hybridsystems ist bereits bekannt, dass die CdS/ZnS Partikel nach Anregung bei 780 nm über eine starke Fluoreszenz verfügen. Aufgrund dessen wurden Quantenpunkte und das Hybridsystem bei dieser Wellenlänge angeregt und die resultierenden Fluoreszenzintensitäten ermittelt (Abbildung 59). Um eine Analyse der erhaltenen Daten exakt zu ermöglichen, wurde auch Az-NDBF-PNA-COOH unter gleichen Bedingungen untersucht. Da die photolabile Schutzgruppe im Lösemittel Toluol keine Zwei-Photonen induzierte Fluoreszenz zeigte, wurde die Messung in Acetonitril (MeCN) wiederholt. Auch hier konnte aber keine Emission ermittelt werden. Das Maximum der Quantenpunktemission liegt bei ~ 425 nm, wobei auch in diesem Spektrum eine weitere Bande um 560 nm erkennbar ist. Diese spektral breite Bande wird durch die strahlende Rekombination aus den Fallenzuständen bedingt. Durch die Kopplung der photolabilen Schutzgruppe an die Oberfläche der CdS/ZnS Partikel wird die Emission

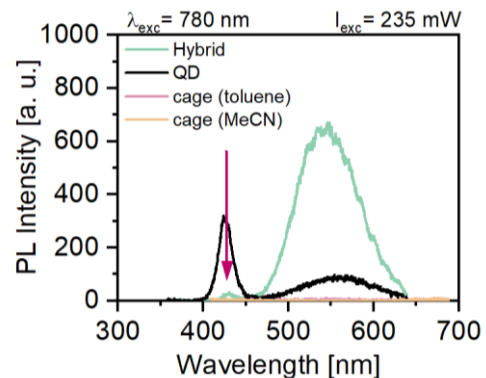


Abbildung 59 Zwei-Photonen induzierte Fluoreszenz nach Anregung bei 780 nm (235 mW). Die Reduktion der Quantenpunkt Fluoreszenz durch die Darstellung des Hybridsystems ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

um 425 nm signifikant gesenkt. Wobei nun eine starke Emission mit einem Maximum bei 540 nm detektiert werden kann. Demnach konnte durch die Bildung des Antennensystems die Zwei-Photonen induzierte Fluoreszenz der Schutzgruppe enorm gesteigert werden. Die aufgenommene Energie muss aus dem Transferprozess von Quantenpunkt auf *Photocage* stammen, da die Partikelemission um ein Vielfaches abgenommen hat und die Schutzgruppe zuvor keine Emission zeigte. Diese transferierte Energie kann genutzt werden, um die Abgangsgruppe freizusetzen. Da die Analyse der Freisetzung von PNA nicht über statische Absorptionmessungen stattfinden kann, gilt dies weiter als Annahme.

Weitere Erkenntnisse über den stattfindenden Mechanismus nach Zwei-Photonen-Anregung können transiente Absorptionsexperimente liefern. Eine Zwei-Photonen-Anregung mit einer Zentralwellenlänge von 775 nm und hoher Pulsintensität konnte, wie bereits bei den ZnSe-basierten Partikeln gezeigt wurde, transiente Absorption in den CdS/ZnS Quantenpunkten bedingen. Jedoch limitierte das intensive und zeitlich sehr breite Lösungsmittelsignal die Analyse der Resultate eines solchen Experiments (Abbildung 60). Das Artefakt und das im Lösungsmittel erzeugte Signal überlagerten zeitlich und spektral (500-600 nm) mit der Emission des Az-NDBF-PNA-COOH. Zudem konnte in den

TPIF Experimenten eine Zunahme der *trap state* Emission der Quantenpunkte ermittelt werden. Diese zusätzliche Emission liegt ebenfalls in diesem spektralen Bereich. Die Signale der Quantenpunkte und des Antennensystems sind sehr schwach, was zum einen mit der vergleichsweise geringen Pumpenergie von $0,6 \mu\text{J}/\text{Puls}$ und zum anderen mit der geringen Probenkonzentration - bedingt durch die limitierte Probenmenge - zusammenhängt. Einzig das GSB und SE Signal der Quantenpunkte ($\sim 420 \text{ nm}$) konnte separiert werden. In den Daten ist ein schnellerer Zerfall des CdS/ZnS Signals innerhalb des Hybrid-systems zu erkennen. Ein Überlagern der Einzeltransienten (bei 418 nm) bei langen Verzögerungszeiten zeigt diesen schnelleren Zerfall im Vergleich zum Signalzerfall in reinen CdS/ZnS Partikeln. Außerdem ist hervorzuheben, dass das Quantenpunktsignal nach Zwei-Photonen-Anregung innerhalb des Messbereichs auf Null abklingt. Dies ist nach Ein-Photonen-Anregung nicht der Fall. Eine verstärkte Rekombination der Ladungsträger über Fallenzustände könnte hier als Grund herangezogen werden.

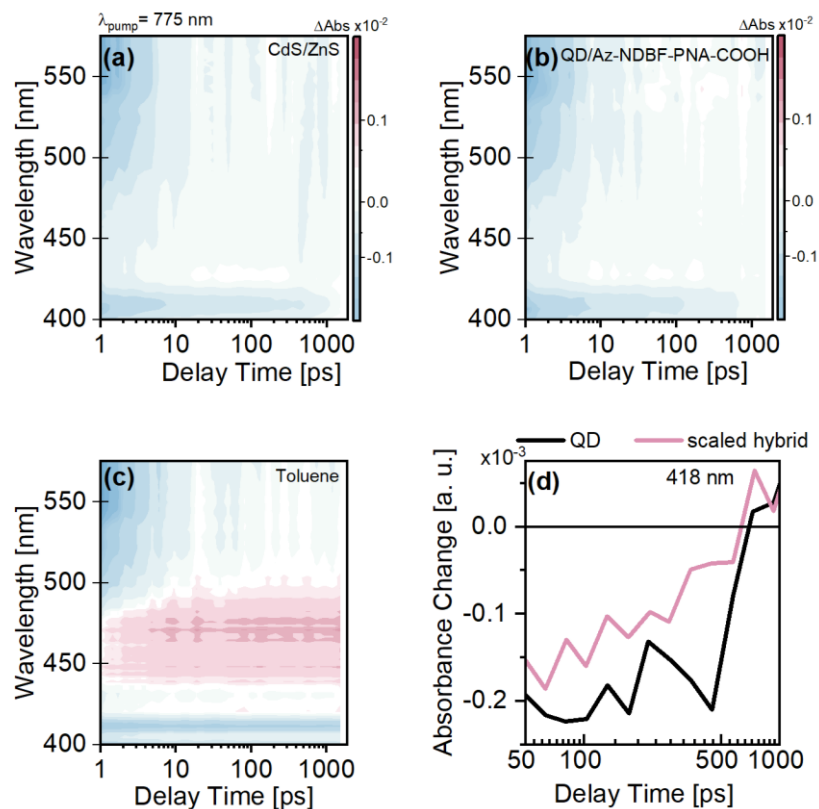


Abbildung 60 Transiente Absorption (a) der CdS/ZnS Partikel und (b) des Hybrid-systems nach Anregung bei 775 nm . (c) Transiente Absorptionsdaten des Lösungsmittels Toluol. (d) Einzeltransiente der reinen Partikel und des Hybrid-systems bei 418 nm .

Anhand der vorgestellten Daten, konnte ein Energietransfer von einem Kern/Schale Nanopartikel auf eine photolabile Schutzgruppe mit NDBF Grundstruktur, nicht nur nach Ein-Photonen-Anregung, sondern auch nach Zwei-Photonen-Anregung gezeigt werden.

5.5 Zusammenfassung

Es wurden in den vorangegangenen Kapiteln die Quantenpunkte ZnSe/ZnS und CdS/ZnS vorgestellt. Beide gehören zur Gruppe der Typ-I Kern/Schale Nanopartikeln, was bedeutet, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladungsträger innerhalb des Kerns am größten ist. Dies wird bedingt durch die energetischen Unterschiede der Valenz- und Leitungsbänder der Kern- und Schalenmaterialien. Ein Ladungstransfer von den Partikeln zu umgebenden Molekülen wird dadurch erschwert. Die Annahme einer erhöhten Photostabilität durch das Aufwachsen einer passivierenden ZnS Schale konnte in Belichtungsexperimenten bestätigt werden. Weiter zeigen die Quantenpunkte nach Anregung im UV eine schmale, aber intensive Emissionsbande mit einem Maximum im Bereich um 420 nm. Dies war von besonderer Bedeutung, da in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Heckel ein Antennensystem aus Quantenpunkt und photolabiler Schutzgruppe entwickelt werden sollte. Die neue photolabile Schutzgruppe basiert auf einem NDBF Grundgerüst und wurde von Yvonne Becker im Laufe ihrer Doktorarbeit synthetisiert. Durch vorangegangene Studien wurde angenommen, dass diese Schutzgruppe Licht im Bereich um 420 nm absorbiert. Auf der Grundlage dieser Annahme sprechen die optischen Eigenschaften für die Verwendung der beiden hergestellten Quantenpunkte als Energiedonoren. Jedoch kommt es durch Fehler im Kristallgitter in den ZnSe-basierten Kern/Schale Partikeln zu Fallenzuständen und somit zur Entstehung einer zur eigentlichen Emissionsbande rotverschobenen breiten Emission. Diese zusätzliche Emission aus den Fallenzuständen führt zu einer verminderten Fluoreszenzintensität im gewünschten Bereich. Die Cadmium-basierten Kern/Schale Partikel weisen diese *trap state* Emission kaum auf. Anhand dessen wurde CdS/ZnS als geeignete Komponente für ein Antennensystem aus Quantenpunkt und neuem *Photocage* ausgewählt.

Die Fähigkeit der simultanen Aufnahme von zwei Photonen konnte in den ZnSe/ZnS Partikeln über *fs*-aufgelöste transiente Absorptionmessungen mit einer Anregungswellenlänge von 775 nm bewiesen werden.

Um den Energietransfer in einem Antennensystem bestehend aus Quantenpunkt und organischem Molekül zu studieren, wurde ein Modellsystem aus einem Cumarin-basierten Farbstoff und den CdS/ZnS Partikeln präpariert. Der Farbstoff dient hierbei durch seine Absorptionsbande um 420 nm als Energieakzeptor. Es wurden drei verschiedene Verhältnisse von Farbstoff zu Quantenpunkt eingestellt. Um eine elektrostatische Kopplung zu gewährleisten, verfügt

das Cumarin über eine COOH-Ankergruppe, über welche das Molekül mit der Oberfläche der Quantenpunkte in Wechselwirkung treten kann. Anhand statischer Absorptions- und Emissionsspektroskopie im UV/vis Bereich wurde der Überlapp der Quantenpunktmission mit der Farbstoffabsorption gezeigt. Eine Abnahme der Quantenpunkt-Fluoreszenz um über 90 % im Hybridsystem bei gleichzeitiger Zunahme der Cumarin Emission spricht für einen effizienten Energietransfer. Diese hohe Effizienz wurde für das 1-zu-5 Verhältnis ermittelt. Der Energietransfer nach Ein-Photonen-Anregung wurde anhand von zeitaufgelösten TCSPC und transienten Absorptionmessungen bestätigt. Anhand der zeitaufgelösten Experimente konnte eine Zeitkonstante um 18 ps für den Transfer von Quantenpunkt auf Farbstoffmolekül ermittelt werden.

Über TPIF Messungen wurde die Zwei-Photonen-Absorption der CdS/ZnS Partikel bestätigt. Ein Energietransfer konnte daraufhin über Zwei-Photonen-Anregung mit 780 nm im Hybridsystem gezeigt werden. Dies beweist die Fähigkeit von Quantenpunkten Energie auf gekoppelte Moleküle zu übertragen unabhängig davon, ob eine Ein-Photonen- oder Zwei-Photonen-Anregung der Partikel stattfindet.

Anschließend wurden die photolabilen Schutzgruppen Az-NDBF-OH und Az-NDBF-PNA-COOH spektroskopisch untersucht. Erstere Schutzgruppe stellt hierbei die Vorstufe zum eigentlichen *Photocage* mit der Abgangsgruppe PNA dar. Die Absorptionsmaxima beider NDBF-basierter Gruppen liegen im vorhergesagten spektralen Fenster um 420 nm. Die Moleküle besitzen mit einer Emissionsbande um 550 nm eine Stokes Verschiebung von mehr als 100 nm. Zunächst wurde ein Hybridsystem aus CdS/ZnS und der Vorstufe Az-NDBF-OH studiert. Nach einer Anregung im UV (Ein-Photonen-Anregung) ist eine Abnahme der Quantenpunktfluoreszenz um $\sim 50\%$ zu verzeichnen. Gleichzeitig nimmt die Intensität der *Photocage* Emissionsbande zu. Diese Untersuchung beweist einen Energietransfer zwischen beiden Komponenten. Anhand von TPIF Experimenten wurde gezeigt, dass Az-NDBF-OH selbst nach Anregung mit Wellenlängen im Bereich von 760 – 840 nm emittiert. Eine Zwei-Photonen-Absorption findet demnach bereits durch den *Photocage* selbst statt. Die Effizienz wird jedoch durch die Quantenpunkt-Antenne gesteigert.

Eine erfolgreiche Freisetzung nach Belichtung mit 420 nm von PNA durch das Zielmolekül Az-NDBF-PNA-COOH wurde anhand von Massenspektrometrie, Belichtungsexperimenten mit Detektion im IR und HPLC bewiesen. Nach Koppelung an die Quantenpunktoberfläche durch die COOH-Gruppe konnte über statische Fluoreszenzmessungen eine Reduktion der Quantenpunktmission um $\sim 70\%$ bei gleichzeitiger Zunahme der Schutzgruppenemission ermittelt werden. Ein Energietransfer wird als Ursache hierfür angenommen. Anschließende transiente Absorptionsexperimente mit einem Anregepuls im UV zeigen einen schnelleren Zerfall des Quantenpunkt GSB und der SE, was die Hypothese eines

Energietransfers nach Ein-Photonen-Anregung bestätigt. Die hierfür ermittelte Zeitkonstante liegt bei ~ 80 ps. In TPiF Experimenten konnte schließlich gezeigt werden, dass eine Quantenpunktantenne die Schutzgruppenemission auch nach Zwei-Photonen-Anregung erheblich steigert. Auch hier sprechen die transienten Absorptionsmessungen nach Anregung bei 775 nm für einen Energietransfer.

Zusammenfassend konnte ein Antennensystem bestehend aus Quantenpunkt und photolabiler Schutzgruppe realisiert werden. Ein Energietransfer von Quantenpunkt-Antenne auf die Schutzgruppe konnte nach Ein- und Zwei-Photonen-Anregung der Nanopartikel anhand von verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht und bewiesen werden. Jedoch war es nicht möglich direkt zu ermitteln, ob ein Transfer der Energie auf die Schutzgruppe zur Induktion des Freisetzungsmechanismus von PNA führt.

Quantenpunkte als Energieüberträger

Neben den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen photolabilen Schutzgruppen wurden auch Moleküle in Verbindung mit Quantenpunkten untersucht, die ihre Struktur nach Belichtung reversibel ändern. Diese Art von organischen Molekülen sind unter dem Begriff der Photoschalter zusammengefasst. Durch die reversible Konformationsänderung ändern sich oftmals die Absorptions- und Emissionseigenschaften, Dipolmomente und die elektrische Leitfähigkeit.^[143] Die strukturelle Änderung wird durch das selektive Anregen der jeweiligen Konformation induziert. Der Anwendungsbereich solcher Moleküle ist, wie in 2.3 Photoschalter beschrieben, umfangreich. Von besonderem Interesse sind jene Photoschalter, deren Emission durch die strukturelle Änderung ein- und ausgeschaltet werden kann. Fluoresziert eine Konformation des schaltbaren Moleküls und die andere nicht, so ist dies insbesondere für das Forschungsfeld der Fluoreszenzmikroskopie^[144,145] und der optischen Speicherung^[146,147] interessant. Das photochrome Molekül kann dort durch seine schaltbare Emission als „on-off“ Sensor eingesetzt werden. Jedoch stehen Fluoreszenzquantenausbeute und Schalteffizienz oftmals in Konkurrenz zueinander, da die Energie nicht den Schaltprozess induziert, sondern in Form von Photonen emittiert wird. Eine Verbindung aus einem stabilen, ermüdungsresistenten Photoschalter mit hoher Schalteffizienz und einem Chromophor mit hoher Fluoreszenzquantenausbeute zu einer Dyade bietet eine Lösung, um sowohl eine hohe Fluoreszenzintensität als auch eine signifikante Schalteffizienz zu erhalten.^[147] Bedingung für die schaltbare Emission sind hierbei Energie- oder Ladungstransferprozesse innerhalb dieser Verbindung, welche zur Löschung der Chromophorfluoreszenz führen.^[148,149]

Anstelle von organischen Chromophoren können auch Quantenpunkte zur Bildung solcher Dyaden genutzt werden. So wird nicht nur eine modulierbare Fluoreszenz erhalten, sondern die Kopplung von Photoschaltern an eine Nanopartikeloberfläche kann auch den zugänglichen Spektralbereich des organischen Moleküls vergrößern. Die Verwendung von photoschaltbaren Molekülen wäre dadurch unabhängig(er) von der spektralen Lage ihrer Absorption und der Effizienz des Schaltvorgangs würde größere Bedeutung zukommen. So konnten Medintz *et al.* bereits 2004 ein Spiropyran an eine Quantenpunktoberfläche koppeln und durch die Konformationsänderung des Photoschalters die Photolumineszenz der Nanopartikel reduzieren und wieder herstellen.^[150]

Eine Erweiterung dieses Prinzips könnte erreicht werden, indem man ein System aus Chromophor und Photoschalter an eine Nanopartikeloberfläche

koppelt. In den nachfolgenden Studien werden Hybridsysteme bestehend aus Quantenpunkten und Dyaden vorgestellt.

Die vorgestellte Dyade basiert auf einem DTE-Photoschalter dessen Konformationsänderung über Belichtung im UV beziehungsweise im sichtbaren Spektralbereich erreicht wird. Hierbei induziert man entweder den Übergang von der offenen DTE Struktur (σ DTE) in die geschlossene (cDTE) oder vice versa. Eine vollständige Überführung in den cDTE Zustand ist oftmals nicht möglich, wobei man hier von dem Erreichen des photostationären Zustands (pss DTE) spricht. Dieser Photoschalter ist über eine Diphenylethin-Brücke mit dem Farbstoff BODIPY verbunden. Diese Dyade wird im Folgenden DTE-BODIPY genannt. An diesem System wurden bereits viele Studien durchgeführt, welche zunächst zusammengefasst werden.

6.1 Vorangegangene Studien zur Dyade

In der Vergangenheit wurden im Arbeitskreis Wachtveitl DTE-basierte Moleküle und daraus abgeleitete Dyaden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Karola Rück-Braun (Technische Universität, Berlin) auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Die Verbindungen wurden hierbei von Dr. Marc Zastrow und Dr. Nandor Ziebart (AK Rück-Braun) im Laufe ihrer Dissertationen synthetisiert. Die hierzu bereits veröffentlichten spektroskopischen Studien führten vorrangig Dr. Felix Schweighöfer und Dr. Lars Dworak durch (AK Wachtveitl).^[151–156]

6.1.1 Photophysik des Photoschalters DTE innerhalb einer Dyade

In den ersten Studien wurde die Struktur des DTE-Photoschalters so verändert, dass sie eine oder drei COOH-Ankergruppen besitzt (Abbildung 61).

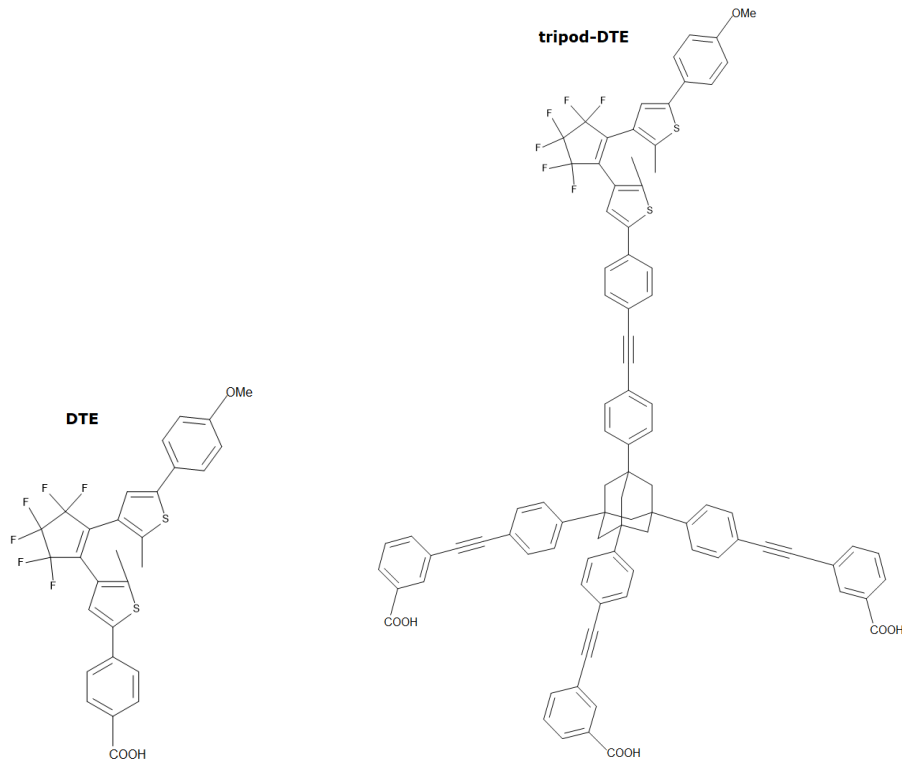


Abbildung 61 Strukturformeln der DTE-COOH Komponenten, die in früheren Studien untersucht wurden. Links die oDTE-OMe Struktur und rechts die tripod-oDTE Struktur. Beide Moleküle wurden im Arbeitskreis von Prof. Rück-Braun an der technischen Universität Berlin synthetisiert.^[151,156]

Diese Ankergruppe(n) wurde(n) zur Kopplung an Metalloxid-Oberflächen benötigt. Daraufhin konnten Transferprozesse zwischen den Oberflächen und dem Photoschalter charakterisiert werden. Die Untersuchungen zeigten im Falle des *pssDTE-OMe*/TiO₂ nach Anregung im DTE Absorptionsmaximum bei 590 nm verkürzte Relaxationszeiten im Vergleich zu freiem *pssDTE-OMe*. Aufgrund dessen wurde auf einen Elektronentransfer auf den Halbleiter TiO₂ geschlossen. Zwischen freiem und gekoppeltem tripod-DTE war jedoch kaum ein Unterschied festzustellen. Dieses Ergebnis wurde als Konsequenz des vergrößerten Abstands und somit der Entkopplung der Komponenten interpretiert.^[156] Im Hinblick auf zukünftige Energietransfersysteme ist es demnach möglich den konkurrierenden Ladungstransfer durch räumliche Trennung zu unterdrücken.

Eine Studie des Hybridsystems bestehend aus tripod-DTE und CdSe-Quantenpunkt untersuchte den Energietransfer vom Quantenpunkt auf das Schaltermolekül im photostationären Zustand (*pssDTE*). Das Emissionsmaxi-

zum der Quantenpunkte lag hier um 580 nm und somit im Bereich der Absorptionsbande des geschlossenen DTE-Schalters (500-700 nm). Das offene DTE zeigt keine Absorption in diesem spektralen Bereich, sondern lediglich im UV um 350 nm. Anhand von statischen Emissionsmessungen und ns-aufgelösten TCSPC Experimenten konnte ein Energietransfer auf *pssDTE* nachgewiesen und ein EET auf *oDTE* ausgeschlossen werden.^[155] Zusätzlich zum EET von CdSe auf *pssDTE* konnte ein ET von *pssDTE* auf CdSe, aufgrund der Lage der Oxidations- und Reduktionspotentiale nicht ausgeschlossen werden.

6.1.2 Photophysik der DTE-BODIPY-Dyade

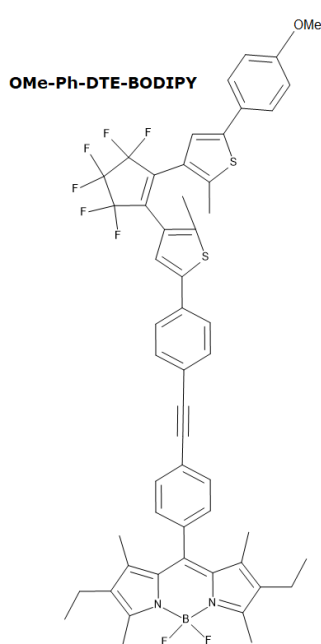


Abbildung 62 Strukturformel der Dyade OMe-Ph-DTE-BODIPY mit offener DTE Komponente.

Darauffolgende Untersuchungen an einer OMe-Ph-DTE-BODIPY-Dyade (Abbildung 62), in welcher der Farbstoff orthogonal über eine Diphenylethin-Brücke zum Photoschalter verbunden ist, zeigten dass die Brücke Schwingungsimpulse von der angeregten *cDTE*-Komponente auf den Farbstoff überträgt.^[154] Es wurde im System mit offener DTE-Einheit eine intensive BODIPY Fluoreszenz detektiert und eine Fluoreszenzlöschung von über 90 % beobachtet, sobald der Photoschalter in den photostationären Zustand übergang. Aus diesen Gründen konnte der Dyade ein „on“ und ein „off“ Zustand zugeordnet werden. Das System konnte über Belichtung effizient in den jeweiligen Zustand gebracht werden (313 nm → *pssDTE*; >515 nm → *oDTE*) und es kam über mehrere Schaltzyklen hinweg zu keiner Photodegradation. Der Energietransfer von BODIPY auf *pssDTE* wurde mittels transientser Absorptionsspektroskopie und zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen als ein ultraschneller Prozess von wenigen Pikosekunden charakterisiert.^[152]

Da diese Dyade einen sehr effizienten EET zeigte, wurde sie in weiteren Untersuchungen eingesetzt. 2018 veröffentlichten Schweighöfer *et al.* ihre Studien zur Analyse der Dynamiken innerhalb zweier TiO₂- BODIPY-DTE-COOH Systeme.^[153] Betrachtet wurden die in Abbildung 63 dargestellten Dyaden, wobei sich die Anordnung von BODIPY zu DTE unterschied. Eine Dyade besitzt eine orthogonale Ausrichtung von Farbstoff und Photoschalter und die zweite Dyade

eine parallele Anordnung der Komponenten. Beide Dyaden wurden durch eine COOH-Ankergruppe modifiziert. Nach Kopplung an eine TiO₂ Oberfläche konnte nach Anregung des Farbstoffes in der Dyade zusätzlich zum EET ein ET von BODIPY auf die Halbleiterfläche nachgewiesen werden. Die Dyade mit orthogonaler Anordnung zeigte ebenfalls schnellere Zerfallsdynamiken nach Kopplung an TiO₂, jedoch weniger signifikant. Auch konnte keine zusätzliche BODIPY-Radikal-Absorption nachgewiesen werden. Ein Ladungstransfer konnte in diesem System deshalb nicht zweifelsfrei bestätigt werden.

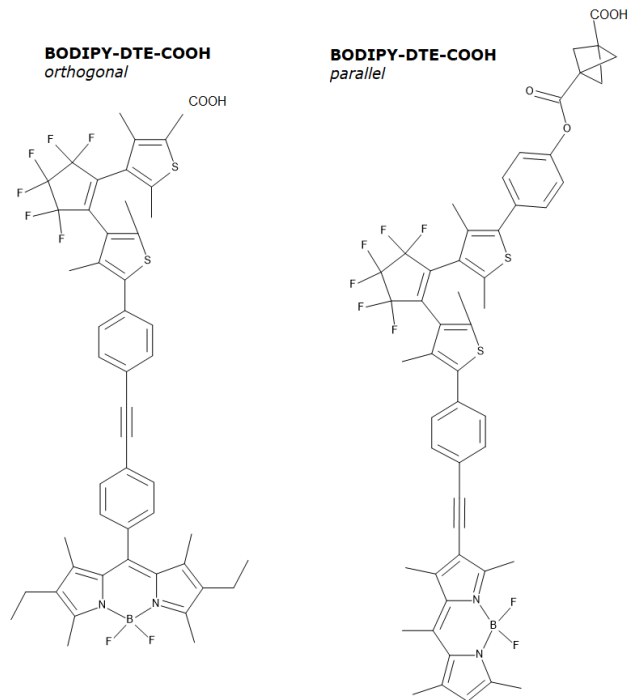


Abbildung 63 Struktur der oDTE-BODIPY Dyaden mit COOH-Ankergruppe. Den wesentlichen Unterschied zwischen den Dyaden stellt die Anordnung des BODIPY-Farbstoffes zur DTE-Einheit dar.

Der Energietransfer innerhalb der Dyade mit orthogonaler Ausrichtung der Komponenten wurde bereits von Dworak und Schweighöfer im AK Wachtweitl untersucht. Hierfür wurde die DTE-Einheit der Dyade über Belichtung in die gewünschte Konformation überführt, die Anregungswellenlänge auf die Absorption des BODIPYs (510 nm) justiert und die jeweilige fs-aufgelöste transiente Absorption gemessen. Die Einzeltransienten bei 528 nm der Dyade sind in Abbildung 64 gezeigt. Diese Transienten beschreiben die Dynamik des BODIPY GSB, da aus den statischen Messungen bekannt ist, dass hier das Maximum der BODIPY-Absorptionsbande liegt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der transienten Daten wurden die Signalintensitäten bei kurzen Verzögerungszeiten aufeinander skaliert. So wird deutlich, dass das GSB des BODIPY signifikant

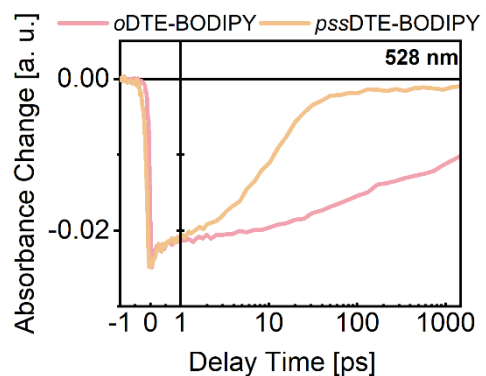


Abbildung 64 Einzeltransienten bei 528 nm der Dyade mit offener (rosa) und geschlossener (gelb) DTE-Einheit nach Anregung bei 510 nm. Die Signalstärke des pssDTE-BODIPYs wurde auf das Signal des oDTE-BODIPYs bei kurzen Verzögerungszeiten skaliert. Die Daten wurden der Masterarbeit von Schweighöfer (AK Wachtweitl) entnommen.

schneller zerfällt, sobald DTE im photostationären Zustand vorliegt. Dieser schnellere Zerfall wird bedingt durch die Energieübertragung des angeregten BODIPY auf das geschlossene DTE. Durch die GLA konnte eine Zeitkonstante von ~ 20 ps für den EET innerhalb der Dyade von BODIPY auf *pssDTE* ermittelt werden.

6.2 Erweiterung der Charakterisierung der Dyade

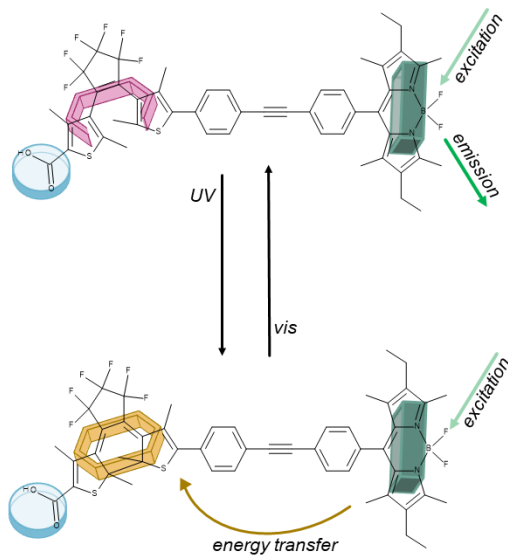


Abbildung 65 Strukturformeln der untersuchten DTE-BODIPY Dyade und schematische Darstellung der Prozesse. (a) oDTE-BODIPY (rosa) fluoresziert nach Anregung der BODIPY-Einheit. (b) Durch UV-Belichtung ändert sich die DTE-Konformation und *pssDTE*-BODIPY (gelb) fluoresziert nicht mehr.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Dyade aus DTE-Photoschalter und BODIPY-Farbstoff untersucht, in welcher die Komponenten über eine molekulare Brücke miteinander verbunden sind und orthogonal zueinander stehen (Abbildung 63 links und Abbildung 65). Am äußeren Fünfring der DTE Struktur wurde eine COOH-Ankergruppe eingefügt, welche eine spätere Kopplung an Halbleiter-Oberflächen ermöglichen soll. Die Emissionseigenschaften der Dyade hängen von der Konformation des Schaltermoleküls ab. Liegt die DTE Einheit im geöffneten Zustand vor (oDTE), so kann man von einem „on state“ sprechen. Hier fluoresziert die BODIPY Einheit bei ~ 545 nm nach Anregung mit sichtbarem Licht. Nach Ringschluss der DTE-Komponente durch UV-Belichtung,

kommt es zu einem EET des angeregten BODIPYs auf das geschlossene DTE (cDTE) und das System liegt im „off state“ vor. Es wird nur noch eine stark reduzierte Emission des Farbstoffes detektiert. Da wie bereits erwähnt keine vollständige Überführung in die cDTE Konformation stattfindet, spricht man von *pssDTE*. Das geschlossene Konformer kann in das offene überführt werden durch Belichtung bei ~ 600 nm. So lässt sich die Dyade über Belichtung zwischen *on* und *off state* hin- und herschalten. Eine Modulation der Fluoreszenzintensität ist dadurch möglich. Diese besonderen optischen Eigenschaften werden im Folgenden näher untersucht.

6.2.1 Statische Charakterisierung der Dyade

Die Dyade liegt als orangefarbener Feststoff vor und ist in organischen Lösungsmitteln wie DCM, CHCl_3 und Toluol gut löslich. Die Absorption der Dyade ist in Abbildung 66a gezeigt. Das Absorptionsspektrum setzt sich aus der Absorption der Einzelkomponenten zusammen. Die intensive Absorptionsbande mit einem Maximum um 525 nm kann dem BODIPY Farbstoff zugeordnet werden. Die schmale BODIPY Bande zeigt eine Schulter um 500 nm die durch vibronische Übergänge im Molekül zustande kommt.^[153] Nach Anregung des Farbstoffes zeigt die Dyade mit offener DTE-Einheit eine starke Emission mit einem Maximum bei 543 nm (Abbildung 66b). Die Fluoreszenzquantenausbeute in CHCl_3 liegt hier bei $\sim 70\%$.^[153] DTE im offenen Zustand absorbiert Licht im UV-Bereich um 320 nm und zeigt keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Wird der Schalter in seinen geschlossenen Zustand überführt, reduziert sich seine Absorption im UV-Bereich und eine zusätzliche Bande bei höheren Wellenlängen ist zu erkennen. Die breite Absorption um 600 nm überlappt mit der BODIPY Emission bei ~ 545 nm. Dieser Überlapp gewährleistet den Energietransfer von BODIPY auf das geschlossene DTE-Konformer. Wie bereits

erwähnt kann das Schalten zwischen den Konformationen über Belichtung der Dyade initiiert werden. Um die DTE-Einheit in den offenen Zustand zu bringen, regt man die Dyade im Bereich >570 nm an. Der photostationäre Zustand von DTE wird durch Anregung um 300 nm erreicht. Frühere Studien am Vorgängermolekül OMe-Ph-DTE-BODIPY (Struktur siehe Abbildung 62) zeigen hierbei eine geringe Schaltermüdung über zehn Schaltzyklen hinweg sowie eine hohe Schalteffizienz welche in bis zu 94 % geschlossenem DTE im photostationären Zustand resultiert.^[152] Nach dem Einfügen der COOH-Ankergruppe (vgl. Abbildung 65) können 83 % des DTE in die geschlossene Form überführt werden.^[153] In den in Abbildung 66 gezeigten Spektren wird neben den deutlichen Unterschieden im Absorptionsverhalten je nach vorherrschender DTE-Konformation

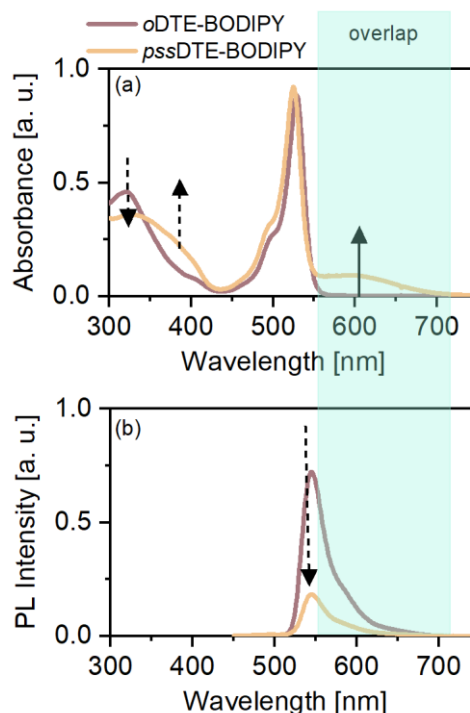


Abbildung 66 (a) Statische Absorptionsspektren der Dyade mit offener (pink) und geschlossener DTE-Einheit (gelb). (b) Emissionsspektren der Dyade nach Anregung bei 430 nm. Der Überlapp von pssDTE-Absorption und BODIPY-Emission ist durch den grünen Bereich dargestellt.

auch die signifikante Veränderung der Emissionsintensität sichtbar. Die Emissionsintensität verringert sich im gezeigten Spektrum um 75 % durch das Schalten des DTE in die geschlossene Form, was mit vorangegangenen Studien übereinstimmt.^[153] Dies unterscheidet sich zum Vorgängermolekül OMe-Ph-DTE-BODIPY, denn hier kann sogar eine Fluoreszenzlöschung von über 90 % erreicht werden.^[152] Dieser Unterschied spiegelt die Diskrepanz des Verhältnisses von geschlossenem zu offenem DTE im photostationären Zustand der jeweiligen Dyaden wider. Die Energieübertragung von angeregter BODIPY-Einheit auf den geschlossenen DTE-Photoschalter kann anhand der Veränderungen der Lebenszeiten des angeregten BODIPYs in transienten Absorptionsmessungen weiter charakterisiert werden.

6.2.2 Zeitaufgelöste Charakterisierung der Dyaden

Durch einen Anregepuls bei 435 nm sollte nur eine sehr geringe Anregung der Dyade stattfinden, da sie in diesem spektralen Bereich kaum absorbiert (vgl. Abbildung 66). Der Quantenpunkt entgegen zeigt in diesem Bereich eine

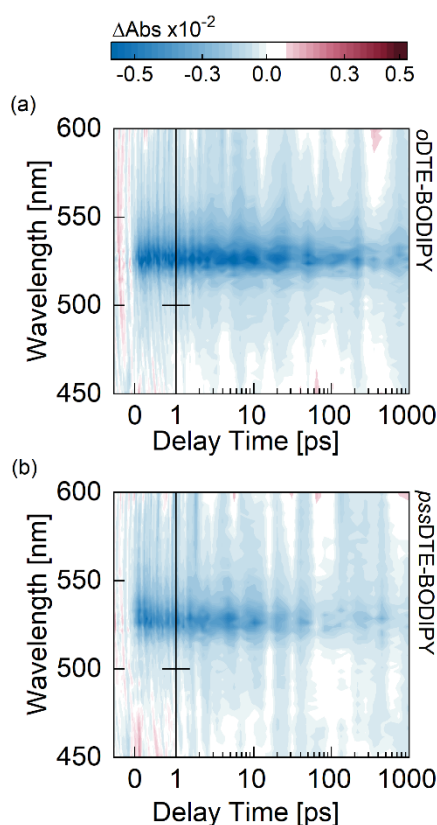


Abbildung 67 Transiente Absorption der Dyade mit offener (a) und geschlossener DTE-Einheit (b) nach Anregung bei 435 nm mit einer Anregepulsenergie von 16 nJ/Puls.

starke Absorption. Jedoch ist es notwendig die damit erhaltene Signalstärke zu bestimmen, da das System aus Nanopartikel und Dyade bei dieser Anregung untersucht wird. Über SFG wurde ein Anregepuls bei 435 nm generiert, die erhaltenen transienten Daten sind in Abbildung 67 dargestellt.

Durch die schwache Absorption der Probe bei dieser Anregung wurde, wie erwartet, nur eine geringe Signalstärke erhalten, welche ein schlechtes Signal-zu-Rausch Verhältnis bedingt. Doch sind auch bei dieser Anregung Absorptionsänderungen im Bereich der BODIPY-Absorption und -Emission zu ermitteln. Die negativen Signale ≥ 525 nm beschreiben sowohl GSB als auch SE des BODIPY. Wie auch schon nach Anregung nahe des BODIPY Absorptionsmaximums wird deutlich, dass im Falle der geschlossenen DTE-Einheit ein schnellerer Zerfall der BODIPY-Signale zu beobachten ist. Dieser schnellere Zerfall des negativen Signals um 525 nm bedeutet, dass BODIPY den Grundzustand schneller erreicht, was

einen EET auf *pssDTE* auch nach Anregung bei 435 nm bestätigt.

6.3 CdSe/ZnS Quantenpunkte als Chromophor

Um ein Energietransfersystem bestehend aus Quantenpunkt und Dyade darzustellen, wurden zunächst CdSe/ZnS Kern/Schale Nanopartikel synthetisiert. Vorangegangen sind dieser Herstellung verschiedene CdSe-Kern Synthesen mit dem Ziel möglichst kleine Kerne mit wenigen Fehlstellen zu erhalten. Diese Bedingung muss erfüllt werden, damit die Partikelemission mit der Absorption des in der Dyade enthaltenen BODIPYs bestmöglich überlappt. Die Partikelgröße und deren homogene Verteilung wurde anhand der Lage und der Halbwertsbreite des niedrigsten exzitonischen Übergangs im jeweiligen Absorptionsspektrum der CdSe Quantenpunkte überprüft. Eine Auswahl der Absorptionsspektren ist in Abbildung 68a gezeigt. Das lokale Absorptionsmaximum konnte zwischen 475 – 580 nm variiert werden. Somit konnten Partikel mit einem Durchmesser zwischen 2,14 – 3,82 nm synthetisiert werden.^[28] Da Quantenpunkte im Allgemeinen über eine geringe Stokes-Verschiebung verfügen, wurde versucht einen Kern mit lokalem Absorptionsmaximum um 480 nm zu erhalten. So kann eine Emissionsbande um 500 nm realisiert werden.

Da aufgrund des geringen Partikeldurchmessers ($\sim 2,17$ nm) vermehrt Fehlstellen im CdSe Kristallgitter und an der Partikeloberfläche auftreten, konnte neben der schmalen Emissionsbande mit einem Maximum um 495 nm, eine strahlende Rekombination aus Fallenzuständen verzeichnet werden (Abbildung 68b). Diese breite *trap state* Emission um 680 nm gilt es in Energietransfersystemen unbedingt zu vermeiden. Aufgrund dessen wurde eine ZnS-Schale auf den Kern aufgewachsen, welche diese reduziert. Nach Anregung der Kern/Schale Partikel konnte nahezu keine zusätzliche Emission neben der Hauptbande um 520 nm detektiert werden.

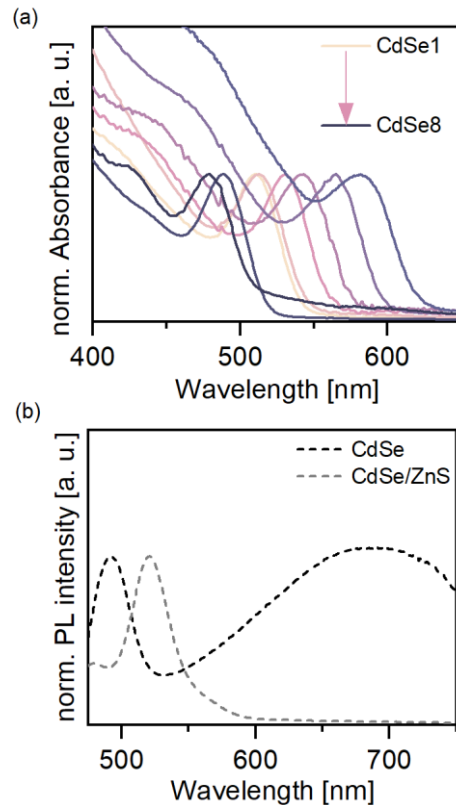


Abbildung 68 (a) Normierte Absorption der CdSe Quantenpunkt-Kerne. Der niedrigste exzitonische Übergang bzw. die Partikelgröße ist stark abhängig von der Synthesedurchführung. (b) Photolumineszenzspektren der CdSe8 Kerne mit starker *trap state* Emission und der daraus entstandenen CdSe/ZnS Partikel.

Da in früheren Studien ein ET des angeregten BODIPYs auf den Elektro-
 nenakzeptor TiO₂ nicht ausgeschlossen werden konnte^[153], dient die Schale aus
 ZnS als eine passivierende Umhüllung des Partikels. Durch das Aufwachsen die-
 ser Schale konnten Kern/Schale Partikel des Typ-I mit einem Absorptionsmaxi-
 mum um 505 nm erhalten werden (Abbildung 69a und b). Durch die Lage des
 Leitungsbandes wird ein ET vom Kern auf umliegende Moleküle unterdrückt und
 auch ein ET auf den Partikel erschwert. Zudem liegt die Partikelemission im
 Absorptionsbereich des BODIPY-Farbstoffes (Abbildung 69c), somit sind die op-
 tischen Bedingungen für einen Energietransfers erfüllt.

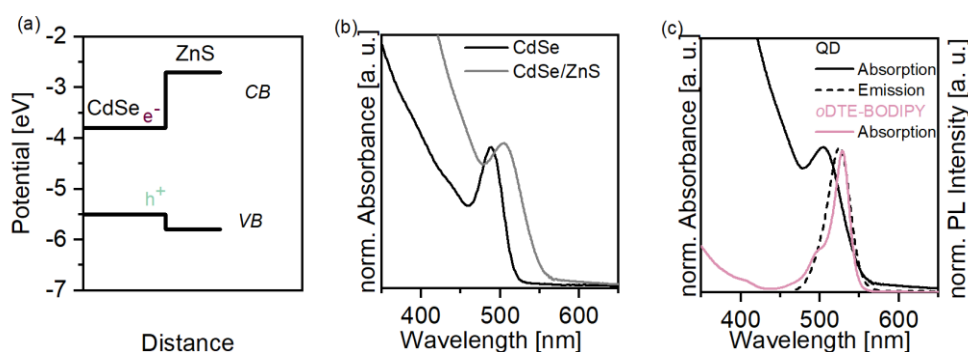


Abbildung 69 (a) Schematische Darstellung der Valenz- und Leitungsbander (VB und CB) der CdSe/ZnS Partikel. Die energetische Lage der Niveaus bezieht sich hierbei auf die jeweiligen Volumenhalbleiter.^[32] Aufgrund der Lage der Energieniveaus sollte eine Verteilung der Wellenfunktion von Loch (h⁺) und/oder Elektron (e⁻) innerhalb der Schale unterdrückt werden. (b) Absorptionsspektren der CdSe und CdSe/ZnS Quantenpunkte. (c) Absorption und Emission der Kern/Schale Partikel mit Absorption der oDTE-BODIPY Dyade, um den Überlapp der Banden des Energietransfersystems darzustellen.

6.4 Photophysik des Hybridsystems

Da die hergestellten CdSe/ZnS Quantenpunkte die optischen Bedingungen mit einer Emission um 525 nm und geringer *trap state* Emission nach Optimierung der Synthese erfüllen, konnte ein Hybridsystem aus Quantenpunkt und Dyade realisiert werden. Die Dyade koppelt hierbei über die COOH-Ankergruppe elektrostatisch an die Oberfläche der Quantenpunkte. Diese Wechselwirkung gewährleistet eine räumliche Nähe der Komponenten. In Abbildung 70 wird das so entstehende Hybridsystem schematisch gezeigt.

Bei dem in dieser Arbeit vorgestellten System wird von durchschnittlich drei Dyadenmolekülen pro Quantenpunkt ausgegangen. Dieses Verhältnis wurde anhand der Absorption und des jeweiligen Extinktionskoeffizienten von Quantenpunkt und Dyade eingestellt. Für die Berechnung der jeweiligen Konzentrationen wird für die Dyade der Extinktionskoeffizient von BODIPY ($\epsilon_{529\text{nm}} = 73600 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$) und für die Quantenpunkte von CdSe ($\epsilon_{505\text{nm}} = 59063 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$)^[28] verwendet. Die Dyade wurde zuvor mittels Belichtung

in die gewünschte Konformation gebracht. Somit wurden die Proben (1) pure Quantenpunkte, (2) Quantenpunkt/oDTE-BODIPY und (3) Quantenpunkt/pssDTE-BODIPY erhalten. Die spektroskopischen Daten der jeweiligen freien Dyade wurden bereits in Kapitel 6.2 besprochen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen der Hybridsysteme vorgestellt und diskutiert. Es wurde zum einen der EET von Quantenpunkt auf BODIPY untersucht (indiziert durch die Löschung der Quantenpunktemission) und zum anderen geprüft, ob ein zweiter, darauffolgender EET auf die geschlossene DTE-Einheit, welcher eine Fluoreszenzlöschung des BODIPY zur Folge hätte, stattfindet (vgl. Abbildung 70).

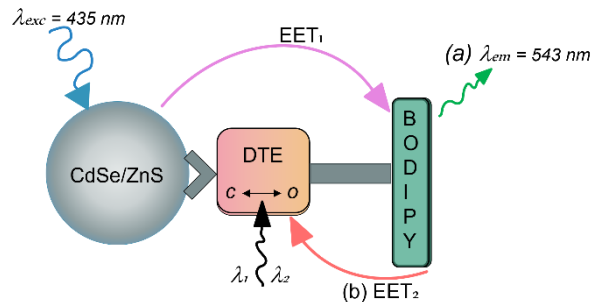


Abbildung 70 Schematische Darstellung des Hybridsystems mit den untersuchten Prozessen. Nach Quantenpunktanregung (blauer Pfeil) findet ein EET (lila Pfeil) auf den BODIPY-Farbstoff statt, (a) welcher im Zuge dessen Licht emittiert (grüner Pfeil), wenn DTE nach Belichtung mit $\lambda_1 = 600 \text{ nm}$ in offener Konformation vorliegt. (b) Liegt die DTE-Einheit nach Belichtung mit $\lambda_2 = 300 \text{ nm}$ im photostationären Zustand vor, so findet ein zweiter EET (roter Pfeil) statt und das System fluoresziert nicht.

Außerdem wurde überprüft, ob die Photoschaltbarkeit des DTE auch nach der Kopplung der Dyade an die Quantenpunktoberfläche weiter effizient abläuft.

6.4.1 Statische Charakterisierung des Hybridsystems

Die Absorptionsspektren des Hybridsystems Quantenpunkt/oDTE-BODIPY und Quantenpunkt/pssDTE-BODIPY sind in Abbildung 71 gezeigt. Anhand dieser Absorptionsspektren allein lässt sich keine Wechselwirkung zwischen den Komponenten erkennen, da Absorptionsänderungen bei Quantenpunkten durch Ligandenbindung selten vorkommen. Die Übergänge zwischen den Energieniveaus werden im Allgemeinen vorallem durch die vollständig koordinierten Atome innerhalb des Nanokristalls bedingt.^[140] Die gezeigten Spektren resultieren aus der Summe der jeweiligen Einzelkomponenten. Die starke Absorption des Systems im UV kann demnach der Quantenpunkt Komponente zugeschrieben werden. Die intensive Absorptionsbande mit einem Maximum um 525 nm wird durch den BODIPY-Farbstoff hervorgerufen. Liegt die DTE-Einheit des Hybridsystems im photostationären Zustand vor, so ist zusätzlich eine breite Absorptionsbande um 620 nm zu erkennen, welche dem geschlossenen DTE zugeordnet wird.

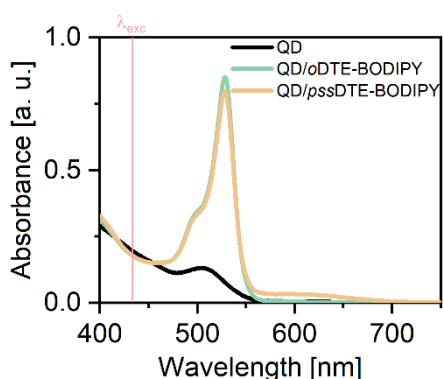


Abbildung 71 Absorptionsspektren der CdSe/ZnS Quantenpunkte sowie der Hybridsysteme. Die Anregungswellenlänge bei 435 nm für folgende zeitaufgelöste Messungen wurde mit einer Linie (rosa) markiert.

Im Vergleich zur statischen Absorptionsspektroskopie ist die Emissionsspektroskopie eine wesentlich sensitivere Methode zur Untersuchung der Wechselwirkungen innerhalb des Systems. Die Emissionsspektren nach Anregung bei 430 nm sind in Abbildung 72 gezeigt. Anhand dieser Messungen ist eine Wechselwirkung nicht nur innerhalb der Dyade, sondern auch zwischen Dyade und Quantenpunkt deutlich erkennbar. Zunächst werden die einzelnen Bestandteile des Hybridsystems betrachtet, hier weist der pure Quantenpunkt eine starke Emission mit einem Maximum um 520 nm auf, während die freie Dyade mit DTE im offenen Zustand aufgrund der niedrigen Absorption im spektralen Bereich der Anregung nur geringfügig fluoresziert. Das Emissionsmaximum der oDTE-BODIPY Dyade liegt bei 543 nm, wobei die Emission, wie bereits erwähnt, dem BODIPY zugeordnet werden kann. Die Dyade mit DTE im photostationären Zustand zeigt kaum noch Emission.

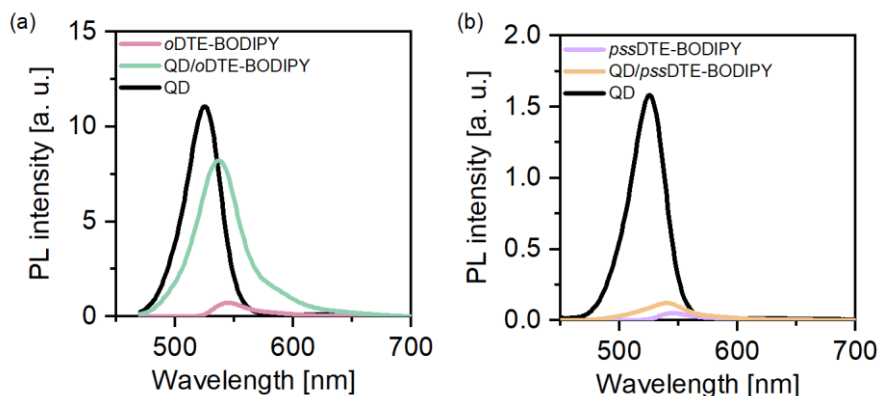


Abbildung 72 Emissionsspektren der Einzelkomponenten und der jeweiligen Hybridsysteme nach Anregung bei 430 nm. (a) Emission der reinen Quantenpunkte, der freien Dyade mit offener DTE-Einheit und des Hybridsystems. (b) Emission der reinen Quantenpunkte, der freien Dyade mit DTE-Einheit im photostationären Zustand und des Hybridsystems.

In den Spektren des Hybridsystems können interessante Veränderungen festgestellt werden. Nach Kopplung von oDTE-BODIPY an die Quantenpunktoberfläche sinkt die Intensität der Emissionsbande bei 520 nm und zeitgleich ist ein Anstieg der Emissionsintensität bei 543 nm zu erkennen. Die Quantenpunktemission reduziert sich hierbei um ~45 %, wobei die Dyadenemission um das 7-Fache steigt. Die Faktoren wurden durch Addition

der skalierten Spektren der freien Komponenten erhalten, wobei die Spektren von Quantenpunkt und Dyade so skaliert wurden, dass die Summe das Spektrum des Hybridsystems beschreibt (vgl. Appendix 7a). Diese Emissionsdaten sprechen für einen EET vom Quantenpunkt auf die Dyade. Jedoch wäre aufgrund des großen Überlapps von Quantenpunktemission und Dyadenabsorption eine stärkere Fluoreszenzlöschung im Falle des Quantenpunkts und eine größere Fluoreszenzsteigerung im Falle der Dyade zu erwarten gewesen. Zur Minderung der EET-Effizienz beitragen könnte zum einen der Abstand zwischen BODIPY-Komponente und Quantenpunkt und zum anderen Unterschiede in der Richtung der Übergangsdipolmomente.

Letzteres wäre in diesem System nur von Bedeutung sobald die Quantenpunkte stark von ihrer eigentlichen, sphärischen Form abweichen und somit über ein gerichtetes Übergangsdipolmoment verfügen würden. Bei einer nahezu sphärischen Morphologie des Quantenpunkts liegen die Dipolmomente statistisch verteilt vor, was einen Überlapp mit umliegenden Dipolmomenten wahrscheinlich macht. Der Vektor des Übergangsdipolmoments von BODIPY (Abbildung 73) lässt sich anhand von quantenmechanischen Rechnung bestimmen.

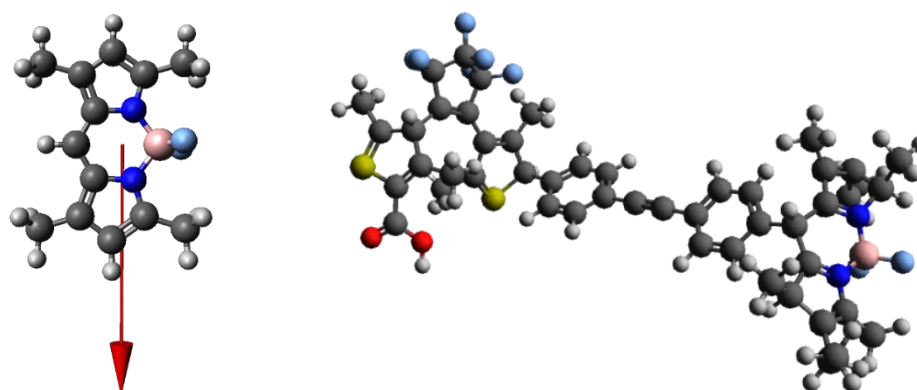


Abbildung 73 (a) Molekülstruktur des in der Dyade enthaltenen BODIPY-Derivats mit Vektor des Dipolmoments (roter Pfeil) des S_0-S_1 -Übergangs. Berechnet wurde dieser Vektor im Programm *Avogadro* von Dr. Braun (AK Wachtveitl, Frankfurt). (b) Molekülstruktur der oDTE-BODIPY Dyade anhand welcher im Programm *Avogadro* der Abstand zwischen COOH-Ankergruppe und BODIPY ermittelt wurde.

Im Fall der oDTE-BODIPY Dyade beträgt der Abstand zwischen der COOH-Ankergruppe, die über Coulombkräfte mit der Quantenpunktoberfläche verbunden ist, und dem Energieakzeptor (BODIPY-Komponente) $\sim 1,73$ nm. Dieser Abstand wurde über das Programm *Avogadro* bestimmt. Der Abstand von Ankergruppe und Quantenpunktoberfläche wird aufgrund der elektrostatischen Anziehung auf sub-Nanometer geschätzt. Zum ermittelten Abstand wird der Radius des Quantenpunkts ($r_{QP} = 1,2$ nm) addiert, da der Quantenpunktmittelpunkt als Energiedonorzentrum angesehen wird.^[157] Der

Abstand zwischen Donor und Akzeptor beläuft sich nach diesen Annahmen auf $\sim 2,9$ nm. Allgemein gilt, dass die Effizienz eines EET stark vom Donor-Akzeptor-Abstand abhängig ist und nach der FRET Theorie mit r^6 abnimmt, außerdem sollte die Entfernung der FRET-Partner nicht mehr als 10 nm betragen.^[158] Der Förster Radius R_0 beschreibt den Abstand zwischen Donor- und Akzeptormolekül, bei welchem die Effizienz des EET bei 50 % liegt. Mit einem Abstand von ~ 3 nm zwischen Quantenpunkt und BODIPY Farbstoff befindet sich das System in der Größenordnung der typischen Förster Radien R_0 ^[94], was trotz des großen Überlapps von Absorption und Emission für die ermittelte Effizienz von ~ 50 % spricht.^[157]

Betrachtet man die Emissionsdaten des Hybridsystems mit der DTE-Einheit im photostationären Zustand, so ist die Fluoreszenzlöschung des Systems deutlich zu erkennen. Die Emissionsbande des Quantenpunkts bei ~ 525 nm nimmt um 95 % ab (vgl. Appendix 7b und Abbildung 72b). Durch die starke Löschung der Quantenpunktemission wird deutlich, dass es zu einem zweiten EET im Hybridsystem kommen muss.

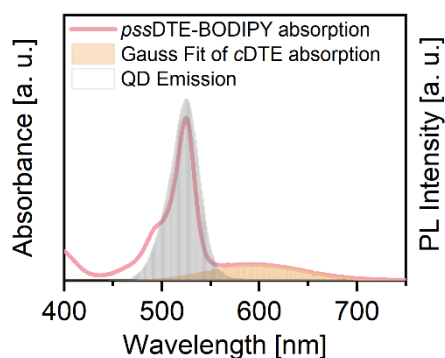


Abbildung 74 Überlagerung der Quantenpunktemission (grau) und pssDTE-BODIPY-Absorption (rosa). Die zusätzliche cDTE Absorptionsbande, welche für einen größeren Überlapp sorgt, wurde über eine Gauss-Funktion (gelb) angepasst.

Vergleicht man nun die Emissionsintensität der beiden Konformationen des Hybridsystems so kann man von einem „on“ und „off“ Zustand sprechen. Die Emission des Hybridsystems CdSe/ZnS-oDTE-BODIPY ist signifikant höher als die des Systems mit pssDTE-Einheit. Dieser deutliche Unterschied lässt sich durch die stattfindenden Prozesse erklären. Zum einen findet in beiden Konformationen die Reduktion der Quantenpunktfluoreszenz durch den EET auf die BODIPY-Komponente statt. Im geschlossenen System wird die hervorgerufene BODIPY-Emission durch einen weiteren EET auf die geschlossene DTE-Einheit gelöscht. Zum anderen entsteht durch das Schalten der DTE-Einheit in die geschlossene Konformation ein Überlapp von cDTE-Absorption und Quantenpunktemission (Abbildung 74). Dieser Überlapp führt wahrscheinlich zur zusätzlichen Reduktion der Quantenpunktfluoreszenz.

Ob ein effizientes Schalten zwischen diesen beiden Zuständen realisiert werden kann, wurde in einem Belichtungsexperiment untersucht. Das Prinzip dieses Experiments wird über ein Schema in Abbildung 75a dargestellt. Hierbei wird das Hybridsystem CdSe/ZnS-oDTE-BODIPY 15 min bei einer Wellenlänge von 300 nm belichtet und dabei die Absorption bei 605 nm detektiert. Es wurde

eine Zunahme in diesem spektralen Bereich gemessen, was ein erfolgreiches Schalten in die geschlossene Konformation widerspiegelt. Ist der photostationäre Zustand der Dyade erreicht, wird kein Absorptionsanstieg bei ~ 620 nm mehr beobachtet. Das System CdSe/ZnS-*pss*DTE-BODIPY kann anschließend über Belichtung bei 625 nm wieder in den ursprünglichen Zustand überführt werden (Abbildung 75b). Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Schaltung der Dyade auch nach Koppelung an die Quantenpunktoberfläche möglich ist.

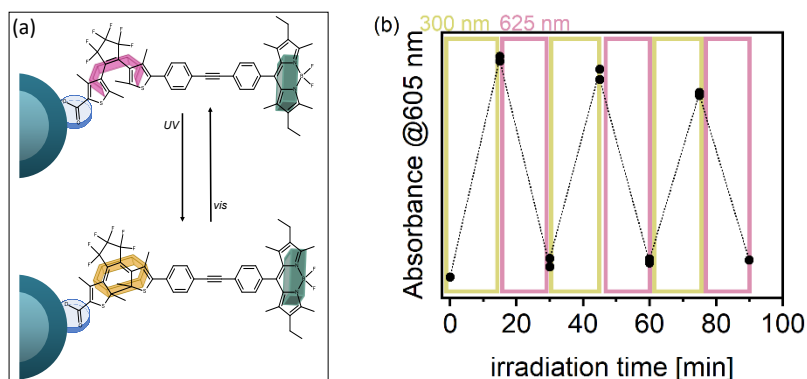


Abbildung 75 Schematische Darstellung des Schaltvorgangs im Hybridsystem CdSe/ZnS-*pss*DTE-BODIPY und Absorptionsänderungen bei 605 nm in Abhängigkeit von Belichtungswellenlänge und -dauer.

Für weitere Untersuchungen des Hybridsystems folgen zeitaufgelöste TCSPC- und transiente Absorptionsmessungen.

6.4.2 Zeitaufgelöste Charakterisierung der Hybride

Um den Zerfall der Quantenpunktemission *ns*-zeitaufgelöst zu untersuchen, wurden TCSPC-Messungen durchgeführt. Hierbei wurden der pure Quantenpunkt und das Hybridsystem mit offener DTE-Einheit und im photostationären Zustand im UV angeregt und Zerfallsspektren aufgezeichnet. Da die Emission breitbandig detektiert wird, wurde ein Bandpassfilter für den Bereich um 518 nm eingesetzt, dessen Transmissionsspektrum in Abbildung 76a gezeigt ist. Somit sollte vorrangig die Emission der Quantenpunkte detektiert werden. Durch die spektrale Nähe wurde trotz des Filters auch ein Teil der BODIPY-Emission erfasst und geht somit in die Analyse mit ein.

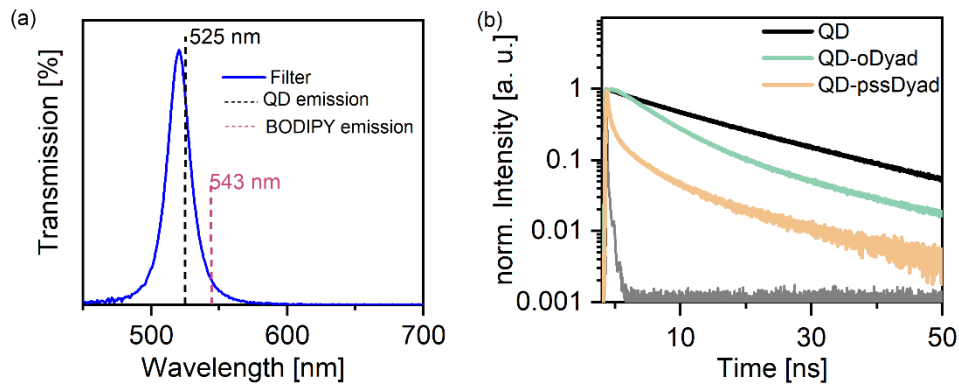


Abbildung 76 (a) Transmissionsspektrum des Bandpass-Filters für die TCSPC Messungen. Emissionsmaxima des Quantenpunkts (schwarz) und des BODIPY (pink) wurden in die Transmissionsbande eingezeichnet. (b) Fluoreszenzzerfälle von reinen Quantenpunkten (schwarz) und Hybridsystem mit offener (grün) und pssDTE-Einheit (orange) sowie die IRF (engl. instrumental response function; grau) nach Anregung im UV.

Trotz dieser Mischdynamik aus Quantenpunkt- und BODIPY-Emission können signifikante Unterschiede in den Fluoreszenzzerfällen erfasst werden (Abbildung 76b). Während der angeregte Zustand der reinen Quantenpunkte einen langsamen Zerfall zeigt, ist zu erkennen, dass der Zerfall im Hybridsystem schneller abläuft. Weiter kann eine deutlich schnellere Zerfalldynamik für das System im pss im Vergleich zur offenen Konformation beobachtet werden. Der Fluoreszenzzerfall der Quantenpunkte kann mit drei, die Zerfälle des Hybridsystems mit vier Zeitkonstanten beschrieben werden, welche in Tabelle 9 zusammengefasst sind.

Tabelle 9 Analyse der Fluoreszenzzerfälle. Zeitkonstanten τ in ns und ihre jeweiligen Intensitäten I in Prozent sowie die Intensitäts-gemittelten Zeitkonstanten τ_{av} .

	τ_1	I_1	τ_2	I_2	τ_3	I_3	τ_4	I_4	τ_{av}
QD	23	43	11	42	0,8	15	-	-	19
QD-oDyade	21	38	6	61	0,9	-	0,05	1	12
QD-pssDyade	17	47	4	32	0,6	12	0,13	9	9

Anhand der gemittelten Lebenszeiten kann bestätigt werden, dass es durch Kopplung der Dyade an die Quantenpunktoberfläche zur Verkürzung des angeregten Zustands der Quantenpunkte von 19 ns auf 12 bzw. 9 ns kommt. Außerdem ist in diesen Ergebnissen sichtbar, dass die Konformationsänderung von oDTE zu pssDTE innerhalb des Hybridsystems zu einer weiteren Reduktion der Quantenpunktmissionslebenszeit führt.

Die transiente Absorption der puren Quantenpunkte und des Hybridsystems sind in Abbildung 77 dargestellt.

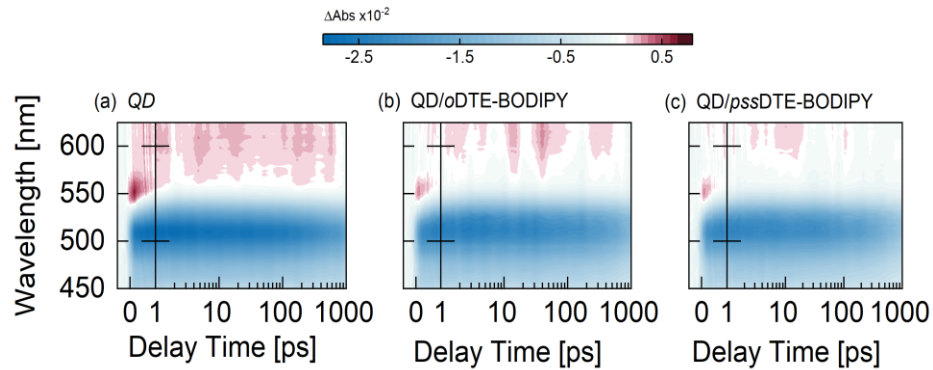


Abbildung 77 Transiente Daten nach Anregung bei 435 nm mit 16 nJ/Puls von (a) CdSe/ZnS Quantenpunkt, (b) Hybridsystem mit offener und (c) geschlossener DTE-Einheit.

Der Anregepuls bei 435 nm wurde über einen SFG Prozess auf diese Zentralwellenlänge eingestellt, da hier kaum direkte Anregung der gekoppelten Dyade stattfindet (vgl. Abbildung 67). Die transienten Daten werden vom GSB und SE Signal des Quantenpunkts dominiert. Es ist in allen drei Datensätzen ein langlebiges, negatives Signal im Bereich des niedrigsten exzitonischen Übergangs und der Emission der Quantenpunkte zu erkennen.

Um den Zerfall des Quantenpunkt GSB Signals in den Systemen genauer zu charakterisieren sind in Abbildung 78a die Einzeltransienten der drei Proben bei 505 nm gezeigt. Durch die Skalierung der transienten Daten auf die Signalarstärke bei kurzen Verzögerungszeiten werden Unterschiede in der Zerfalldynamik deutlicher. Erst bei späten Verzögerungszeiten beginnen die Verläufe der Einzeltransienten auseinander zu laufen. Im Hybridsystem QD/pssDTE-BODIPY ist der Unterschied zum Zerfall im puren Quantenpunkt noch deutlicher zu erkennen als zwischen purem Quantenpunkt und QD/oDTE-BODIPY. Der schnellere Zerfall des Quantenpunktsignals im Hybridsystem ist durch eine Auftragung mit linearer Zeitachse besser erkennbar (vgl. Abbildung 78b).

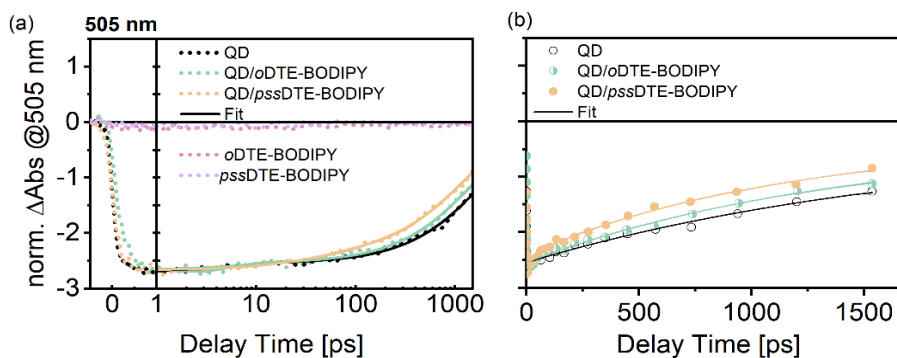


Abbildung 78 Einzeltransienten bei 505 nm nach Anregung bei 435 nm (gepunktet). (a) Einzeltransienten und exponentielle Anpassung aller Einzelkomponenten und der Hybridsysteme mit logarithmischer Verzögerungszeitskala. (b) Einzeltransienten der Hybridsysteme im Vergleich zur Einzeltransienten des puren Quantenpunkts (Punkte) mit linearer Auftragung der Verzögerungszeit und exponentieller Anpassung (Linie).

Deutlichere Unterschiede sind vermutlich bei längeren Verzögerungszeiten außerhalb des Messbereichs wahrnehmbar. Dies legen auch die Resultate der TCSPC Messungen nah.

Durch die biexponentielle Anpassung der Daten (0,5 -1500 ps) konnten jeweils zwei Zerfallszeiten τ für das Quantenpunkt GSB Signal in den einzelnen Proben erhalten werden. Die Konstanten sind in Tabelle 10 gezeigt.

Tabelle 10 Zeitkonstanten τ der biexponentiellen Anpassung der Einzeltransienten bei 505 nm von den puren Quantenpunkten (QD) und den Hybridsystemen.

	τ_1 [ps]	τ_2 [ps]
CdSe/ZnS QD	8	1800
QD/oDTE-BODIPY	8	1400
QD/pssDTE-BODIPY	35	1100

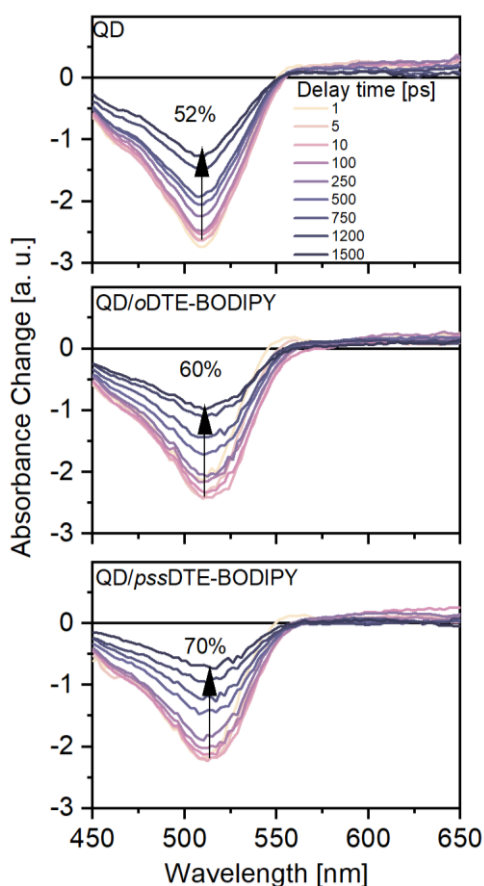


Abbildung 79 Spektren bei festen Verzögerungszeiten der puren Quantenpunkte und der Hybridsysteme. Der Signalzerfall des GSB bei 510 nm im Zeitbereich von 5 ps bis 1.5 ns ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Es konnten jeweils eine schnelle Zeitkonstante von wenigen Pikosekunden (τ_1) und eine im Nanosekundenbereich (τ_2) ermittelt werden. Hierbei sollte angeführt werden, dass die Unterschiede zwischen den Zeitkonstanten τ_1 keine ausreichende Aussagekraft besitzen, da die dazugehörigen kleinen Amplituden mit großer relativer Unsicherheit verbunden sind. Betrachtet man die Zeitkonstanten τ_2 so ist festzustellen, dass die Rückkehr in den Grundzustand im puren Quantenpunkt deutlich langsamer stattfindet als im Hybridsystem, wobei die Ladungsträgerrekombination im System mit geschlossener DTE-Einheit die kleinste Zeitkonstante aufweist. Zum einen spricht dies für einen EET von Quantenpunkt-Donor auf BODIPY-Akzeptor und zum anderen unterstützen diese Daten die Annahme eines zusätzlichen EET von Quantenpunkt auf cDTE im CdSe/ZnS/pssDTE-BODIPY Hybridsystem. Da jedoch kaum Signaländerungen im spektralen Bereich >600 nm innerhalb des Messfensters detektiert werden konnten, kann die Annahme eines angeregten cDTE hier nicht mit Sicherheit bestätigt werden. Das

Ausbleiben einer signifikanten Signaländerung bedingt durch das angeregte DTE lässt sich, aber mit dessen geringen Lebensdauer erklären.

Die Spektren bei festen Verzögerungszeiten zeigen ebenfalls einen schnelleren Signalzerfall des Quantenpunkt GBS, sobald die Dyade an die Quantenpunktoberfläche koppelt, was auf eine schnellere Rekombination der Ladungsträger schließen lässt. Bestimmt man den prozentualen Abbau des Bleichsignals zwischen frühen (5 ps) und späten (1,5 ns) Verzögerungszeiten, so wird wieder deutlich, dass der Signalabbau durch die Bildung des Hybridsystems schneller abläuft und eine Steigerung des Signalzerfalls erreicht wird, wenn DTE im geschlossenen Zustand vorliegt.

6.5 Zusammenfassung

Untersucht wurde in diesem Kapitel eine molekulare Dyade bestehend aus einer photoschaltbaren DTE-Einheit, welche über eine Diphenylethin-Brücke mit einem BODIPY-Derivat verbunden ist. Die photoschaltbare Einheit wird über Belichtung im UV-Bereich (~ 300 nm) mit hoher Effizienz in eine cyclische Konformation überführt. Diese Konformationsänderung führt dazu, dass im photostationären Zustand bis zu 83 % der DTE-Einheit im geschlossenen Zustand vorliegen. Das Molekül im geschlossenen Zustand zeigt eine zusätzliche Absorptionsbande mit einem Maximum ~ 600 nm. Durch diese zusätzliche Absorption kommt es zu einem spektralen Überlapp der BODIPY-Emission und DTE-Absorption. Das BODIPY-Derivat besitzt mit ~ 70 % eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute und die räumliche Nähe der beiden Komponenten sowie der spektrale Überlapp ermöglichen einen ultraschnellen EET von ~ 20 ps. Dieser Transferprozess führt zu einer starken Fluoreszenzlöschung des Systems von ~ 75 %. Nach Anregung des BODIPY findet demnach entweder eine Emission von Licht um 545 nm statt, wenn die DTE-Einheit in ihrer offenen Konformation vorliegt oder die Fluoreszenz wird stark reduziert, sobald sich DTE im photostationären Zustand befindet. Somit können der Dyade ein „on“ und ein „off“ Zustand zugewiesen werden.

Zur Darstellung des Hybridsystems wurden Quantenpunkte mit einem Emissionsmaximum bei ~ 520 nm synthetisiert, um einen spektralen Überlapp mit der BODIPY-Absorption zu schaffen. Die Dyade wurde über eine COOH-Ankergruppe an die Oberfläche von CdSe/ZnS Quantenpunkten gekoppelt. Nach Anregung der Quantenpunkte konnte ein EET auf die BODIPY-Komponente beobachtet werden. Dieser führte zu einer Fluoreszenzlöschung von ~ 50 %, was auf den Abstand von ~ 3 nm zwischen den beiden FRET Partner zurückzuführen ist. Überführt man die DTE-Einheit der Dyade in ihren photostationären Zustand so kommt es zu einer Fluoreszenzlöschung von ~ 95 %. Es wird angenommen, dass die zusätzliche Reduktion der Fluoreszenz aus dem

Überlapp von cDTE-Absorption und Quantenpunktemission resultiert. Die effizientere Fluoreszenzlöschung wurde nicht nur durch statische Spektroskopie ermittelt, sondern auch durch zeitaufgelöste TCSPC- und transiente Absorptionsmessungen bestätigt. Diese Untersuchungen zeigten weiter, dass die Transferprozesse wahrscheinlich im Nanosekundenbereich ablaufen.

Es konnte somit die erfolgreiche Darstellung eines photoschaltbaren Hybridsystems mit modellierbaren Emissionseigenschaften und breitem Anregungsbereich - basierend auf den optischen Eigenschaften der Quantenpunktantenne - gezeigt werden.

Quantenpunkte als Energie- und Elektronenüberträger

In den vorangegangenen Kapiteln wurden Energietransferprozesse zwischen Quantenpunkten und photolabilen bzw. photoschaltbaren organischen Molekülen untersucht, wobei es sich bei den eingesetzten Quantenpunkten bisher um Kern/Schale Nanokristalle, bestehend aus zwei unterschiedlichen Halbleitermaterialien, handelte. Im Folgenden wird ein Projekt der Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Basché (Universität, Mainz) vorgestellt. Hier wurde ein Hybridsystem basierend auf CdSe Quantenpunkten charakterisiert. An die Quantenpunkttoberfläche wurde ein Derivat des PDI (Perylendiimid) Moleküls gekoppelt (Abbildung 80). Durch den spektralen Überlapp von Quantenpunktmission und PDI-Absorption wurde das Hybridsystem auf Transferprozesse untersucht. Ein Teil der hier gezeigten und diskutierten Messdaten wurden von Dr. L. Dworak (AK Wachtveitl, Goethe Universität, Frankfurt a. M.) oder A. Bottin (AK Basché, Johannes Gutenberg Universität, Mainz) erhoben. Werden diese verwendet, so ist das im Text klar gekennzeichnet.

Es wird ein EET von CdSe auf PDI erwartet, da diesem Projekt eine Studie vorangegangen ist, in welcher der EET ausgehend von Kern/Schale/Schale Quantenpunkten (CdSe/CdS/ZnS) auf PDI beobachtet und der Einfluss der Akzeptorkonzentration untersucht wurde.^[159] In dieser Studie konnte eine Abhängigkeit der Rate des EET von der PDI-Konzentration ermittelt werden, wobei der EET dem Förster Mechanismus folgt. Das

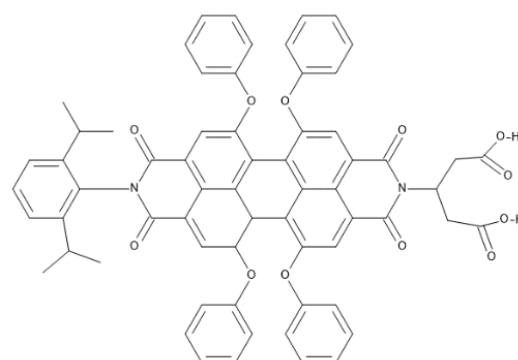


Abbildung 80 Strukturformel des Perylendiimids (PDI).

hier vorgestellte, nachfolgende Projekt beschäftigte sich mit der Frage, ob die EET Dynamik in einem System basierend auf einem Quantenpunktdonor ohne Schale von den Ergebnissen der vorherigen Studie abweicht. Ein Unterschied des Transferprozesses könnte durch das Fehlen einer passivierenden Schale und dem daraus resultierenden geringeren Donor-Akzeptor-Abstand zustande kommen. Es handelt sich in diesem Kapitel demnach um die Untersuchung der

Abhängigkeit der photophysikalischen Eigenschaften der Quantenpunkt-basierten Hybridsysteme von der Konzentration des organischen Akzeptormoleküls. Die Ergebnisse dieser Studie konnten 2021 veröffentlicht werden.^[99]

7.1 CdSe Quantenpunkte und PDI

Die CdSe Quantenpunkte wurden von Anne Bottin aus dem Arbeitskreis von Prof. Basché synthetisiert. Als *Precursor* wurden Cadmiumoxid und Selen verwendet. Beide Substanzen wurden zuvor unter Temperaturerhöhung und unter Inertgasatmosphäre in TOPO (engl. *trioctylphosphine oxide*) gelöst, wobei der Cadmiumsuspension zusätzlich TDPA (engl. *tetradecylphosphonic acid*) als stabilisierender Ligand beigelegt wurde. Die Wachstumsdauer und -temperatur wurden so abgestimmt, dass der niedrigste exzitonische Übergang im Quantenpunkt bei ~ 540 nm liegt. Das Absorptions- sowie Emissionsspektrum der Quantenpunkte sind in Abbildung 81 gezeigt.

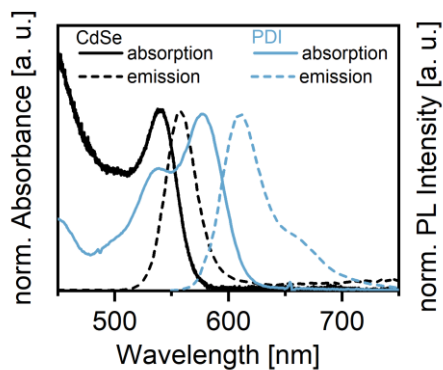


Abbildung 81 Normierte Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{exc} = 570$ nm) der CdSe Quantenpunkte (schwarz) und des freien PDI (blau).

Mit einer für Quantenpunkte typischen geringen Stokes Verschiebung zeigten diese Quantenpunkte eine Emissionsbande mit einem Maximum um 560 nm. Das organische Akzeptormolekül PDI zeigt eine Absorption im Bereich zwischen 500 – 600 nm. Das Absorptionsmaximum liegt bei ~ 580 nm, wobei die Absorptionsbande eine Schulter um 540 nm zeigt. Somit liegt die Emission des Quantenpunkts im Absorptionsbereich des PDI Moleküls. Nach Anregung des freien PDI kann eine breite Emissionsbande um 630 nm detektiert werden. Auch die Emissionsbande zeigt eine Schulter, diese liegt im spektral rotverschobenen Bereich um 650 nm.

7.2 Transferprozesse im Hybridsystem

Über zwei COOH-Ankergruppen koppelt das PDI-Molekül elektrostatisch an die Oberfläche des Quantenpunkts. Das Hybridsystem kann dann anschließend auf mögliche Transferprozesse untersucht werden. Um konzentrationsabhängige Veränderungen feststellen zu können, wurden Hybridsysteme mit unterschiedlichen Verhältnissen von Quantenpunkt zu PDI für die spektroskopischen Untersuchungen herangezogen. Hierbei wurden sowohl die reinen Komponenten CdSe und PDI als auch Hybridsysteme mit 0,1 bis 5,2 PDI-Molekülen pro Quantenpunkt charakterisiert. Das Verhältnis wurde über die Intensität der jeweiligen Absorptionsbanden bestimmt. In Abbildung 82a sind die Absorptionsspektren der Hybridsysteme dargestellt.

Es wird angenommen, dass sich die Absorption additiv aus den Spektren der Einzelkomponenten zusammensetzt, wobei die Absorption im UV sowie um 540 nm der Quantenpunkt-Komponente und die Bande um 580 nm dem PDI zugeschrieben werden kann (vgl. Abbildung 81). Die Absorption um 580 nm steigt mit zunehmender PDI-Konzentration an.

Interessante Ergebnisse liefern die Photolumineszenz-messungen der reinen Einzelkomponenten und der Hybridsysteme nach Anregung bei 390 nm (Abbildung 82b). Betrachtet man die Quantenpunkt-Emission innerhalb der Hybridsysteme, so ist deutlich zu erkennen, dass es mit höherer PDI-Konzentration zu einer stärkeren Reduktion der Emissionsbande um 560 nm kommt. Da aufgrund der spektralen Überlagerung von Quantenpunktfluoreszenz und PDI-Absorption von einem EET ausgegangen werden kann, ist der Vergleich der Emissionsintensität des gekoppelten PDI ebenfalls sinnvoll. Hierbei fällt auf, dass die Emission bei ~ 620 nm mit steigendem PDI-Gehalt ansteigt. Ab einem Verhältnis von 1,6:1 ist jedoch bei steigender PDI-Konzentration ein leichter Rückgang der Intensität wahrzunehmen. Um nicht-strahlende Rekombinationsprozesse, die allein aus der steigenden PDI-Konzentration resultieren, ausschließen zu können, wurde das PDI über eine Anregung bei 570 nm direkt angeregt und die Intensität der Emissionsbande gemessen. Hierbei kommt es bei ~ 620 nm zu keiner Fluoreszenzlöschung durch den Konzent-

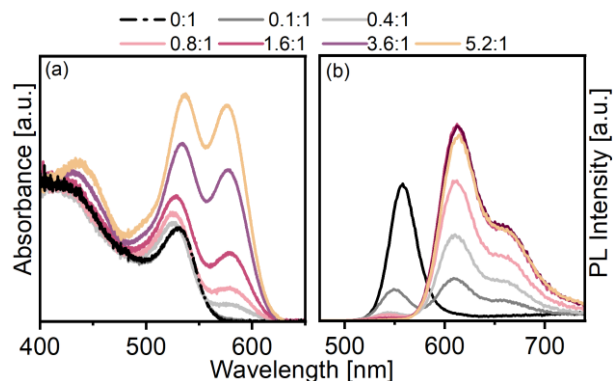


Abbildung 82 (a) Absorptionsspektren der Hybridsysteme und (b) Emissionsspektren nach Anregung bei 390 nm. Die Spektren wurden von A. Bottin (AK Basché, Johannes Gutenberg Universität, Mainz) gemessen und zur Verfügung gestellt.

rationsanstieg. Die jeweiligen Spektren sind in Abbildung 83a gezeigt. Eine Reduktion der PDI-Fluoreszenz nach Quantenpunktanregung weist deshalb auf CdSe-bedingte Prozesse nach dem EET vom Quantenpunkt auf PDI hin.

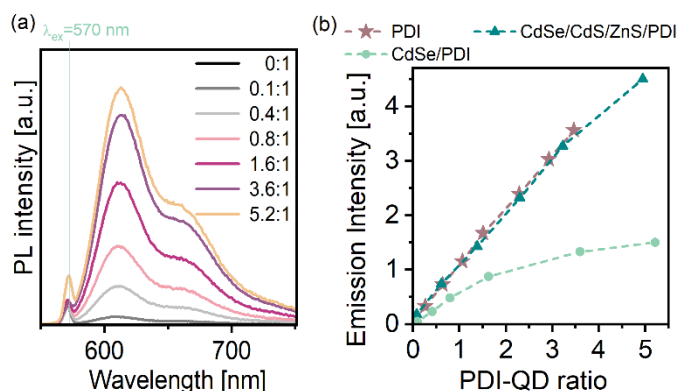


Abbildung 83 (a) Emissionsspektren der Hybridsysteme nach Anregung in der PDI Absorptionsbande bei 570 nm. (b) Emissionsintensität von PDI in Abhängigkeit des PDI-zu-Quantenpunkt Verhältnisses bzw. der PDI Absorptionsintensität. Die Spektren wurden von A. Bottin (AK Basché, Johannes Gutenberg Universität, Mainz) gemessen und zur Verfügung gestellt.

Unterstützt wird diese Annahme auch durch Ergebnisse der vorherigen Studien. Es liegen daraus bereits Daten vor, die keine Löschung des PDI-Signals aufweisen, obwohl das Molekül hier ebenfalls an eine Quantenpunktoberfläche gekoppelt wurde. Es handelt es sich jedoch bei diesem Quantenpunkt, wie bereits erwähnt, um einen Kern/Schale/Schale Partikel (CdSe/CdS/ZnS),

bei welchem der CdSe Kern von einer CdS- und einer passivierenden ZnS-Schale umgeben ist. Durch Integration der Emissionsintensitäten aller Proben (freies PDI, CdSe/CdS/ZnS/PDI und CdSe/PDI) wird deutlich, dass zusätzliche CdSe abhängige Prozesse die Fluoreszenzlöschung von PDI bedingen müssen (vgl. Abbildung 83b).

Der EET von Quantenpunkt auf PDI sowie die Annahme eines zusätzlichen Zerfallskanal des angeregten Zustandes von PDI in CdSe/PDI Hybridsystemen mit hoher PDI Konzentration soll mittels zeitaufgelöster transienter Absorptionsspektroskopie überprüft und näher untersucht werden. Es wurden transiente Absorptionmessungen der puren Quantenpunkte und der Hybridsysteme mit unterschiedlichen Verhältnissen (0,1 bis 5,2 PDI-Molekül pro Quantenpunkt) durchgeführt. Hierbei wurde der Anregepuls über SHG auf 387,5 nm eingestellt und die Intensität über Neutraldichtefilter minimiert, um eine Mehrfachanregung der Quantenpunkte zu vermeiden. Die Daten sind in Abbildung 84 gezeigt.

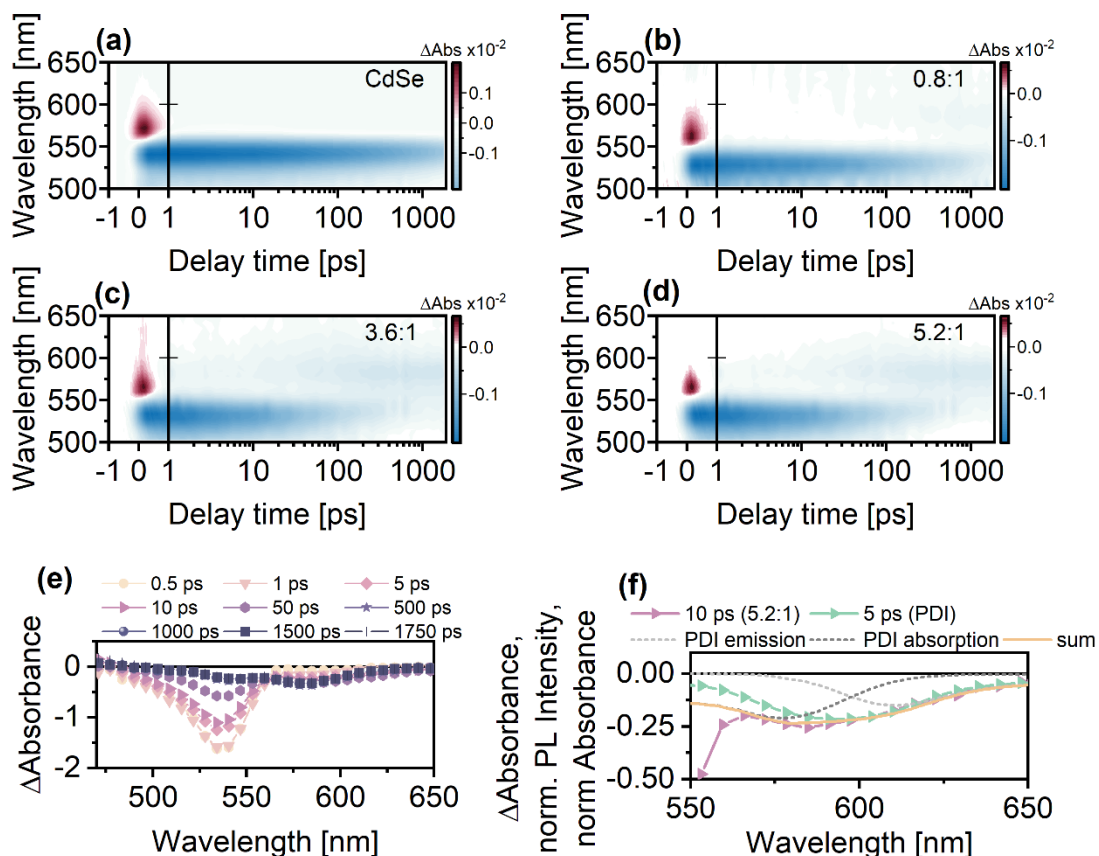


Abbildung 84 Transiente Absorptionsdaten (a) der puren CdSe Quantenpunkte und (b-d) ausgewählter Hybridsysteme nach Anregung bei 387,5 nm, wobei blaue Bereiche negative und rote Bereiche positive Absorptionsänderungen darstellen. (e) Spektren bei festen Verzögerungszeiten des Hybridsystems 5,2:1 sowie (f) die Vergrößerung des spektralen Bereichs um 570 nm. Verglichen werden das Spektrum von CdSe/PDI (5,2:1) 10 ps nach Anregung bei 387,5 nm, das Spektrum von puren PDI 5 ps nach Anregung bei 590 nm und die normierte Absorption und Emission von PDI, wobei das neue Signal durch die Summe der Absorption und Emission (gelb) dargestellt werden kann. (Die transienten Daten wurden von Dr. Dworak erhoben.)

Deutlich erkennbar sind in Abbildung 84a die Quantenpunkt-typischen Absorptionsveränderungen. Das langlebige, negative Signal um 540 nm kann dem GSB und der SE der Quantenpunkte zugeordnet werden. Weiter ist ein kurzlebiges, positives Signal bei höheren Wellenlängen zu erkennen. Diese PA resultiert aus dem ladungsträgerinduzierten Stark-Effekt, welcher häufig in transienten Absorptionsmessungen an Quantenpunkten auftritt und in der ersten Pikosekunde aufgrund von Intraband Relaxation zerfällt.^[29,35,98,99] Neben den TA Daten der puren CdSe Quantenpunkte sind auch die Spektren exemplarisch ausgewählter Hybridsysteme gezeigt. Betrachtet man die Spektren der Hybridsysteme so können die Signaländerungen bei kurzen Verzögerungszeiten der Quantenpunkt-komponente zugeordnet werden. Auch in den Hybridsystemen sind GSB, SE und PA zu erkennen. Bei späteren Verzögerungszeiten treten aber zusätzliche Absorptionsveränderungen im Bereich um 570 nm auf. Dieses

neue langlebige, negative Signal ist auch in den Zeitschnitten der Hybridsysteme zu erkennen (Abbildung 84e). In diesem spektralen Bereich zeigen die Zeitschnitte der Hybridsysteme nahezu die gleichen Absorptionsänderungen wie das freie PDI (Abbildung 84f) nach direkter Anregung in dessen Absorptionsbande ($\lambda_{exc} = 590 \text{ nm}^{[99]}$). Auch wird gezeigt, dass sich das zusätzliche Signal in den Zeitschnitten aus der negativen Summe der Absorption und Emission des freien PDI ergibt. Aufgrund dessen lässt sich die zusätzliche transiente Absorptionsänderung dem angeregten PDI zuschreiben. Vergleicht man weiter den in Abbildung 85 gezeigten Zerfall des GSB des Quantenpunkts innerhalb der Reihe der untersuchten Hybridsysteme, so wird deutlich, dass das Quantenpunktsignal mit steigender PDI Konzentration schneller zerfällt.

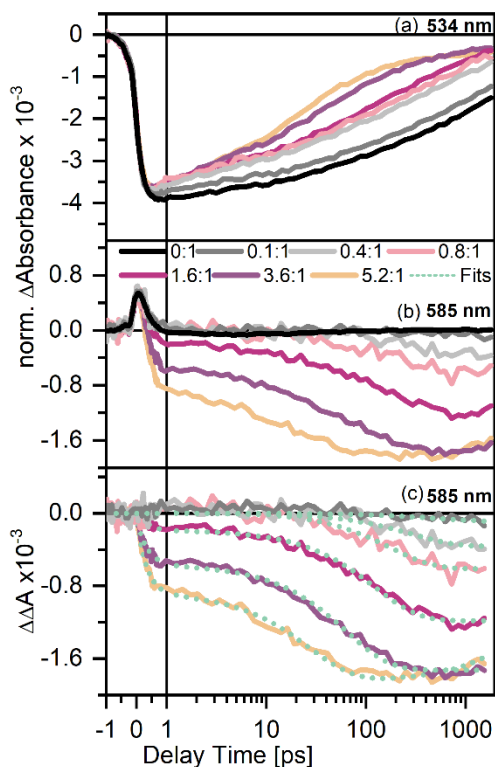


Abbildung 85 (a) Normierte Einzeltransienten bei 534 nm und (b) 585 nm nach Anregung von CdSe/PDI bei 387,5 nm. (c) Einzeltransienten bei 585 nm nach Subtraktion der Quantenpunkt-Komponente und exponentielle Anpassung der Daten (grün).

Diese Beobachtung zusammen mit dem Auftreten von PDI-bedingten Absorptionsänderungen sprechen für einen EET von CdSe auf PDI. Die Einzeltransienten bei 585 nm zeigen, dass die TA Änderungen - hervorgerufen durch PDI - mit zunehmendem PDI/Quantenpunkt-Verhältnis anwachsen. In diesem spektralen Bereich zeigen die puren Quantenpunkte nur ein PA Signal, welches innerhalb kurzer Verzögerungszeiten ($\sim 1 \text{ ps}$) wieder zerfällt. Die Transienten der Hybridsysteme lassen sich auf dieses Quantenpunkt-spezifische Signal normieren und so können die TA Daten des angeregten PDI - auch als PDI* bezeichnet - über Subtraktion der puren Quantenpunktdaten von den Hybriddaten erhalten werden (vgl. Abbildung 85c). Diese korrigierten Einzeltransienten bei 585 nm können mittels exponentieller Funktionen beschrieben werden, welche die Zeitkonstanten für den EET liefern. Die exponentiellen Anpassungen sind in Abbildung 85c gezeigt, die zugehörigen Zeitkonstanten und die jeweiligen Amplituden sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11 Zeitkonstanten und deren Amplituden aus den Anpassungen der Einzeltransienten bei 585 nm. Lila markierte Daten wurden aus einer monoexponentiellen Anpassung erhalten, die übrigen aus einer biexponentiellen.

PDI Molekül pro QD	τ_1 [ps]	A_1 [%]	τ_2 [ps]	A_2 [%]
0,1	-	-	500	100
0,4	-	-	290	100
0,8	-	-	180	100
1,6	0,33	20	120	80
3,6	0,33	39	63	61
5,2	0,30	48	21	52

Der Signalaufbau des angeregten PDI innerhalb der Hybridsysteme lässt sich bei Systemen mit geringer PDI Konzentration (0,1:1, 0,4:1, 0,8:1) monoexponentiell beschreiben, wobei die Zeitkonstante mit steigender PDI Konzentration sinkt. Der EET Prozess wird durch die zunehmende PDI Konzentration beschleunigt und ist demnach stark von der Akzeptorkonzentration abhängig. Ab einem Verhältnis von 1,6:1 lassen sich die Daten über eine biexponentielle Funktion darstellen. Es ist erkennbar, dass der EET immer schneller abläuft. Bei dem höchsten Verhältnis von 5,2 PDI Molekülen pro Quantenpunkt kann eine Zeitkonstante von 21 ps für den EET ermittelt werden, wobei bei einem Verhältnis von 0,1:1 noch 500 ps für den EET bestimmt wurden. Zusätzlich zu dieser Zeitkonstante wird hier eine weitere Zeitkonstante im sub ps-Bereich notwendig, um die Daten ausreichend genau zu beschreiben. Diese sehr schnelle Zeit liegt jedoch im Bereich der Zeitauflösung des Experiments und die exakte Bestimmung ist dadurch limitiert. Es wird nichtsdestotrotz deutlich, dass ein zusätzlicher ultraschneller Prozess stattfindet, welcher das GSB des PDI bedingt. Diese biexponentielle Beschreibung der Daten bei hohen PDI Konzentrationen legt einen schrittweise stattfindenden EET Prozess nahe.

Da die Quantenpunkte durch den Anregpuls bei 387,5 nm in höhere Zustände angeregt werden und die Relaxation in den niedrigsten angeregten Zustand auf der ultraschnellen Zeitskala stattfindet (0,1 – 0,3 ps), bedeutet die Bestimmung eines EET Prozesses um 0,3 ps durch die exponentielle Datenanpassung einen Konkurrenzprozess zur intrinsischen Intradbandrelaxation. Dieser ultraschnelle Prozess zeigt, dass in den EET von Quantenpunkt zu PDI auch höhere Zustände involviert sind. Der EET aus dem ersten angeregten Zustand auf das PDI findet deutlich langsamer statt und ist wie bereits erwähnt enorm abhängig von der Akzeptorkonzentration. In der Veröffentlichung der vorgestellten Daten wurde ein einfaches Modell herangezogen, um die stattfindenden Prozesse zu quantifizieren.^[99] Hierzu wurden folgende Annahmen getroffen: (I) Alle Quantenpunkte werden durch den Anregpuls angeregt, (II) von höher angeregten Zuständen ist eine Relaxation zum ersten angeregten Zustand oder

ein EET auf PDI möglich und (III) die Relaxation vom niedrigsten angeregten Zustand geschieht ausschließlich über einen EET auf PDI. Durch diese drei Annahmen kann das Modell mit Hilfe der Amplituden aus den exponentiellen Anpassungen der Transienten quantitative Aussagen über die jeweiligen Prozesse treffen. So kann man für das Hybridsystem mit dem höchsten Verhältnis (5,2:1) zum Beispiel annehmen, dass 48 % der Quantenpunkte die Energie aus höheren angeregten Zuständen ultraschnell ($\sim 0,3$ ps) auf PDI transferieren und 52 % aus dem ersten angeregten Zustand über einen langsameren EET (21 ps) auf PDI in den Grundzustand relaxieren.

Um den Effekt der Fluoreszenzlöschung des PDI in Hybridsystemen mit hoher PDI Konzentration zu untersuchen, wurden transiente Daten des Systems mit unterschiedlicher PDI Konzentration (0,8:1 und 5,2:1) sowie von purem PDI nach Anregung bei 590 nm erhoben. Die Spektren bei festen Verzögerungszeiten sind in Abbildung 86 gezeigt. Im Folgenden gilt die Annahme, dass eine direkte Anregung des PDI die gleichen Effekte hervorruft wie eine Anregung des PDI durch den EET ausgehend vom Quantenpunkt.

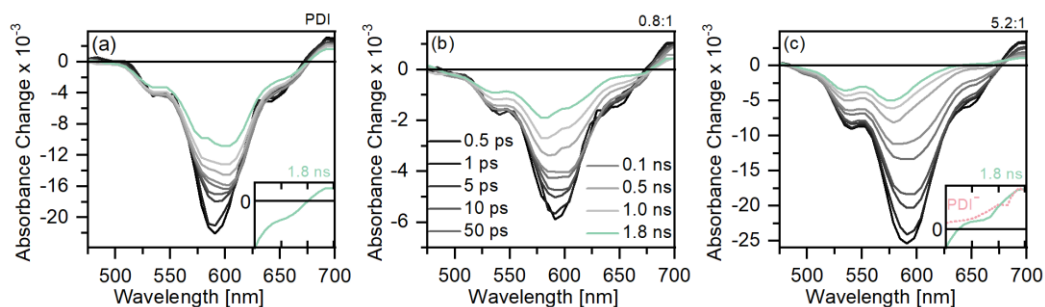


Abbildung 86 Spektren bei festen Verzögerungszeiten nach Anregung bei 590 nm. (a) purem PDI mit vergrößertem Bereich zwischen 625 – 700 nm in welchem die transiente Absorption nach 1,8 ns gezeigt wird. (b) Hybridsystem mit einem Verhältnis von 0,8:1 und (c) 5,2:1 mit vergrößertem Bereich und sowohl mit der transienten Absorption nach 1,8 ns, als auch mit der Absorption des PDI Anions.

Im spektralen Bereich von 500 – 675 nm sind die negativen Absorptionsänderungen von PDI (GSB und SE) zu erkennen. Rotverschoben zu diesen Signalen (>675 nm) ist eine ESA durch eine positive Absorptionsänderung erkennbar. Vergleicht man den Zerfall der negativen Signale des puren PDI mit dem Zerfall der Hybridsysteme wird deutlich, dass die PDI Signale schneller abgebaut werden, sobald dieses an CdSe gekoppelt wurde, wobei der Abbau beschleunigt wird durch höhere PDI:QD Verhältnisse. Bei einem Verhältnis von 5,2:1 ist bei der längsten Verzögerungszeit (1,8 ns) kaum noch SE Signal (~ 620 nm) vorhanden, wobei das GSB Signal (~ 585 nm) noch über eine signifikante Amplitude verfügt. Ein langlebiges GSB mit zeitgleicher Löschung der SE steht oftmals mit einem Ladungstransfer in Verbindung. Im vorliegenden Fall wäre die Fluoreszenzlöschung in Quantenpunkt-PDI Hybridsystemen mit hoher PDI

Konzentration anhand eines Elektronentransfers aus dem Grundzustand (Valenzband) des Quantenpunkts in das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des angeregten PDI denkbar. Diese Hypothese wird bestärkt durch das positive TA Signal bei >640 nm, welches im Hybridsystem des höchsten Verhältnisses

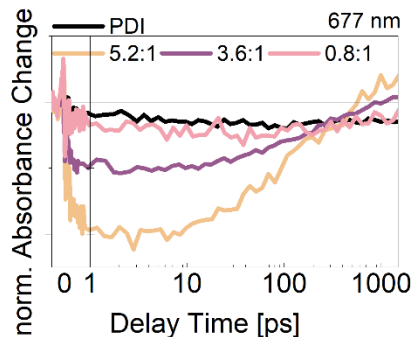


Abbildung 87 Normierte Einzeltransienten des reinen PDI und der Hybridsysteme bei 677 nm nach Anregung bei 590 nm.

sichtbar wird, nicht aber in purem PDI oder den Hybridsystemen mit geringerem Verhältnis. Dieses Signal weist eine starke Ähnlichkeit zur Absorption des PDI Anions auf (vgl. Abbildung 86c). Zur besseren Sichtbarkeit sind die Einzeltransienten bei 667 nm der Hybridsysteme und des reinen PDI in Abbildung 87 gezeigt. Zum einen erkennt man den schnelleren Zerfall des SE Signals und zum anderen wird das neue positive Signal deutlich.

Es lässt sich also in den gezeigten TA Daten ein langlebiges GSB des PDI, ein schnellerer Zerfall des SE Signals sowie ein zusätzliches Signal mit spektraler Ähnlichkeit zur Absorption des PDI Anions (>640 nm) beobachten. Diese Beobachtungen lassen auf einen ET von CdSe auf PDI* als Ursache für die Fluoreszenzlöschung im Hybridsystem schließen.

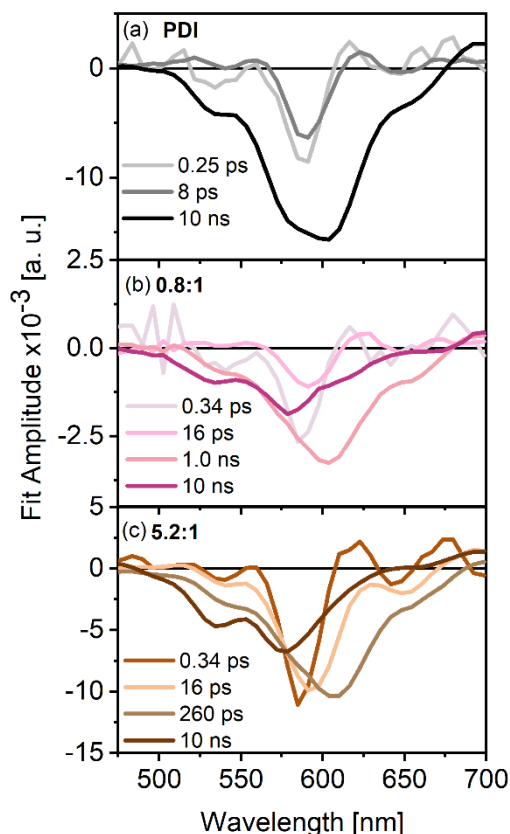


Abbildung 88 Zerfallsassoziierte Spektren (a) von purem PDI, (b) Hybridsystem mit dem Verhältnis 0,8:1 und (c) Hybridsystem mit dem Verhältnis 5,2:1 nach Anregung bei 590 nm mit den jeweiligen ermittelten Zeitkonstanten.

Um den ET Prozess weiter zu charakterisieren, wurde eine GLA durchgeführt. Die sich daraus ergebenden zerfallsassoziierten Spektren (DAS) sind für purem PDI und die Hybridsysteme mit den Verhältnissen 0,8:1 und 5,2:1 in Abbildung 88 dargestellt. Es ergeben sich für die Beschreibung der Dynamik des reinen PDI drei Zeitkonstanten und für die Dynamik der Komplexe vier, wobei die jeweils erste Zeitkonstante τ_1 im Bereich der Zeitauflösung liegt. Alle drei Analysen ergaben weiter eine Zeitkonstante im Bereich weniger Pikosekunden ($\tau_2 = 8 - 16$ ps),

deren spektrale Signaturen sich nicht bedeutend unterscheiden. Daher wird davon ausgegangen, dass diese die Dynamik PDI spezifischer Relaxationsprozesse beschreiben, welche von der Anwesenheit von CdSe unabhängig zu sein scheinen. Die längste Zeitkonstante beschreibt den Abbau aller PDI Signale und somit die Rückkehr zum Grundzustand. Die ermittelte Zeitkonstante von 10 ns ist hierbei deutlich größer als die tatsächliche Messzeit. Diese Zeitkonstante findet sich in den DAS aller Proben wieder, jedoch unterscheiden sich die jeweiligen Amplituden deutlich. In purem PDI dominiert die langsame Komponente die Zerfallsdynamik, wohingegen der Beitrag dieser Komponente in den Hybridsystemen deutlich geringer ist. Weiter unterscheiden sich auch die spektralen Signaturen der langsamen Komponente. In den Hybridsystemen sind die Amplituden im spektralen Bereich der SE des PDI vernachlässigbar gering. Dies deutet darauf hin, dass die Rückkehr des PDI in den Grundzustand über einen nicht-strahlenden Prozess erfolgt. Die Zeitkonstante von 1 ns (0,8:1) beziehungsweise 0,26 ns (5,2:1) wird benötigt um die Dynamik ausreichend genau zu beschreiben. In den DAS der Hybridsysteme besitzt dieser Zerfall die größten Amplituden, welche im spektralen Bereich der Fluoreszenz von PDI (~ 620 nm) ihr Maximum haben. Dies spiegelt die Fluoreszenzlöschung in den Hybridsystemen wider und kann dem ET zugeordnet werden.

7.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Hybridsysteme bestehend aus CdSe Quantenpunkten und dem organischen Molekül PDI spektroskopisch untersucht. Hierfür wurden Hybridsysteme mit unterschiedlichen Verhältnissen von PDI zu Quantenpunkt (0,1:1, 0,4:1, 0,8:1, 1,6:1, 3,6:1 und 5,2:1) präpariert. Die statischen Messungen zeigten für die Hybridsysteme mit geringem PDI-Anteil eine Reduktion der Quantenpunktemission bei gleichzeitiger Erhöhung der PDI-Emission mit steigender PDI Konzentration. Diese Beobachtung spricht für einen EET von CdSe auf PDI. Dieser EET konnte ebenfalls in den Hybridsystemen mit hoher PDI Konzentration beobachtet werden. Jedoch führten hohe PDI Konzentrationen zu keiner weiteren Erhöhung der PDI-Emission, sondern sogar zu einer schwachen Reduktion der Fluoreszenzbande. Um sowohl den EET als auch das Phänomen der Emissionslöschung zu untersuchen wurden *fs*-zeitaufgelöste TA Experimente durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 89 schematisch zusammengefasst.

Mit 387,5 nm wurde die Quantenpunkt-komponente angeregt und es konnte neben einem PDI bedingten schnelleren Zerfall der Quantenpunktsignale auch ein PDI-Signalaufbau ermittelt werden. Dies bestätigte die Annahme eines EET von CdSe auf PDI. Durch genauere Charakterisierung konnte für Hybridsysteme mit geringer PDI Konzentration eine Zeitkonstante von 500 – 180 ps bestimmt werden. Wobei die EET Zeit hier von der PDI Konzentration abhängt und mit steigender

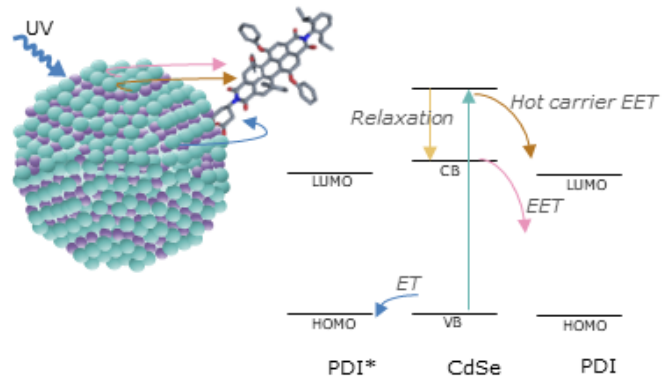


Abbildung 89 Schematische Darstellung der untersuchten Prozesse im Hybridsystem CdSe/PDI. In Hybridsystemen mit hoher PDI Konzentration kommt es nach UV-Anregung (grüner Pfeil) des Quantenpunkts zu einem sehr schnellen Energietransfer auf das PDI aus den höheren Energieniveaus (brauner Pfeil) oder es kommt zur Relaxation in den niedrigsten angeregten Zustand (gelber Pfeil) was einen langsameren Energietransfer zur Folge hat (rosa Pfeil). Es folgt ein Ladungstransfer aus dem Grundzustand des Quantenpunkts in das HOMO des angeregten PDI (blauer Pfeil).

Konzentration abnimmt. Für hohe PDI Konzentrationen konnte dieses Verhalten ebenfalls bestätigt werden. Die Zeitkonstante für den EET konnte bis auf 21 ps reduziert werden (Verhältnis: 5,2:1). Des Weiteren wurde für Hybridsysteme mit hohen PDI Konzentrationen eine weitere, sehr schnelle Zeitkonstante ermittelt, welche ebenfalls zum Signalabbau des Quantenpunkt GSB beiträgt. Diese Zeitkonstante liegt im Bereich der Intrabandrelaxation und im Bereich der zeitlichen Auflösung des durchgeführten Experiments. Diese Beobachtung führte zu der Annahme, dass neben dem EET ausgehend vom niedrigsten angeregten Zustand auch Energie aus höher angeregten Zuständen des CdSe auf PDI transferiert wird.

Über die Veränderung der Anregungswellenlänge auf 590 nm wurde die in den statischen Messungen beobachtete PDI Fluoreszenzlöschung in den Hybridsystemen mit hohem PDI Gehalt untersucht. So wurde simuliert welche Prozesse nach dem EET auf das PDI innerhalb der Hybridsysteme stattfinden. Mit steigender PDI Konzentration wurde eine Beschleunigung des Zerfalls der SE von PDI festgestellt. Die Löschung der SE bei zeitgleichem Erhalt des GSB spricht für einen Elektronentransfer in das HOMO des PDI. In den Spektren bei festen Verzögerungszeiten konnte ein zusätzliches Signal identifiziert werden, welches in seiner spektralen Lage der PDI-Anion Absorption entspricht. Dies wird als Bestätigung eines ET ausgehend vom Valenzband des CdSe auf PDI* angesehen. Für eine detailliertere Beschreibung dieses Prozesses wurden über

eine GLA, DAS bestimmt. Durch diese konnten die jeweiligen Zeitkonstanten für den ET (1 – 0,26 ns) ermittelt werden.

Es konnte für alle Hybridsysteme gezeigt werden, dass der EET aus dem niedrigsten angeregten Zustand der CdSe Quantenpunkte auf PDI stark abhängig von der Akzeptorkonzentration ist. Die Größe der Zeitkonstanten für diesen EET reduziert sich mit steigender PDI Konzentration. Bei hohen PDI Konzentrationen findet ein zusätzlicher EET aus den höher angeregten Zuständen des CdSe statt. Diese Energieübertragung geschieht im sub-Pikosekundenbereich (~ 300 fs) und konkurriert mit der Intraband Relaxation. Neben der Charakterisierung des EET konnte ein weiterer Prozess innerhalb des Hybridsystems identifiziert werden. Nach der Anregung des PDI durch den EET findet ein ET aus dem Valenzband des Quantenpunkts in das HOMO des PDI* statt. Dieser ET bedingt die Reduktion der PDI Fluoreszenz bei hohen PDI Konzentrationen durch die Entstehung eines PDI Anions. Dieser Ladungstransfer genau wie der EET aus höheren Zuständen konnte nur in CdSe/PDI Hybridsystemen beobachtet werden, in Hybridsystemen bestehend aus CdSe/CdS/ZnS Kern/Schale Partikeln und PDI findet ein solcher Transfer nicht statt.

Diese Studie zeigt, dass sich die photophysikalischen Eigenschaften eines Quantenpunkt-basierten Systems durch passivierende Schalen und variierender Akzeptorkonzentrationen modifizieren lassen. So lassen sich reine Energietransfersysteme am besten mit einer oder mehrerer passivierender Schalen realisieren. Diese Passivierung trägt zur Erhöhung der Stabilität und Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute bei, was aus der Absättigung und Reduzierung von Fallenzuständen resultiert. Außerdem lässt sich durch das Aufwachsen einer Schale der Abstand zwischen Quantenpunkt und organischem Molekül vergrößern, um Ladungstransferprozesse zu unterdrücken. Der Transfer von Ladungsträgern wird mit reinen Quantenpunktkernen begünstigt.

Spektroskopische Untersuchungen

Photolabiler Schutzgruppen

8.1 NVOC-Schutzgruppe

Im Rahmen des Graduiertenkollegs CLiC wurde die Freisetzung von NVOC (*Nitroveratryloxycarbonyl*) geschützten Nukleinbasen und Nucleosiden untersucht, die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

In seiner Forschungsarbeit zu *Riboswitches* synthetisierte Robin Krishnathas in der Arbeitsgruppe von Prof. Schwalbe (Goethe-Universität, Frankfurt) isotopenmarkierte Metabolite, welche in ihrer ursprünglichen Form als Ligand für einen *Riboswitch* dienen. *Riboswitches* sind nicht kodierende RNA-Sequenzen, die selektiv einen Liganden binden und die Translation oder Transkription, also die Genexpression, kontrollieren.^[160,161] Diese RNA Sequenzen verfügen über eine Aptamerdomäne, eine *switching* Sequenz und eine Expressionsplattform. Sie werden oft eingesetzt, um verschiedene Metabolite, Liganden und/oder Ionen zu detektieren.^[162] Durch das Einführen einer photolabilen Schutzgruppe in die Metabolitstruktur kann eine Bindung zum *Riboswitch* verhindert werden. Wird diese Schutzgruppe entfernt, erlangt der Metabolit seine volle Funktionalität wieder und kann mit der Aptamerdomäne des *Riboswitches* wechselwirken. Kommt es zur Wechselwirkung zwischen *Riboswitch* und Ligand, so folgt eine strukturelle Veränderung der RNA. Dieses Bindungsereignis hat durch die Strukturveränderung direkten Einfluss auf die Funktion der Expressionsplattform der RNA und ist daher von großer Bedeutung für viele biologische und medizinische Forschungsgebiete.^[162-164] Über das Deaktivieren eines Liganden durch eine Schutzgruppe und das anschließende Aktivieren durch Belichtung dieser Gruppe, lassen sich strukturelle Reorganisations-Mechanismen des *Riboswitches* zeitlich und räumlich steuern und somit besser studieren. Aus diesem Grund ist die Untersuchung von geschützten *Riboswitch*-Liganden von großem Interesse.

R. Krishnathas stellte verschiedene Liganden her, deren Wechselwirkung mit einem RNA *Riboswitch* durch eine NVOC-Gruppe blockiert wird. Unter anderem wurden die NVOC geschützten Nukleinbasen Adenin^[165] und Guanin^[166] sowie das Nucleosid 2'Desoxyguanosin^[167] synthetisiert. NVOC gehört zu der Gruppe der o-Nitrobenzyle (oNB), die seit Jahrzehnten als photolabile Schutzgruppe eingesetzt wird.^[53,168-172] Sie wurde 1970 vorgestellt (Abbildung 90).^[173]

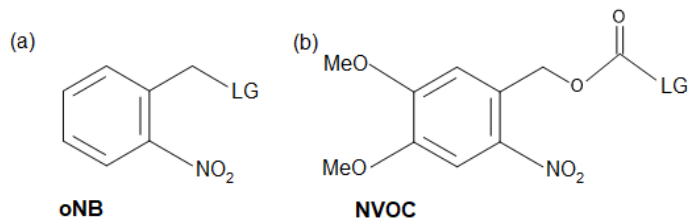
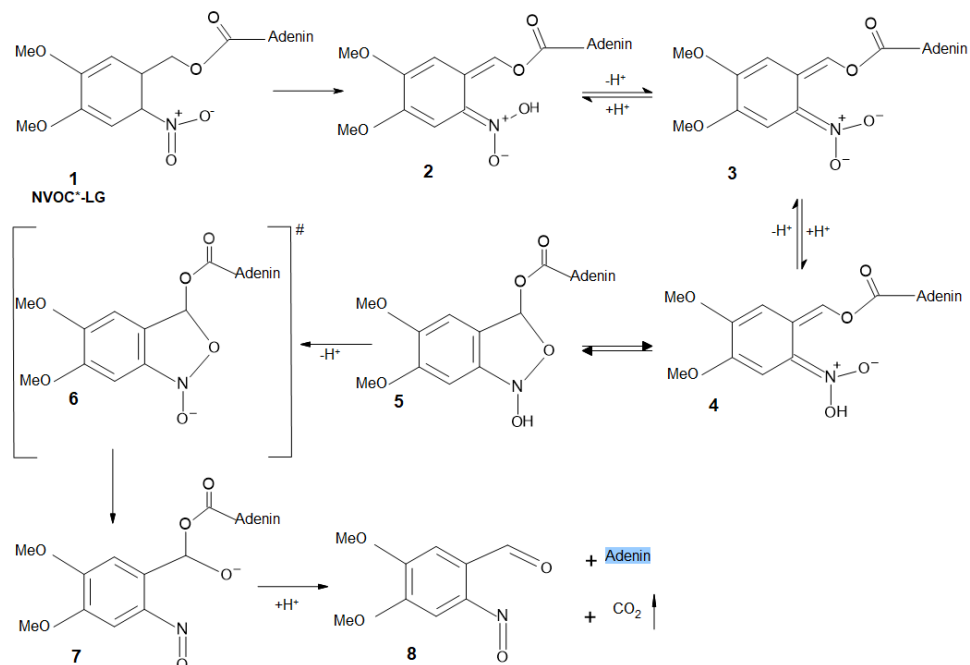


Abbildung 90 Strukturformeln der photolabilen Schutzgruppen (a) oNB und (b) NVOC mit LG (engl. leaving group) als Abgangsgruppe.

Spektroskopische Untersuchungen eines NVOC-geschützten Antibiotikums wurden im Arbeitskreis Wachtveitl bereits 2014 veröffentlicht.^[174] Diese photophysikalische Studie trug zur Aufklärung des Freisetzungsmechanismus durch

die Abspaltung der NVOC-Schutzgruppe bei, wodurch die Photoreaktion von NVOC geschütztem Adenin nach Schema 2 beschrieben werden kann. Die Belichtung des Moleküls im UV-Bereich (~ 350 nm) initiiert die Photoreaktion und schließlich, unter CO_2 -Abspaltung, die Freisetzung von Adenin.



Schema 2 Reaktionsmechanismus von NVOC geschütztem Adenin nach UV-Belichtung **1** bis zur Freisetzung des Adenins **8**.

Stellvertretend für alle synthetisierten NVOC geschützten *Riboswitch*-Liganden wurde in dieser Arbeit die Freisetzung von Adenin untersucht. Das untersuchte Molekül ist in Abbildung 91 dargestellt.

Das Molekül wurde in DMSO gelöst und belichtet ($\lambda_{exc}=365$ nm). Die Belichtungswellenlänge liegt in der Absorptionsbande der NVOC Schutzgruppe (vgl. Abbildung 92a) was zur Freisetzung von Adenin führt. Die Photoreaktion wurde über die gemessene Absorption verfolgt (Messintervall: 15 s). In Abbildung 92b ist eine Abnahme der Absorption um 350 nm sowie eine Zunahme um 410 nm zu beobachten. Diese Veränderungen des Absorptionsverhaltens sprechen sowohl für den Abbau der NVOC-Konzentration als auch für die Entstehung des Nitroso-Produkts (Schema 2; **9**), dessen Absorptionsmaximum um 410 nm liegt.^[174] Über die lineare Anpassung der Absorption bei 410 nm in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer lässt sich für den Freisetzungsprozess eine Quantenausbeute von $\sim 1\%$ ermitteln (Appendix 8). Trotz dieser geringen Effizienz wurden bereits erste Erfolge durch NVOC-geschützte biologisch aktive Verbindungen in *in vivo* Studien innerhalb des Graduiertenkollegs erzielt.^[175] Aufgrund der dort realisierten Photokontrolle soll die NVOC-Schutzgruppe auch für *Riboswitch* Studien eingesetzt werden.

Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine photoinduzierte Freisetzung der weiteren NVOC-geschützten *Riboswitch*-Liganden mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls stattfindet.

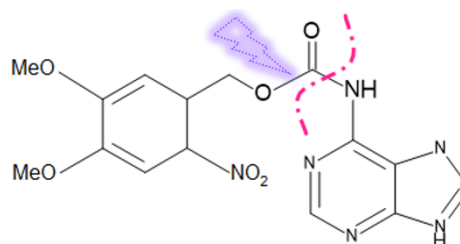


Abbildung 91 Strukturformel von NVOC-Adenin. Nach UV-Belichtung (lila) kommt es zum Bindungsbruch (pink) und zur Freisetzung von CO_2 und Adenin.

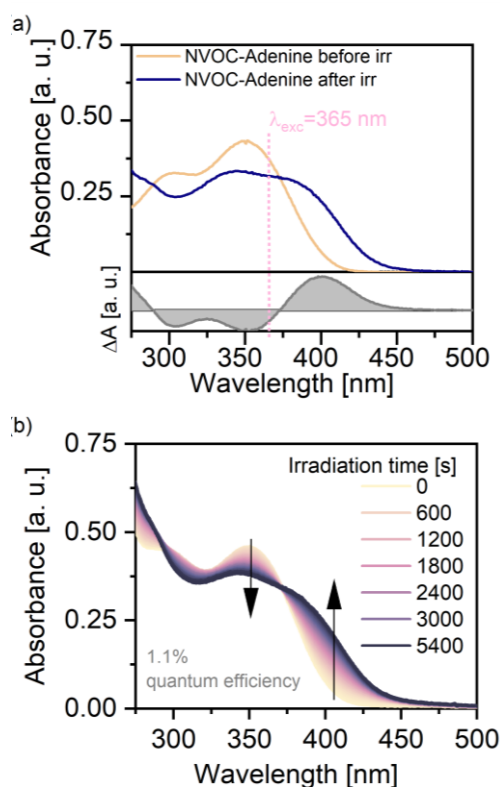


Abbildung 92 (a) Absorptionsspektrum von NVOC-Adenin vor und nach Belichtung bei 365 nm (~ 3 mW) sowie die Absorptionsdifferenz der beiden Spektren. (b) Absorptionsspektren während des Belichtungsexperiments.

8.2 NDBF-Basierte Schutzgruppen

Neben der NVOC-Schutzgruppe wurden weitere photolabile Schutzgruppen untersucht. Wie bereits in Kapitel 5.3 eingeführt, sollen hier nun zwei neue photoaktive Moleküle, welche auf einer NDBF-Grundstruktur basieren, vorgestellt werden. Es wurden die zwei Verbindungen DMA-NDBF und Az-NDBF untersucht (Abbildung 93). Die Synthese wurde im AK Heckel (Goethe Universität, Frankfurt) durchgeführt.

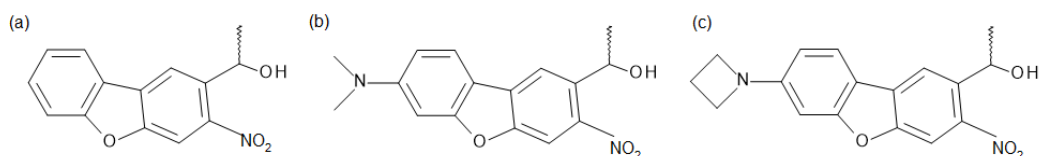


Abbildung 93 Molekülstrukturen der photolabilen Schutzgruppen (a) NDBF, (b) DMA-NDBF und (c) Az-NDBF.

Anhand der 2018 publizierte Studie konnten Becker *et al.* zeigen, dass der Einbau einer Dimethylamino-Gruppe in die bestehende NDBF-Struktur erheblichen Einfluss auf die photolytischen Eigenschaften der Schutzgruppe hat.^[176] Verglichen wurde die Freisetzung von DNA-Strängen in wässriger Lösung, welche entweder als NDBF oder DMA-NDBF geschützte Verbindungen vorlagen. Nach Anregung im UV-Bereich konnte für die neue Schutzgruppe DMA-NDBF kaum eine Freisetzung von DNA ermittelt werden. Allerdings war eine signifikant gestiegene Fähigkeit der Zwei-Photonen-Absorption festzustellen. In einem Anregungsbereich zwischen 780 bis 1050 nm wurde für die neue DMA-NDBF-Struktur eine deutlich höhere Freisetzung der DNA festgestellt als bei der bekannten NDBF Schutzgruppe. Somit wurde eine photolabile Schutzgruppe designt, welche die Abgangsgruppe in wässriger Umgebung fast ausschließlich durch eine Zwei-Photonen-Anregung freisetzt. Diese Eigenschaft lässt darauf schließen, dass das Molekül nach Ein- und Zwei-Photonen-Anregung in unterschiedliche Zustände angeregt wird, was auch deshalb interessant ist, da die neue photolabile Schutzgruppe theoretisch so ein *Uncaging* im therapeutischen Fenster ermöglicht.

Diese zuvor noch unbekannte Eigenschaft der Freisetzung eines geschützten Moleküls nur unter Zwei-Photonen-Anregung soll untersucht werden, um zum grundlegenden Verständnis von Zwei-Photonen-Absorbern und zur Unterstützung von zukünftigen Entwürfen neuer photolabiler Schutzgruppen beizutragen. Außerdem wurde in diesem Zusammenhang überprüft, inwieweit die Photoreaktion vom umgebenden Lösungsmittel abhängt.

8.2.1 DMA-NDBF

8.2.1.1 Freisetzungseffizienz in Abhängigkeit der Umgebung

Die NDBF-Grundstruktur wurde im Fall von DMA-NDBF um eine Dimethylaminogruppe erweitert, um ein sogenanntes *Push-Pull*-System innerhalb der photolabilen Schutzgruppe zu generieren. Die DMA-Gruppe nimmt hierbei die Rolle des Elektronendonors und die Nitrogruppe die des Elektronenakzeptors ein. Durch diese Modifikation konnte eine signifikante Verschiebung der Absorption hin zu höheren Wellenlängen realisiert werden (Abbildung 94). Das Absorptionsmaximum wurde von ~ 300 nm auf ~ 410 nm verschoben, wobei auch eine Steigerung des Extinktionskoeffizienten erreicht werden konnte. Trotz der erhöhten Absorption wurde in den durchgeführten Belichtungsexperimenten in wässriger Lösung eine geringere Freisetzung durch DMA-NDBF gemessen. Untersucht wurden geschützte DNA-Stränge, wobei die Analyse über Fluoreszenzmessungen stattfand. In diesen Belichtungsexperimenten mit Anregung im spektralen Bereich zwischen 365 – 420 nm konnte, wie bereits erwähnt, kaum freie DNA nachgewiesen werden.^[176]

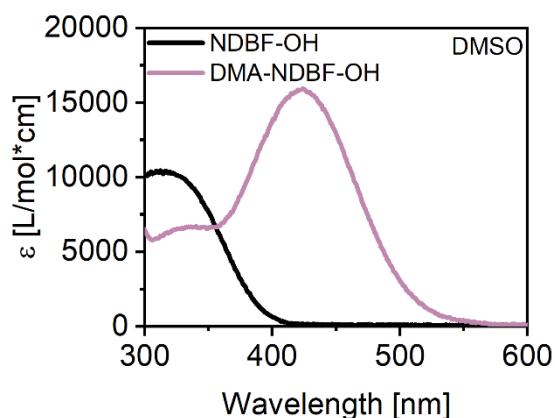


Abbildung 94 Absorptionsspektren von NDBF-OH und DMA-NDBF-OH in DMSO. Die Daten wurden von Y. Becker (AK Heckel, Goethe Universität) bereitgestellt.

Computergestützte theoretische Beschreibungen des AK Dreuw (Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg) zur DMA-NDBF photolabilen Schutzgruppe sprechen für das Vorhandensein von mehreren Zerfallskanälen, welche stark mit dem Prozess der Freisetzung der Abgangsgruppe konkurrieren und die Ergebnisse der Belichtungsexperimente unterstützen. Durch die theoretischen Beschreibungen wird davon ausgegangen, dass eine starke Abhängigkeit der angeregten Zustände von der Polarität der Umgebung besteht. Eine Anregung aus dem Grundzustand des DMA-NDBF findet laut der theoretischen Daten ausschließlich in ein Niveau mit Ladungstransfercharakter (CT, engl. *charge transfer state*) statt.^[177] Aus diesem CT-Niveau besteht die Möglichkeit eines Übergangs durch eine CI (Übergang am Schnittpunkt der Potentiale; engl. *conical intersection*) in den lokal angeregten Zustand (LE; engl. *locally excited state*), wobei die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Eine Freisetzung der Abgangsgruppe konnte innerhalb dieser Studie nur aus dem LE-Zustand beobachtet werden.^[177] Das darauf basierende Modell ist in Abbildung 95 gezeigt.

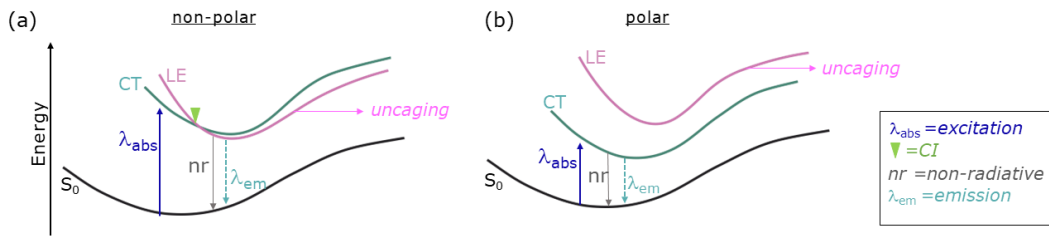


Abbildung 95 Franck-Condon-Diagramme zur schematischen Veranschaulichung der $S_0 \rightarrow S_1$ Anregung (blau) in DMA-NDBF-OH und die erwarteten Relaxationswege aus den besetzten Zuständen. (a) In unpolarer Umgebung findet die Anregung in den CT-Zustand (grün) und der Übergang via CI (grünes Dreieck) in den LE-Zustand (rosa) statt. Aus dem LE-Zustand besteht die Möglichkeit der Abspaltung der Abgangsgruppe (pink) sowie der Emission (mintgrün) und der nicht-strahlenden Relaxation (grau) in den Grundzustand. (b) In polarer Umgebung wird der CT-Zustand energetisch abgesenkt. Es kommt zum strahlenden (mintgrün) und nicht-strahlenden (grau) Zerfall des angeregten Zustands.^[177]

Um die Resultate spektroskopisch zu überprüfen, wurden Belichtungsexperimente in verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, Isopropanol, Methanol und DMSO) durchgeführt (Abbildung 96). Die Lösungsmittel unterscheiden sich stark in ihrer Polarität. Für die Belichtungsexperimente wurde DMA-NDBF vollständig im jeweiligen Lösungsmittel gelöst und mit einer Wellenlänge von 400 nm ($\sim 3,7$ mW) belichtet.

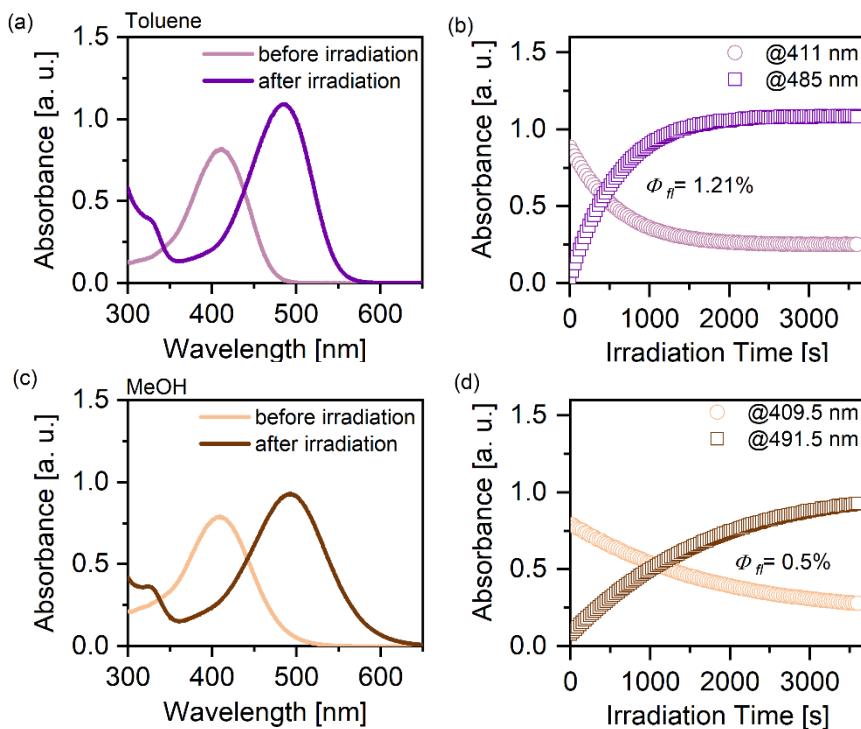


Abbildung 96 Absorptionsspektren vor und nach Belichtung von DMA-NDBF bei 420 nm ($3,7$ mW) bei 20°C in (a) Toluol und (c) Methanol. Auftragung des Absorptionsmaximums der Edukt- und der Photoproduktbande in (b) Toluol und (d) Methanol mit der jeweiligen ermittelten Freisetzungsausbeute in Prozent.

Während der Belichtung wurden bei konstanter Temperatur (20 °C) Absorptionsspektren aufgenommen, um die Entwicklung der Banden zu verfolgen. Über eine Belichtungsdauer von 1 h wurde in allen Lösungsmitteln eine Abnahme der Bande um 410 nm sowie eine zeitgleiche Zunahme der Absorption um 490 nm beobachtet.

Die Entstehung einer neuen Bande im Bereich des Nitroso Produkts spricht für einen erfolgreichen Freisetzungsprozess von OH⁻ beziehungsweise H₂O, sowohl in einer unpolaren (Toluol) als auch polaren (Methanol) Umgebung. Für die Freisetzung konnten allerdings nur geringe Quantenausbeuten von 0,3 – 1,5 % bestimmt werden (Appendix 9).

Entsprechend der theoretischen Vorhersage wurde eine starke Lösungsmittelabhängigkeit festgestellt. Die Lagen der Absorptionsmaxima von DMA-NDBF (~410 nm) und dessen Photoprodukt (~490 nm) unterscheiden sich in den jeweiligen Lösungsmitteln kaum. Lediglich in DMSO kommt es zu einer größeren Verschiebung des Maximums auf ~425 nm für DMA-NDBF (vgl. Abbildung 94), wobei aber im Falle der Absorption des Photoprodukts mit einem Maximum bei ~490 nm keine Verschiebung zu erkennen war. Es konnte auch beobachtet werden, dass die Freisetzung der Abgangsgruppe in den polaren Lösungsmitteln Methanol und DMSO deutlich ineffizienter abläuft. Wobei die Quantenausbeute des Freisetzungsprozesses in Toluol mit ~1,2 % auch als eher gering einzuordnen ist. Die Quantenausbeute in DMSO beträgt lediglich ~0,3 %.

8.2.1.2 Emission in Abhängigkeit des Lösungsmittels

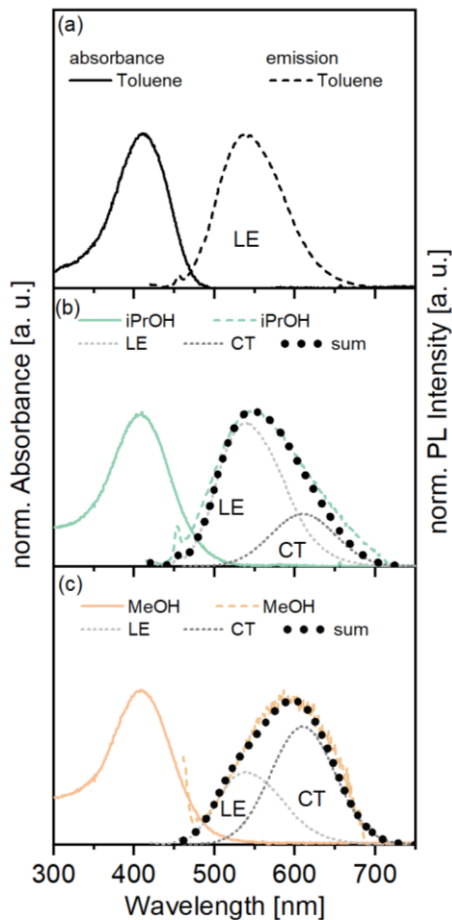


Abbildung 97 Absorptions- und Emissionsspektren von DMA-NDBF in (a) Toluol, (b) Isopropanol und (c) Methanol. Die Emissionsbanden in (b) und (c) können durch Addition der skalierten Toluolemission (gepunktet, hellgrau) und einer Gaussfunktion mit einem Maximum bei 610 nm (gepunktet, dunkelgrau) dargestellt werden (gepunktet, schwarz).

Auch das Fluoreszenzverhalten zeigte eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit (Abbildung 97). Dies war aufgrund der ähnlichen Absorption zunächst überraschend. Es handelt sich bei DMA-NDBF generell um einen schwachen Emitter. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt in Toluol bei 1,1 % und in Isopropanol bei 0,2 %. In Methanol und DMSO konnte kaum Fluoreszenz ermittelt werden. Die Quantenausbeute in Methanol kann lediglich mit <0,1 % angegeben werden (Appendix 10). Auch ist eine Verschiebung des Emissionsmaximums hin zu längeren Wellenlängen mit steigender Lösungsmittelpolarität zu beobachten. Das Maximum der Fluoreszenzbande liegt nach Anregung ($\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$) in Toluol bei $\sim 550 \text{ nm}$, in Methanol liegt es bei $\sim 600 \text{ nm}$. Die Breite der Emissionsbande nimmt mit der Polarität des Lösungsmittels zu, was auf eine Überlagerung von Emissionsbeiträgen hindeutet. Die Emissionsbanden in Isopropanol und Methanol könnten demnach durch die Überlagerung zweier Banden entstanden sein.

Um die experimentell bestimmten Fluoreszenzspektren beschreiben zu können, wurden folgende Annahmen gemacht: Die Fluoreszenz setzt sich aus der Emission zweier Zustände zusammen.

Zum einen handelt es sich um die Emission aus dem angeregten Zustand mit Ladungstransfercharakter und zum anderen um die Emission aus einem Zustand mit stärkerer Ladungsverschiebung. Weiter wird dieser zweite Zustand durch die Polarität des Lösungsmittels stabilisiert und deshalb energetisch abgesenkt. In einem unpolaren Lösungsmittel wird der zweite Zustand aufgrund der fehlenden Stabilisierung durch die Umgebung kaum besetzt. Anhand dieser Annahmen findet die Emission von DMA-NDBF in Toluol aus dem angeregten Zustand mit Ladungstransfercharakter statt. Darauf deuten auch die Ergebnisse der theoretischen Studien hin.^[177] So könnte in polaren Lösungsmitteln die

Überlagerung der Emission aus dem angeregten Zustand und einem Zustand mit starkem Ladungstransfercharakter zustande kommen.

Es wurde angesichts dieser Annahmen davon ausgegangen, dass die in Toluol gemessene Emissionsbande ausschließlich aus dem angeregten Zustand nach Franck-Condon Anregung resultiert. Dieser Zustand wird – im Gegensatz zur Bezeichnung aus der zuvor erwähnten theoretischen Studie – im Folgenden als LE und angeregter Zustand mit Ladungstransfercharakter bezeichnet. Die Emissionsspektren der Verbindung in polaren Lösungsmitteln setzen sich aus dieser Emissionsbande und einer zweiten Bande zusammen. Diese zweite Emissionsbande wurde anhand einer Gaussfunktion mit einem Maximum bei 610 nm generiert. Sie soll der Fluoreszenz aus einem Zustand mit starkem Ladungstransfercharakter (CT) entsprechen. Die Intensitäten dieser generierten Bande und der Emissionsbande von DMA-NDBF in Toluol wurden skaliert und anschließend addiert. Die Summen der Banden entsprechen der gemessenen Emissionsbanden in Isopropanol und Methanol (vgl. Abbildung 97b und c).

8.2.1.3 Untersuchung von ultraschnellen Prozessen

Die bisher vorgestellten Ergebnisse der spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen sprechen für ein komplexes Energieschema von DMA-NDBF mit starker Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität. Um einen detaillierteren Einblick in die Lösungsmittelabhängigkeit der unterschiedlichen Prozesse in DMA-NDBF zu erhalten, wurden *fs*-zeitaufgelöste transiente Absorptionsmessungen durchgeführt. Hierfür wurde der Anregepuls über den SHG Prozess auf 387,5 nm (~ 20 nJ/Puls) eingestellt. Diese Anregung liegt in der Absorptionsbande der photolabilen Schutzgruppe. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 98 und Appendix 11 gezeigt.

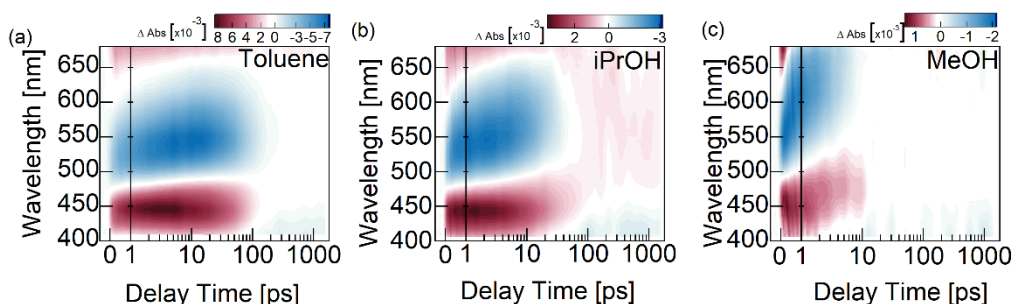


Abbildung 98 Transiente Absorptionsdaten von DMA-NDBF nach Anregung bei 387,5 nm mit einer Anregepulsintensität von ~ 20 nJ/Puls in (a) Toluol, (b) Isopropanol und (c) Methanol.

Zunächst sind in allen Lösungsmitteln positive und negative Signaländerungen zu erkennen. Die Lage dieser Absorptionsänderungen weicht innerhalb der Messreihe nur wenig voneinander ab, weshalb davon ausgegangen wird, dass sie die gleichen Prozesse beschreiben. Die positiven Signale >650 nm und

um 450 nm, welche bereits instantan nach Messbeginn auftreten, können der Absorption des angeregten Zustands in höhere angeregte Zustände (ESA₁ und ESA₂) zugeschrieben werden. Die breite negative Absorptionsänderung um 550 nm beschreibt die Dynamik der SE der photolabilen Schutzgruppe, welche ebenfalls sofort zu Messbeginn erkennbar ist. Bei langen Verzögerungszeiten ist im Bereich der Photocage-Absorption (~410 nm) außerdem ein schwach negatives Signal zu beobachten. Dieses kann als GSB gedeutet werden, welches zu Beginn der Messung - durch eine Überlagerung mit dem intensiven Signal der ESA₂ - nicht zu erkennen ist.

Trotz dieser Gemeinsamkeiten innerhalb der Messreihe sind deutliche Unterschiede, die auf die Polarität des jeweiligen umgebenden Lösungsmittels zurückzuführen sind, erkennbar. Zum einen nehmen die Lebenszeiten der angeregten Zustände mit steigender Polarität ab. Dies lässt darauf schließen, dass schnelle Prozesse stattfinden, durch welche die Rückkehr zum Grundzustand möglich ist. Zum anderen ist in den polaren Lösungsmitteln eine deutliche Verschiebung der negativen Signale um 550 nm hin zu höheren Wellenlängen wahrzunehmen. Betrachtet man den Verlauf der ESA₂ Signale so ist hier ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen zu erkennen. Diese Rotverschiebung der SE und ESA₂ nimmt mit steigender Polarität der Umgebung zu. Dies lässt sich anhand der Spektren bei festen Verzögerungszeiten besonders deutlich verfolgen (Abbildung 99: SE – SE shift'). Die kurze Lebensdauer der SE spiegelt auch die Ergebnisse der statischen Fluoreszenzmessungen wider. Die ermittelten geringen Werte der Fluoreszenzquantenausbeute in polaren Lösungsmitteln könnten aus den kurzen Lebenszeiten resultieren.

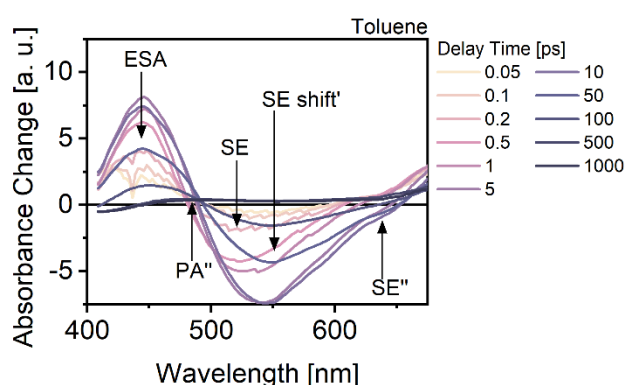


Abbildung 99 Spektren bei festen Verzögerungszeiten von DMA-NDBF in Toluol nach Anregung bei 387,5nm. Zu Beginn sind ESA und SE zu erkennen. (I) Später folgt die Verschiebung der SE Bande (SE shift') und danach (II) sind PA'' und SE'' Signale zu beobachten.

Betrachtet man die Spektren bei festen Verzögerungszeiten so kann die Verschiebung der ESA auch als eine Überlagerung mit einer zusätzlichen Absorption interpretiert werden (Abbildung 99: PA''). Die Signaländerung um 490 nm taucht in allen Lösungsmitteln auf, jedoch zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten. So erkennt man in Toluol und Isopropanol ab ~5 ps, in Methanol und DMSO ab ~0,5 ps eine Verbreiterung der positiven Bande, beziehungsweise ist in Methanol und DMSO sogar eine Separation

der Banden zu erkennen (Appendix 11). Zusätzlich zu dieser neuen Signaländerung um 490 nm ist eine Verbreiterung des SE Signals im Bereich >600 nm zu beobachten (Abbildung 99: SE'', Abbildung 100 und Appendix 12).

Wie zuvor erwähnt findet die Anregung aus dem Grundzustand in einen Zustand mit Ladungstransfercharakter statt. Aus den theoretischen Untersu-

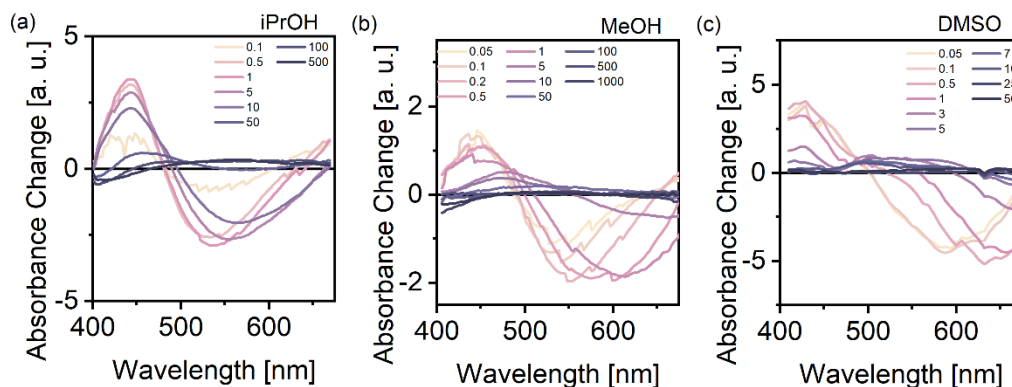


Abbildung 100 Spektren bei festen Verzögerungszeiten von DMA-NDBF in (a) Isopropanol, (b) Methanol und (c) DMSO nach Anregung bei 387,5 nm (~ 20 nJ/Puls).

chungen geht hervor, dass in unpolaren Lösungsmitteln nach dieser Anregung die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs via CI in den LE-Zustand steigt. Von diesem LE-Zustand kann der Prozess des *Uncagings* ausgehen oder Fluoreszenz stattfinden. Die experimentell erhobenen Daten, sprechen jedoch dafür, dass die Emission aus dem angeregten Zustand mit Ladungstransfercharakter stattfindet, da der Zerfall der SE instantan nach Messbeginn zu erkennen ist. Da sowohl für die Freisetzung der Abgangsgruppe als auch für die gemessene Fluoreszenz geringe Quantenausbeuten ermittelt wurden, wird davon ausgegangen, dass der Grundzustand vor allem durch nicht-strahlenden Prozesse wieder populiert wird.

Die Hypothese zur Beschreibung der experimentellen Daten stützt sich auf die Annahme weiterer Zustände mit Ladungstransfercharakter, welche durch eine polare Umgebung stabilisiert und somit zugänglich werden (ICT, engl. *intramolecular charge transfer*). Bei diesen Zuständen handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen TICT- (engl. *twisted intramolecular charge transfer*) oder einen PICT- (engl. *planar intramolecular charge transfer*) Zustand. Das Vorhandensein solcher intramolekularen Ladungstransferzustände wurde bereits für Moleküle mit einer DMA ähnlichen Gruppen beschrieben.^[178-181] Die Hypothese eines ICT-Zustands kann in einem Modell dargestellt werden (Abbildung 101).

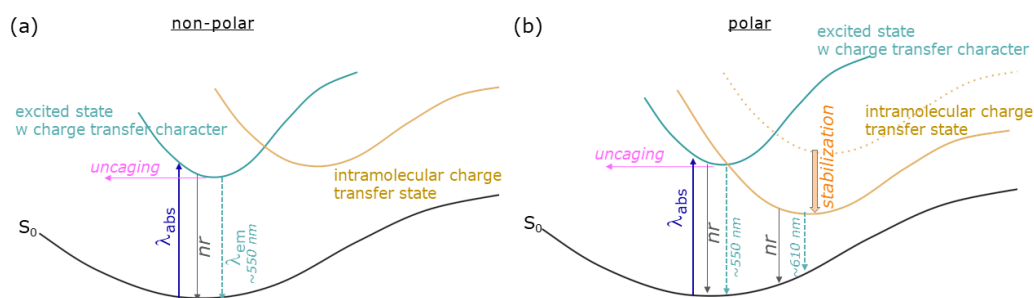


Abbildung 101 Schematische Darstellung des Energiediagramms von DMA-NDBF in einer (a) unpolaren und (b) polaren Umgebung. (a) Die Anregung aus dem Grundzustand S_0 (schwarz) findet in einen Zustand mit Ladungstransfercharakter (mintgrün) statt. Es kommt in geringem Maße zur Fluoreszenz mit einem Maximum bei ~ 550 nm (mintgrüner Pfeil) und zur Freisetzung der Abgangsgruppe (pinkfarbener Pfeil). Mit größter Wahrscheinlichkeit finden jedoch strahlungslose Relaxationsprozesse (graue Pfeile) statt. (b) In polaren Lösungsmitteln erfahren ICT Zustände (gelb) eine Stabilisierung und werden energetisch abgesenkt (gelb/schwarzer Pfeil). Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs via CI in den ICT-Zustand steigt damit an, was die Abnahme der Uncaging-Quantenausbeute bedingt. Die Fluoreszenz aus diesem ICT-Zustand ist rotverschoben mit einem Maximum um 610 nm und zerfällt schnell (mintgrüner Pfeil).

Das gezeigte Modell unterscheidet sich vom zuvor durch theoretische Betrachtungen erhaltenen Modell. Nach diesem neuen Modell kommt es in unpolaren Lösungsmitteln zur Anregung aus dem Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand mit Ladungstransfercharakter. Aus diesem Zustand kann es zur Freisetzung der Abgangsgruppe oder zur Rückkehr in den Grundzustand durch strahlende und nicht-strahlende Prozesse kommen. Es besteht, laut Hypothese, die Möglichkeit eines weiteren Zustands mit höherem Ladungstransfercharakter durch intramolekulare Ladungsverschiebung, welche durch Planarisierung (PICT) oder Verdrehung (TICT) der DMA-Gruppe erreicht werden kann. Dieser ICT-Zustand ist ohne eine stabilisierende polare Umgebung nicht zugänglich und wird nicht besetzt. Die statischen Fluoreszenzmessungen zeigen in Toluol die stärkste Fluoreszenz um 550 nm und außerdem konnte in diesem unpolaren Lösungsmittel auch eine höhere Freisetzungsquantenausbeute ermittelt werden als in Methanol und DMSO. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass sich DMA-NDBF in unpolaren Lösungsmitteln nach Anregung vor allem im ersten angeregten Zustand befindet. Dies spiegelt sich auch in den zeitaufgelösten TA Daten wider. Hier konnten ESA und SE Signale bestimmt werden, die innerhalb weniger hundert Pikosekunden zerfallen und nicht auf die Beteiligung eines weiteren angeregten Zustands hinweisen. Da sowohl die Quantenausbeuten für das *Uncaging* als auch für die Fluoreszenz gering sind, können nicht-strahlende Rekombinationsprozesse aus diesem Zustand als Hauptprozesse in einer unpolaren Umgebung identifiziert werden.

Mit steigender Polarität des Lösungsmittels kommt es im vorgestellten Modell zu einer Stabilisierung und somit zu einer energetischen Absenkung der

Zustände mit höherem Ladungstransfercharakter. Diese Stabilisierung spiegelt sich in den TA Daten wider. Hier wurde das Aufkommen einer neuen PA und SE zunächst als Verschiebung der SE und ESA₂ Banden interpretiert. Jedoch könnten diese Signale aus der Besetzung des stabilisierten ICT-Zustandes resultieren. Aus dem durch die polare Umgebung stabilisierten ICT-Zustand kommt es zu einer rotverschobenen Fluoreszenz um 610 nm, deren schneller Zerfall die geringe Fluoreszenzintensität in den statischen Photolumineszenzspektren bedingt. Auch lässt sich die geringe Freisetzung der Abgangsgruppe in polaren Lösungsmitteln anhand dieses Modells erklären. Ein Übergang aus dem angeregten Zustand in den stabilisierten ICT-Zustand in polaren Lösungsmitteln läuft effizient ab, da die SE Signale hier schneller zerfallen und mit dem Zerfall neue Signale aufkommen.

Mit diesem Modell lassen sich die bis jetzt experimentell erhobenen Daten zusammenfassen und erklären. Für ein besseres Verständnis sollten jedoch weitere theoretische Betrachtungen herangezogen werden, welche zur Identifizierung der angeregten Zustände beitragen und somit womöglich das Vorhandensein von PICT- oder TICT-Zuständen verifizieren. Auch könnten zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen (Kerr-Shutter) zur Identifizierung angeregter Zustände beitragen.

Rivera-Fuentes *et al.* konnten zeigen, dass der Austausch der DEA-Gruppe an Diethylaminocumarin (DEACM) zu einer Az-Gruppe, also Azetidinylcumarin (Az-CM), zu höheren Abspaltungsausbeuten in wässriger Umgebung führt.^[182] Die Az-Gruppe verringert demnach konkurrierende photoinduzierte Zerfallskanäle und begünstigt die Freisetzung der Abgangsgruppe.^[176] Es wird zum einen angenommen, dass die Az-Gruppe die Bewegung der Donorgruppe einschränkt und somit die Wahrscheinlichkeit eines ICT vermindert wird.^[183,184] Zum anderen konnte gezeigt werden, dass die Bildung von H-Brücken durch die Substitution beeinflusst wird.^[182] Aus diesem Grund wurden anschließend die photophysikalischen Eigenschaften von Az-NDBF untersucht.

8.2.2 Az-NDBF-OH

8.2.2.1 Freisetzungseffizienz in Abhängigkeit der Umgebung

Die um eine Aziditin-Gruppe modifizierte neue photolabile Schutzgruppe wurde zunächst auf ihre statischen optischen Eigenschaften untersucht. Die Schutzgruppe besitzt in Toluol ein Absorptionsmaximum um 410 nm. Eine Belichtung des Moleküls mit einer LED der Wellenlänge 420 nm führt in Toluol zu einem photoinduzierten Prozess, welcher mittels Absorptionsspektroskopie über eine Verschiebung der Absorptionsbande verfolgt werden kann (Abbildung 102).

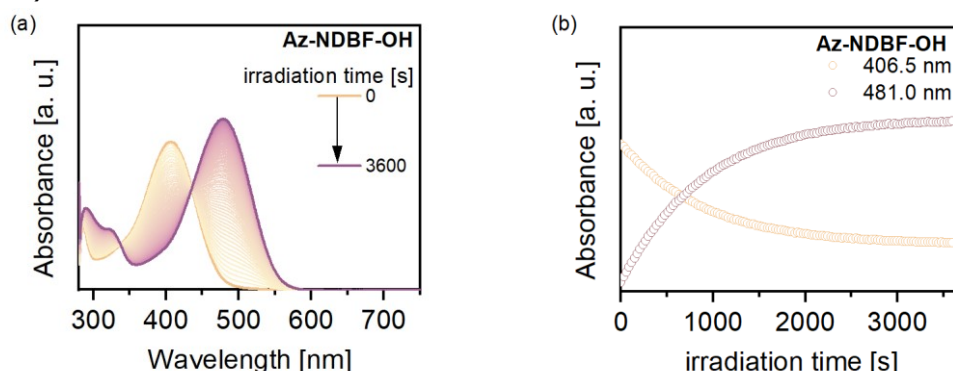


Abbildung 102 (a) Absorptionsänderung von Az-NDBF-OH in Toluol im Laufe eines Belichtungsexperiments ($\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$, $3,7 \text{ mW}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h). (b) Intensität der Absorptionsmaxima ($\lambda = 406,5 \text{ nm}$ und $481,0 \text{ nm}$) in Abhängigkeit der Belichtungsdauer.

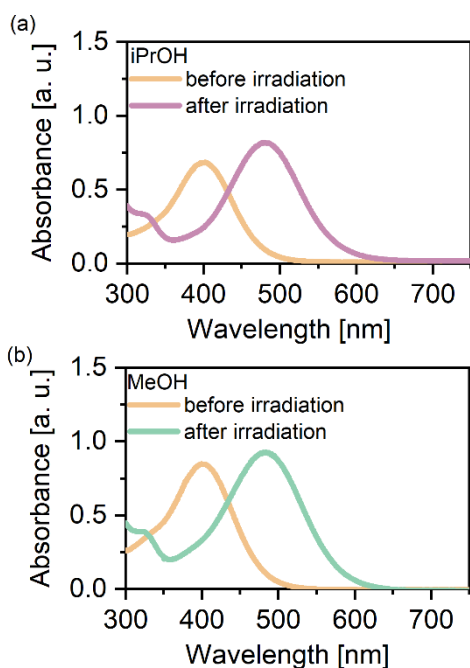


Abbildung 103 Absorptionsspektren vor und nach Belichtung von Az-NDBF in (a) Isopropanol und (b) Methanol bei 420 nm ($\sim 3,7 \text{ mW}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Das Maximum der Absorption schiebt bathochrom von $\sim 410 \text{ nm}$ zu $\sim 480 \text{ nm}$, dabei steigt die Absorptionsintensität leicht an. Des Weiteren kann auch eine Veränderung der Absorption im UV-Bereich festgestellt werden. Zum einen steigt hier ebenfalls die Absorption der Probe und zum anderen wird eine zusätzliche Bande mit einem Maximum um 310 nm erkennbar. Die Abnahme der Bande um 410 nm bei gleichzeitiger Bildung einer neuen Bande um 480 nm entspricht einer Photolyse des Az-NDBF-OH hin zum Nitrosoprodukt. Die Freisetzungsausbeute liegt in Toluol bei $\sim 1,3 \%$. Dies entspricht in etwa der Quantenausbeute von DMA-NDBF in Toluol. Auch in Isopropanol und Methanol konnte die Photolyse von Az-NDBF festgestellt werden (Abbildung 103).

In Isopropanol liegt die Quantenausbeute bei $\sim 1,2\%$ und in Methanol bei $\sim 0,5\%$. Die ermittelten Freisetzungsausbeuten unterscheiden sich kaum zum zuvor untersuchten DMA-NDBF.

8.2.2.2 Emission in Abhängigkeit des Lösungsmittels

Um zu überprüfen, inwieweit sich die Emissionseigenschaften des Az-NDBF mit der Polarität des Lösungsmittels verändert, wurden statische Fluoreszenzspektren aufgenommen. Nach Anregung bei 400 nm konnte in Toluol eine Emissionsbande mit einem Maximum bei 560 nm gemessen werden. Durch Erhöhung der Polarität konnte erneut eine Verringerung der Emissionsintensität sowie eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen beobachtet werden. Das Fluoreszenzmaximum in Methanol liegt bei ~ 610 nm.

Diese Ergebnisse entsprechen ebenfalls den Resultaten aus den Untersuchungen der DMA-NDBF Schutzgruppe, was auf ähnliche Energien und Zerfallskanäle des angeregten Zustands hinweist. Die überlagerten statischen Spektren der beiden neuen photolabilen Schutzgruppen sind in Abbildung 104 gezeigt. Der Graph zeigt die Spektren im unpolaren Lösungsmittel Toluol, da hier für beide Verbindungen die stärkste Fluoreszenz detektiert werden konnte. Trotz der Ähnlichkeit der statischen Spektren, unterscheiden sich die ermittelten Fluoreszenzquantenausbeuten von Az-NDBF und DMA-NDBF. In Toluol konnte für Az-NDBF eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\sim 2,3\%$ ermittelt werden, dieser Wert ist doppelt so hoch wie noch für DMA-NDBF. Jedoch konnten, aufgrund der geringen Emissionsintensität, in den polaren Lösungsmitteln Isopropanol und Methanol keine Quantenausbeuten über Messungen mittels Ulbricht Kugel bestimmt werden. Die Absorptions- und Emissionsspektren in polarer Umgebung sind in Abbildung 105 gezeigt. Es ist erkennbar, dass das Maximum der Absorptionsbande mit steigender Polarität kaum eine spektrale Verschiebung erfährt. Die Emissionsbande von Az-NDBF

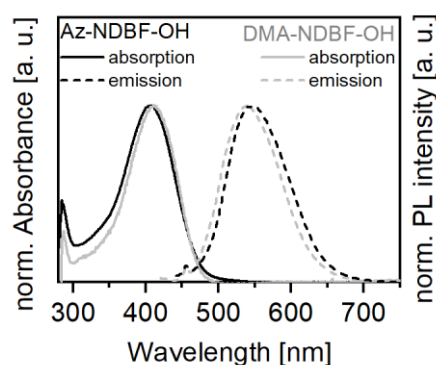


Abbildung 104 Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von DMA-NDBF (grau) und Az-NDBF (schwarz) in Toluol.

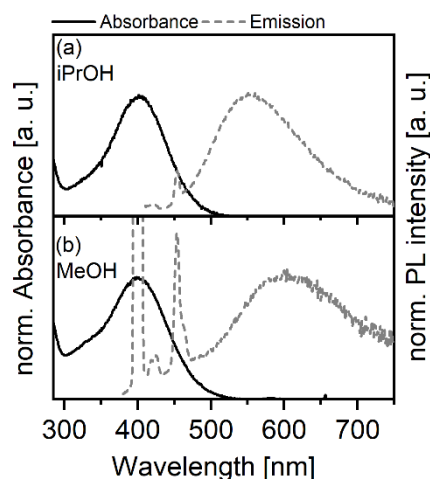


Abbildung 105 Absorptions- und Emissionsspektren von Az-NDBF in (a) Isopropanol und (b) Methanol. Die Fluoreszenz wurde nach Anregung bei 400 nm aufgenommen.

nach Anregung bei 400 nm zeigt jedoch, wie auch schon bei DMA-NDBF, eine Verbreiterung. Diese scheint von der Polarität des Lösungsmittels abhängig zu sein. Auch das Maximum der Fluoreszenzbande schiebt von ~ 550 nm in Toluol auf ~ 610 nm in Methanol. Es besteht demnach die Möglichkeit, dass es sich um eine Überlagerung von zwei Banden handelt. Diese Banden könnten durch die strahlende Relaxation aus angeregtem Zustand mit Ladungstransfercharakter und einem ICT-Zustand zustande kommen. Diese Beobachtungen weichen kaum von den Ergebnissen der DMA-NDBF Schutzgruppe ab.

8.2.2.3 Untersuchung von ultraschnellen Prozessen

Die bisherigen Untersuchungen lassen darauf schließen, dass auch die Verbindung Az-NDBF von der Polarität der Umgebung abhängige Zerfallskanäle der angeregten Zustände besitzt. Die statischen Studien zeigten bisher keinen signifikanten Unterschied zwischen DMA-NDBF und Az-NDBF. Nach Anregung bei 387,5 nm konnten folgende TA Daten von Az-NDBF in den Lösungsmitteln Toluol, Isopropanol und Methanol erhalten werden (Abbildung 106). Die Daten zeigen ebenfalls eine hohe Ähnlichkeit zu den zeitaufgelösten Messungen des DMA-NDBF.

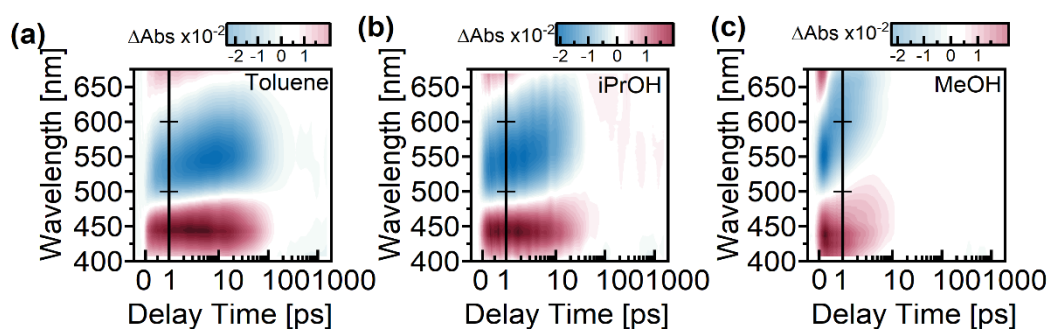


Abbildung 106 Transiente Daten von Az-NDBF in (a) Toluol, (b) Isopropanol und (c) Methanol nach Anregung bei 387,5 nm (20,4 nJ/Puls).

Zu Beginn der Messungen sind ESA-Signale (~ 450 nm und >650 nm) und eine SE Bande (~ 550 nm) zu erkennen. Diese zerfallen mit steigender Polarität des Lösungsmittels schneller. In Toluol sind die Signale nach wenigen hundert Pikosekunden zerfallen, in Methanol bereits nach etwa zehn Pikosekunden. Dies stimmt mit den Daten von DMA-NDBF überein. Auch die Verschiebung der positiven Absorptionsänderung bei ~ 450 nm sowie des SE Signals hin zu höheren Wellenlängen stimmt nahezu mit den Beobachtungen der DMA-NDBF Schutzgruppe überein. Dies wird auch in den Spektren bei festen Verzögerungszeiten deutlich (Appendix 13). Wie zuvor angenommen, könnte es sich auch in diesem Fall um eine Überlagerung von Signalen handeln, welche die Entstehung eines kurzlebigen angeregten Zustands beschreiben (Appendix 14). Die Modifizierung der DMA-Gruppe hin zu einer Az-Gruppe scheint die elektronischen Eigenschaften kaum zu beeinflussen.

8.2.3 TPiF von DMA- und Az-NDBF

Die bisherigen spektroskopischen Studien zu DMA- und Az-NDBF zeigten eine enorme Ähnlichkeit der Verbindungen in ihren optischen Eigenschaften. Vorangegangene Studien zu DMA-NDBF haben gezeigt, dass die Verbindung in wässriger Umgebung die Fähigkeit der Zwei-Photonen-Absorption besitzt und nach Anregung im Bereich zwischen 720 – 980 nm die Abgangsgruppe (z. B. DNA) freisetzt.^[176] Um die Zwei-Photonen Absorption indirekt zu untersuchen wurden TPiF Experimente durchgeführt. Da sowohl für DMA-NDBF als auch Az-NDBF in Toluol die intensivste Fluoreszenz nach Ein-Photonen-Anregung gemessen werden konnte, wurden die Emissionsexperimente in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Hierfür wurde die jeweilige Verbindung in Toluol gelöst und in einem spektralen Bereich zwischen 760 nm und 830 nm mit hoher Pulsintensität (400 mW) angeregt. Die Daten für DMA-NDBF in Toluol sind in Abbildung 107 gezeigt.

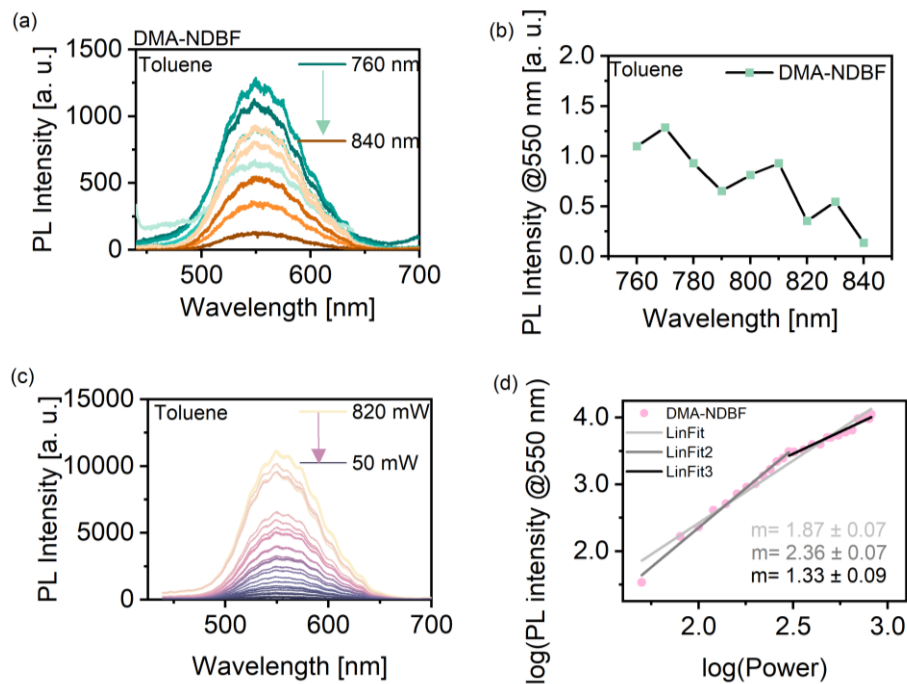


Abbildung 107 (a) Zwei-Photonen induzierte Fluoreszenz von DMA-NDBF in Toluol bei einer Anregungsintensität von 400 mW in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge (760 nm – 830 nm). (b) Auftragung der maximalen Zwei-Photonen induzierten Fluoreszenzintensität gegen die Anregungswellenlänge. (c) Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit von der Intensität der Anregung (50 mW – 830 mW) bei 770 nm. (d) Logarithmische Auftragung der Fluoreszenzintensität im Maximum (550 nm) gegen die Anregungsintensität bei 770 nm. Die lineare Anpassung (schwarz, grau, hellgrau) der Datenpunkte (rosa) zeigte den annähernd quadratischen Zusammenhang für die Fluoreszenz nach Anregung mit Intensitäten <400 mW (hellgrau).

Es konnte eine Fluoreszenz mit einem Maximum um 550 nm beobachtet werden. Die intensivste Emission wurde bei einer Anregung bei 770 nm ermittelt. Mit steigender Anregungswellenlänge nimmt die detektierte Emission ab,

wobei aber bei einer Anregung bei 810 nm ein lokales Maximum zu erkennen ist. Ob es sich bei der experimentell gemessenen Photolumineszenz tatsächlich um einen durch Zwei-Photonen-Absorption hervorgerufenen Prozess handelt, wird mittels anregungsintensitätsabhängiger Messungen überprüft. Es wurden Emissionsspektren bei unterschiedlicher Anregungsintensität (50 mW – 820 mW) gemessen und die Emission im Maximum gegen die Anregungsstärke logarithmisch aufgetragen. Eine lineare Anpassung der Datenpunkte zeigt eine beinahe quadratische Abhängigkeit, wobei dies besonders für den Bereich kleinerer Anregungsenergien (<400 mW) gilt. Dies zeigt, dass es sich bei DMA-NDBF um einen Zwei-Photonen Absorber handelt.

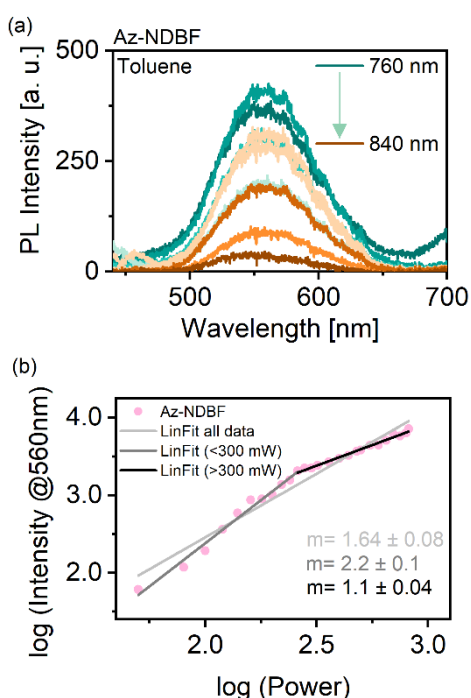


Abbildung 108 (a) Zwei-Photonen induzierte Fluoreszenz von Az-NDBF in Toluol in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. (b) Logarithmische Auftragung der Intensität im Fluoreszenzmaximum gegen die Anregungsenergie bei 770 nm.

Der Prozess der Zwei-Photonen-Absorption konnte, durch die Wiederholung der durchgeführten Experimente, für die neue photolabile Schutzgruppe Az-NDBF ebenfalls nachgewiesen werden. In Abbildung 108 sind sowohl die Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge als auch die logarithmische Auftragung der Fluoreszenzmaxima gegen die Anregungsenergie gezeigt. Die Maxima der detektierten Emissionsbanden liegen um 560 nm. Die stärkste Emission wurde nach Anregung bei 770 nm erhalten, die niedrigste bei 840 nm. Ein quadratischer Zusammenhang zwischen der logarithmierten Fluoreszenzintensität und der Anregungsenergie konnte für Energien <300 mW nachgewiesen werden. Ein Vergleich der Fluoreszenzspektren in Toluol ist in Abbildung 109 dargestellt. Die Fluoreszenzbanden der beiden Verbindungen zeigen eine hohe spektrale Ähnlichkeit. Bei Az-

NDBF ist lediglich eine leichte bathochrome Verschiebung der Bande und damit auch des Maximums zu beobachten. Diese Verschiebung ist auch in den Spektren nach Ein-Photonen Anregung zu erkennen. Der Vergleich der Fluoreszenzspektren nach Ein- und Zwei-Photonen Anregung zeigt keinen signifikanten Unterschied der spektralen Eigenschaften (vgl. Abbildung 109). Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass beide Verbindungen in unpolarer Umgebung in der Lage sind, zwei Photonen simultan zu absorbieren.

In der vorangegangenen Studie zu DMA-NDBF von Becker *et al.* konnte auch in Wasser, also in polarer Umgebung, eine Anregung über Zwei-Photonen-Absorption erreicht werden.^[176] Daher wurden die TPIF Experimente für DMA- und Az-NDBF auch in DMSO durchgeführt (Abbildung 110). Interessant ist hierbei, dass für beide Verbindungen eine Fluoreszenz detektiert werden konnte, obwohl nach Ein-Photonen-Anregung kaum Emission gemessen werden konnte. Im Vergleich zur Fluoreszenzintensität in Toluol handelt es sich zwar um eine deutlich schwächere Emission, jedoch konnten relativ rauscharme Spektren erhalten werden. DMA- und Az-NDBF zeigen eine spektral identische Emission mit einem Maximum um 540 nm. Der Intensitätsunterschied zwischen polarem und unpolarem Lösungsmittel wird in Abbildung 111 deutlich. Diese Ergebnisse sprechen für eine längere Lebenszeit des angeregten Zustands mit Ladungstransfercharakter in polaren Lösungsmitteln nach einer Zwei-Photonen-Anregung. Die gesteigerte Lebenszeit dieses Zustandes kann sowohl zur Erklärung der Emission um 550 nm als auch der gesteigerten Freisetzung der Abgangsgruppe in den DNA-Experimenten nach Zwei-Photonen-Anregung herangezogen werden.

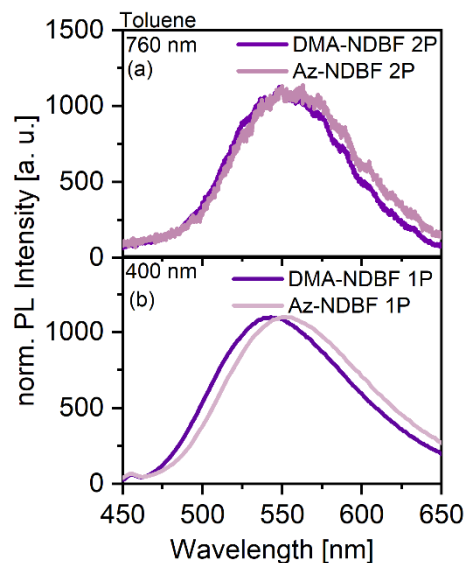


Abbildung 109 Normierte Fluoreszenzspektren von DMA- und Az-NDBF in Toluol nach Anregung bei 760 nm (400 mW).

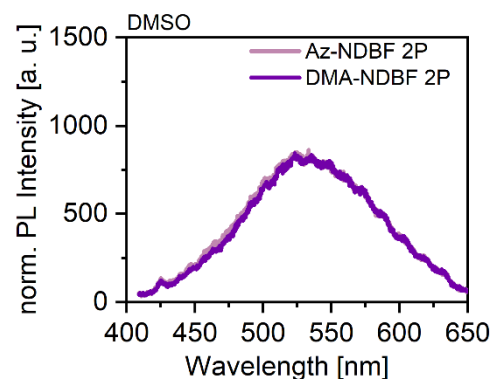


Abbildung 110 Normierte Fluoreszenzspektren von DMA- und Az-NDBF in DMSO nach Anregung bei 760 nm (600 mW).

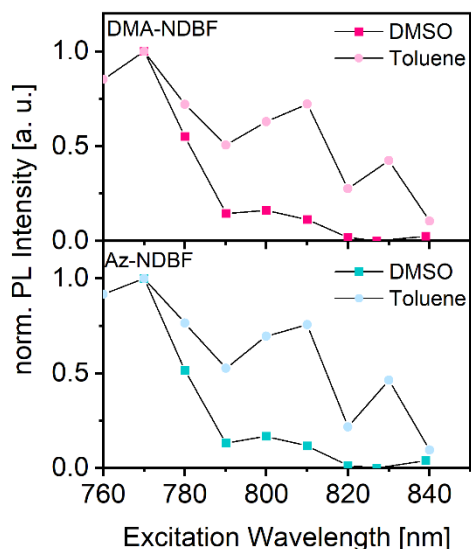


Abbildung 111 Fluoreszenzintensität im jeweiligen Maximum von DMA- (pink) und Az-NDBF (blau) in Toluol (Punkte) und DMSO (Quadrate) in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge.

Die Ergebnisse der TPIF Experimente zeigen, dass sowohl DMA-NDBF als auch Az-NDBF Zwei-Photonen-Absorber sind und sich dahingehend kaum unterscheiden. Weiter besteht die Annahme, dass eine Zwei-Photonen-Anregung in beiden Verbindungen dazu führt, dass ICT-Zustände weniger effizient besetzt werden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass sich die beiden neuen Verbindungen in ihren optischen Eigenschaften sowie der Freisetzungseffizienz nach Ein-Photonen Anregung in den untersuchten Lösungsmitteln kaum unterscheiden. Beide Moleküle zeigen geringe Fluoreszenz- und Freisetzungsquantenausbeuten, wobei in un-

polarer Umgebung (Toluol) die höchsten Werte gemessen werden konnten. In der Studie von Rivera-Fuentes *et al.* konnten für Diethylamino (DEA)- und Az-substituierte Cumarinverbindungen signifikante Unterschiede in der Fluoreszenz- und Freisetzungsquantenausbeute beobachtet werden.^[182] Die erwähnte Studie bezieht sich hierbei aber ausschließlich auf Ergebnisse in wässriger Umgebung. Die neuen NDBF Verbindungen konnten jedoch nicht in Wasser gelöst werden und wurden daraufhin nur in den polaren Lösungsmitteln iPrOH, EtOH und DMSO untersucht. Da Rivera-Fuentes *et al.* die unterschiedlichen photo-physikalischen Eigenschaften der Cumarine vor allem mit der Bildung von H-Brücken begründen,^[182] könnte die fehlende wässrige Umgebung ein Grund für die abweichenden Ergebnisse sein. Weiter konnten in der besagten Publikation keine ICT Zustände in TA Messungen charakterisiert werden, jedoch wurde in den hier gezeigten TA-Daten ein weiterer Zustand identifiziert. Außerdem könnten auch die strukturellen Unterschiede zwischen den Molekülen zur Erklärung der Diskrepanz zwischen den Daten beitragen. In den untersuchten NDBF Molekülen wurde ein starkes *push-pull* System eingeführt, was zu einer geringeren Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO führt.^[185,186] Außerdem wird ein intramolekularer Ladungstransfer durch die Substituenten unterstützt.^[186] Ein solches *push-pull* System wurde in den Cumarin-Verbindungen nicht generiert. Ein letzter Unterschied zwischen den beiden Studien liegt in den Dipolmomenten der untersuchten Moleküle. Im Fall der Cumarin-Verbindungen konnte ein Unterschied der Dipolmomente von Az- und DEA-Cumarin festgestellt werden

(Az: 9,5 D und DEA: 11,8 D), welcher auch in der Verschiebung der Absorptionsbanden in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität ersichtlich wurde.^[182] Ein solcher Unterschied wurde für Az- und DMA-NDBF nicht beobachtet. Letztendlich konnte der Austausch der DMA-Gruppe durch eine Az-Gruppe im Fall der NDBF Schutzgruppe in den untersuchten Lösungsmitteln keine signifikante Verbesserung der photophysikalischen Eigenschaften hervorrufen.

Für beide Verbindungen konnte die Zwei-Photonen Absorption über TPIF Messungen bestätigt werden. Ob eine Freisetzung der geschützten Moleküle nach einer Zwei-Photonen Aktivierung stattfindet oder ob der populierte Zustand lediglich über eine Kombination aus strahlenden und nicht-strahlenden Relaxationsprozesse zurück in den Grundzustand gelangt, konnte anhand der erhobenen Daten nicht ermittelt werden. In zukünftigen Studien kann der Zwei-Photonen Einfangquerschnitt beider Verbindungen anhand von z-Scan Experimenten bestimmt werden. Diese geben Auskunft über die relative Absorptionsstärke.

Fazit

Im Rahmen dieser Thesis wurden verschiedene photosensitive Systeme anhand statischer und zeitaufgelöster optischer Spektroskopiemethoden charakterisiert. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag in der Entwicklung und Untersuchung neuer Quantenpunkt-basierter Hybridsysteme. Es konnten ZnSe, ZnSe/ZnS, CdSe, CdSe/ZnS, CdS und CdS/ZnS Halbleiter-Quantenpunkte synthetisiert und charakterisiert werden. Hierbei wurde die Stabilisierung der Quantenpunkte durch das Aufwachsen einer Halbleiterschale anhand von Belichtungsexperimenten gezeigt. Weiter konnten durch die Synthese von Kern/Schale Partikeln oberflächenassoziierte Fallenzustände verringert und höhere Fluoreszenzquantenausbeuten erhalten werden. Es war möglich die optischen Eigenschaften der Quantenpunkte über Optimierung der Syntheseschritte zu variieren und so auf geplante Projekte anzupassen.

Im Projekt „Quantenpunkte als Zwei-Photonen Antenne“ konnten die hohen Zwei-Photonen Einfangquerschnitte von Halbleiter-Quantenpunkten ausgenutzt werden um in Kombination mit einer photolabilen Schutzgruppe, die Freisetzung eines geschützten Moleküls im NIR-Bereich zu realisieren. Es konnten die Bedingungen einer effizienten Energieübertragung von Quantenpunkt auf die gekoppelte photolabile Schutzgruppe erfüllt werden. Zunächst wurden ZnSe/ZnS Quantenpunkte mit einer Emission um 420 nm synthetisiert, um den Überlapp der Quantenpunktemission mit der Absorption der Schutzgruppe zu gewährleisten. Diese Materialzusammensetzung wurde aufgrund geringerer Toxizität gegenüber biologischer Proben gewählt. Die Partikel zeigten eine hohe Photostabilität und es konnte anhand von zeitaufgelösten transienten Absorptionsexperimenten mit einer Anregungswellenlänge bei 775 nm eine Zwei-Photonen Absorption der Partikel nachgewiesen werden. In den durchgeführten Experimenten wurden jedoch relativ starke Emissionsbeiträge aus Fallenzuständen und eine vergleichsweise geringe Stabilität in Toluol beobachtet. Die Synthese von CdS/ZnS Quantenpunkten lieferte stabile Partikel mit geringer *trap state* Emission und einer schmalen und intensiven Emissionsbande um 420 nm. Diese Partikel wurden in einem Modellhybridsystem als Energiedonoren eingesetzt. Als Energieakzeptor wurde der Farbstoff Cumarin343 gewählt. Dessen Absorption liegt im Bereich der Quantenpunktemission und das Cumarinderivat besitzt eine COOH-Gruppe, welche die Kopplung an die Quantenpunktoberfläche gewährleistet. In statischen Absorptions- und Emissionsmessungen, TCSPC sowie in *fs*-zeitaufgelösten TA Experimenten konnte ein ultraschneller und effizienter Energietransfer nach Ein-Photonen Anregung der Quantenpunkte beobachtet werden. Über TPIF Messungen konnte die Zwei-Photonen Absorption

der Quantenpunkte indirekt detektiert werden. Das Hybridsystem aus CdS/ZnS und Cumarin343 zeigte eine Löschung der Quantenpunktemission bei gleichzeitiger Erhöhung der Cumarin343-Emissionsintensität. Ein Energietransfer nach Zwei-Photonen Anregung der Quantenpunkte konnte somit ermittelt werden. Schließlich wurde ein Hybridsystem aus CdS/ZnS und der neuen photolabilen Schutzgruppe Az-NDBF (Synthese im AK Heckel, Goethe Universität, Frankfurt a. M.) untersucht. Auch in diesem System wurde ein Energietransfer von Quantenpunkt auf die Schutzgruppe nach Ein- und Zwei-Photonen Anregung beobachtet. Anhand von TA Experimenten wurde eine Zeitkonstante von <100 ps für den EET nach Ein-Photonen Anregung ermittelt. Es konnte anhand der vorgestellten Resultate gezeigt werden, dass sich Quantenpunkte, aufgrund der guten Anpassung ihrer optischen Eigenschaften generell sehr gut als Antennen für organische Verbindungen eignen. Eine effiziente Energieübertragung auf oberflächengekoppelte Moleküle sowohl nach Ein- als auch nach Zwei-Photonen Anregung konnte demonstriert werden.

Des Weiteren wurde ein Hybridsystem aus CdSe/ZnS Quantenpunkten und einer Dyade, bestehend aus einem DTE Photoschalter und einem BODIPY Derivat, entworfen und charakterisiert. Die Dyade wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten untersucht, wobei ein ultraschneller EET von BODIPY auf den geschlossenen DTE Schalter beobachtet werden konnte. Dieser EET führte zur Löschung der BODIPY-Emission. Sobald der Photoschalter im offenen Zustand vorliegt, findet aufgrund des fehlenden spektralen Überlapps kein EET statt und es wird die BODIPY-Emission detektiert. Die Erweiterung der Dyade um die Quantenpunkt Komponente zeigte nach Anregung des Quantenpunkts dessen Fluoreszenzlöschung. Da die Emissionsbande der Quantenpunkte im Absorptionsbereich des BODIPY Farbstoffes liegt, konnte über statische und zeit aufgelöste Experimente ein ultraschneller EET von CdS/ZnS auf den Farbstoff ermittelt werden. Dies führte zu der Erweiterung des Anregungsspektrums des BODIPY Farbstoffs. Außerdem konnte die Schaltbarkeit zwischen offenem und geschlossenem DTE Konformer genau wie das Ein- und Ausschalten der BODIPY Fluoreszenz erhalten bleiben. Es wurde demnach ein System entwickelt in welchem ein doppelter EET beobachtet werden kann. Die Kopplung der Dyade an die Quantenpunktoberfläche lieferte eine Verbindung mit dem breiten Anregungsspektrum des Quantenpunkts und der schaltbaren Fluoreszenz der Dyade.

Im nächsten Projekt wurde ein Hybridsystem aus einem Chromophor und einem Quantenpunkt ohne passivierende Schale gebildet. Auf die Oberfläche von CdSe Quantenpunkten (Synthese im AK Basché, Johannes Gutenberg Universität, Mainz) wurden PDI Derivate über zwei Ankergruppen gekoppelt. Dieses Hybridsystem zeigte Akzeptorkonzentration-abhängige Fluoreszenzsignale. In den statischen Messungen der Hybridsysteme mit geringem PDI-Anteil

wurde mit steigender PDI Konzentration eine Reduktion der Quantenpunktemission bei gleichzeitiger Erhöhung der PDI-Emission beobachtet. Die durch TA Experimenten erhaltenen Daten zeigten einen ultraschnellen EET. Für hohe PDI Konzentrationen wurde ein weiterer Prozess, der zum schnelleren Abbau der Quantenpunktsignale beiträgt, identifiziert. Es findet nach unserer Analyse ein EET von höher angeregten Elektronen auf das PDI statt. Neben der Charakterisierung des EET ausgehend vom niedrigsten angeregten Quantenpunktniveau und des EET aus höheren Zuständen konnte ein weiterer Prozess innerhalb des Hybridsystems mit hoher PDI Konzentration beobachtet werden. Statische und zeitaufgelöste Messungen zeigen, dass auf den EET von Quantenpunkt auf PDI ein ET aus dem Valenzband des Quantenpunkts in das HOMO des PDI* folgt. Dieser ET bedingt die Reduktion der PDI Fluoreszenz bei hohen PDI Konzentrationen durch die Entstehung eines PDI Anions. In vorangegangene Arbeiten zu Hybridsystemen aus CdSe/CdS/ZnS und PDI wurde kein ET beobachtet. In dem beschriebenen Projekt konnte durch Vergleich der beiden Hybridsysteme der Einfluss einer passivierenden Schale auf die elektronischen Eigenschaften von CdSe Quantenpunkten gezeigt werden.

Im letzten Teil dieser Thesis wurde die spektroskopische Charakterisierung einer NVOC und zweier auf einer NDBF Struktur basierender Schutzgruppen beschrieben. NVOC wurde im Rahmen der Forschungsarbeit von R. Krishnathas (AK Schwalbe, Goethe Universität, Frankfurt a. M.) als Schutzgruppe für Riboswitch Liganden eingesetzt. Es konnten anhand statischer Absorptionmessungen eine Freisetzungsausbeute für NVOC-Adenin von 1,1 % ermittelt werden. Im Rahmen der Forschungsarbeit von Y. Becker (AK Heckel, Goethe Universität, Frankfurt a. M.) wurden neue photolabile Schutzgruppen mit einer NDBF Grundstruktur synthetisiert und untersucht. Hierbei handelte es sich zum einen um DMA-NDBF und zum anderen um Az-NDBF. Der Absorptionsbereich der NDBF Schutzgruppen erfuhr über das Einführen eines *push-pull* Systems eine bathochrome Verschiebung und macht eine Freisetzung im sichtbaren Spektralbereich möglich. Die spektroskopische Charakterisierung ergab eine Abhängigkeit der Freisetzung- und Fluoreszenzausbeute von der Polarität des Lösungsmittels. Es konnten für beide Moleküle in unpolare Umgebung (Toluol) Fluoreszenz- und *Uncaging*-Quantenausbeuten um 1 % ermittelt werden. In polarer Umgebung reduzierten sich die Quantenausbeuten deutlich. Es wurde ein Modell zur Beschreibung der Relaxationsprozesse vorgestellt und anhand der erhobenen Daten diskutiert. Hierbei spielt die Stabilisierung von ICT Zuständen durch das Lösungsmittel die zentrale Rolle. Das *Uncaging* steht nach eingeführtem Modell in Konkurrenz zur Besetzung des ICT Zustandes und der schnellen Relaxation aus diesem. Für die neuen Schutzgruppen konnte

weiter indirekt eine Zwei-Photonen Absorption über TPiF Experimente beobachtet werden, damit gelten sie als attraktive Verbindungen für die Durchführung von Uncaging Experimenten innerhalb des photo-therapeutischen Fensters.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Qi, X. Gao, *Expert Opinion on Drug Delivery* **2008**, *5*, 263–267.
- [2] J. Pardo, Z. Peng, R. M. Leblanc, *Molecules* **2018**, *23*, 1–20.
- [3] C. Zhao, X. Song, Y. Liu, Y. Fu, L. Ye, N. Wang, F. Wang, L. Li, M. Mohammadniaei, M. Zhang, Q. Zhang, J. Liu, *Journal of Nanobiotechnology* **2020**, *18*, 1–32.
- [4] C. E. Probst, P. Zrazhevskiy, V. Bagalkot, X. Gao, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2013**, *65*, 703–718.
- [5] F. P. García de Arquer, D. v. Talapin, V. I. Klimov, Y. Arakawa, M. Bayer, E. H. Sargent, *Science* **2021**, *373*, 1–14.
- [6] W. W. Chow, F. Jahnke, *Progress in Quantum Electronics* **2013**, *37*, 109–184.
- [7] T. Lee, B. J. Kim, H. Lee, D. Hahm, W. K. Bae, J. Lim, J. Kwak, *Advanced Materials* **2022**, *34*, 1–9.
- [8] H. Jung, N. Ahn, V. I. Klimov, *Nature Photonics* **2021**, *15*, 643–655.
- [9] T. Frecker, D. Bailey, X. Arzeta-Ferrer, J. McBride, S. J. Rosenthal, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **2016**, *5*, R3019–R3031.
- [10] L. Hu, A. Mandelis, *Journal of Applied Physics* **2021**, *129*, 1–29.
- [11] H. Song, Y. Lin, Z. Zhang, H. Rao, W. Wang, Y. Fang, Z. Pan, X. Zhong, *Journal of American Chemical Society* **2021**, *143*, 4790–4800.
- [12] R. Zhou, J. Xu, P. Luo, L. Hu, X. Pan, J. Xu, Y. Jiang, L. Wang, *Advanced Energy Materials* **2021**, *11*, 1–33.
- [13] R. S. Selinsky, Q. Ding, M. S. Faber, J. C. Wright, S. Jin, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 2963–2985.
- [14] H. Zhu, T. Lian, *Energy and Environmental Science* **2012**, *5*, 9406–9418.
- [15] R. Shashanka, H. Esgin, V. M. Yilmaz, Y. Caglar, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2020**, *5*, 185–191.
- [16] I. Paik, E. Huq, *Seminars in Cell and Developmental Biology* **2019**, *92*, 114–121.
- [17] A. Möglich, X. Yang, R. A. Ayers, K. Moffat, *Annual Review of Plant Biology* **2010**, *61*, 21–47.
- [18] W. Kühlbrandt, *Current Opinion in Structural Biology* **1994**, *4*, 519–528.
- [19] D. Kirilovsky, *Nature Chemical Biology* **2015**, *11*, 242–243.
- [20] M. Werwie, L. Dworak, A. Bottin, L. Mayer, T. Basché, J. Wachtveitl, H. Paulsen, *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics* **2018**, *1859*, 174–181.
- [21] A. A. Pascal, Z. Liu, K. Broess, B. van Oort, H. van Amerongen, C. Wang, P. Horton, B. Robert, W. Chang, A. Ruban, *Nature* **2005**, *436*, 134–137.

- [22] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, A. E. Wetsel, *Physical Review Letters* **1988**, *60*, 535–537.
- [23] V. I. Klimov, *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58*, 635–673.
- [24] D. Bera, L. Qian, T. K. Tseng, P. H. Holloway, *Materials* **2010**, *3*, 2260–2345.
- [25] J. Chang, E. R. Waclawik, *RSC Advances* **2014**, *4*, 23505–23527.
- [26] S. Sewall, R. Cooney, K. Anderson, E. Dias, P. Kambhampati, *Physical Review B* **2006**, *74*, 1–8.
- [27] K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 2765–2782.
- [28] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 560.
- [29] S. L. Sewall, R. R. Cooney, K. E. H. Anderson, E. A. Dias, P. Kambhampati, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2006**, *74*, 1–8.
- [30] V. I. Klimov, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6112–6123.
- [31] A. P. Alivisatos, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 13226–13239.
- [32] C. de Mello Donegá, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 1512–1546.
- [33] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, M. G. Bawendi, *Science* **2000**, *287*, 1011–1014.
- [34] D. I. Chepic, A. L. Efros, A. I. Ekimov, M. G. Ivanov, V. A. Kharchenko, I. A. Kudriavtsev, T. v. Yazeva, *Journal of Luminescence* **1990**, *47*, 113–127.
- [35] V. I. Klimov, D. W. McBranch, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **1997**, *55*, 13173–13179.
- [36] Y. He, S. Hu, T. Han, X. Chen, Y. Yu, T. Li, W. Zhu, G. Ouyang, *ACS Omega* **2019**, *4*, 9198–9203.
- [37] Y. S. Park, W. K. Bae, L. A. Padilha, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, *Nano Letters* **2014**, *14*, 396–402.
- [38] L. Wang, Y. Tian, T. Okuhata, N. Tamai, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 17971–17978.
- [39] X. Guo, Y. Kuang, S. Wang, Z. Li, H. Shen, L. Guo, *Nanoscale* **2018**, *10*, 18696–18705.
- [40] U. Soni, A. Pal, S. Singh, M. Mittal, S. Yadav, R. Elangovan, S. Sapra, T. Delhi, H. Khas, N. Delhi, B. *Engineering*, **2014**, 113–123.
- [41] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, *5*, 154–168.
- [42] O. Chen, H. Wei, A. Maurice, M. Bawendi, P. Reiss, *MRS Bulletin* **2013**, *38*, 696–702.
- [43] A. Watson, X. Wu, M. Bruchez, *BioImaging* **2003**, *34*, 296–303.
- [44] I. v. Martynenko, A. P. Litvin, F. Purcell-Milton, A. v. Baranov, A. v. Fedorov, Y. K. Gun'Ko, *Journal of Materials Chemistry B* **2017**, *5*, 6701–6727.

- [45] M. B. Heindl, N. Kirkwood, T. Lauster, J. A. Lang, M. Retsch, P. Mulvaney, G. Herink, *Light: Science and Applications* **2022**, *11*, 31–33.
- [46] L. L. Chen, L. Zhao, Z. G. Wang, S. L. Liu, D. W. Pang, *Small* **2022**, *18*, 1–17.
- [47] L. Shi, V. de Paoli, N. Rosenzweig, Z. Rosenzweig, *Journal of American Chemical Society* **2006**, *128*, 10378–10379.
- [48] H. Das, B. Pathak, S. Khanam, P. K. Kalita, P. Datta, *MRS Communications* **2022**, *12*, 285–294.
- [49] H. hu, G. Wen, J. Wen, L. B. Huang, M. Zhao, H. Wu, Z. Sun, *Advanced Science* **2021**, *8*, 1–9.
- [50] A. Y. Vorobev, A. E. Moskalensky, *Computational and Structural Biotechnology Journal* **2020**, *18*, 27–34.
- [51] P. Wang, *Asian Journal of Organic Chemistry* **2013**, *2*, 452–464.
- [52] N. Kretschy, A.-K. Holik, V. Somoza, K.-P. Stengele, M. M. Somoza, *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 8675–8679.
- [53] P. Klán, T. Šolomek, C. G. Bochet, A. Blanc, R. Givens, M. Rubina, V. Popik, A. Kostikov, J. Wirz, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 119–191.
- [54] A. Bardhan, A. Deiters, *Current Opinion in Structural Biology* **2019**, *57*, 164–175.
- [55] C. Brieke, F. Rohrbach, A. Gottschalk, G. Mayer, A. Heckel, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 8572–8604.
- [56] P. Klán, T. Šolomek, C. G. Bochet, A. Blanc, R. Givens, M. Rubina, V. Popik, A. Kostikov, J. Wirz, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 119–191.
- [57] M. Klausen, M. Blanchard-Desce, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2021**, *48*, 100423.
- [58] J. Engels, E. J. Schlaeger, *Journal of Medicinal Chemistry* **1977**, *20*, 907–911.
- [59] H. J. Kaplan, B. Forbush III, F. J. Hoffman, *Biochemistry* **1978**, *17*, 1929–1934.
- [60] D. C. F. Monteiro, E. Amoah, C. Rogers, A. R. Pearson, *Acta Crystallographica Section D: Structural Biology* **2021**, *77*, 1218–1232.
- [61] R. Wieboldt, K. R. Gee, L. Niu, D. Ramesh, B. K. Carpenter, G. P. Hess, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1994**, *91*, 8752–8756.
- [62] A. N. Johan, Y. Li, *Pharmaceuticals* **2022**, *15*, 655.
- [63] P. Gaur, O. A. Kucherak, Y. G. Ermakova, V. v. Shvadchak, D. A. Yushchenko, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 12288–12291.
- [64] J. J. Zaitsev-Doyle, A. Puchert, Y. Pfeifer, H. Yan, B. A. Yorke, H. M. Müller-Werkmeister, C. Uetrecht, J. Rehbein, N. Huse, A. R. Pearson, M. Sans, *RSC Advances* **2019**, *9*, 8695–8699.

- [65] R. S. Givens, B. Matuszewski, *Journal of American Chemical Society* **1984**, *106*, 6860–6861.
- [66] R. Schmidt, D. Geissler, V. Hagen, J. Bendig, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 5768–5774.
- [67] L. M. Herzig, I. Elamri, H. Schwalbe, J. Wachtveitl, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 14835–14844.
- [68] J. Kaufmann, P. Müller, E. Andreadou, A. Heckel, *Chemistry - A European Journal* **2022**, *28*, 1–7.
- [69] D. Kand, P. Liu, M. X. Navarro, L. J. Fischer, L. Rousso-Noori, D. Friedmann-Morvinski, A. H. Winter, E. W. Miller, R. Weinstain, *Journal of American Chemical Society* **2020**, *142*, 4970–4974.
- [70] J. A. Peterson, C. Wijesooriya, E. J. Gehrman, K. M. Mahoney, P. P. Goswami, T. R. Albright, A. Syed, A. S. Dutton, E. A. Smith, A. H. Winter, *Journal of American Chemical Society* **2018**, *140*, 7343–7346.
- [71] T. Slanina, P. Shrestha, E. Palao, D. Kand, J. A. Peterson, A. S. Dutton, N. Rubinstein, R. Weinstain, A. H. Winter, P. Klán, *Journal of American Chemical Society* **2017**, *139*, 15168–15175.
- [72] F. Schäfer, K. B. Joshi, M. A. H. Fichte, T. Mack, J. Wachtveitl, A. Heckel, *Organic Letters* **2011**, *13*, 1450–1453.
- [73] M. Klausen, V. Dubois, G. Clermont, C. Tonnelé, F. Castet, M. Blanchard-Desce, *Chemical Science* **2019**, *10*, 4209–4219.
- [74] M. Heilemann, P. Dedecker, J. Hofkens, M. Sauer, *Laser and Photonics Reviews* **2009**, *3*, 180–202.
- [75] M. J. Fuchter, *Journal of Medicinal Chemistry* **2020**, *63*, 11436–11447.
- [76] F. Zapata, M. Á. Fernández-González, D. Rivero, Á. Álvarez, M. Marazzi, L. M. Frutos, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *10*, 312–323.
- [77] T. Kim, L. Zhu, R. O. Al-Kaysi, C. J. Bardeen, *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **2014**, *15*, 400–414.
- [78] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [79] H. Tian, B. Qin, R. Yao, X. Zhao, S. Yang, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 2104–2107.
- [80] S. Kawata, Y. Kawata, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1777–1788.
- [81] A. Gonzalez, E. S. Kengmana, M. v. Fonseca, G. G. D. Han, *Materials Today Advances* **2020**, *6*, 100058.
- [82] M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Science* **2001**, *291*, 1769–1772.
- [83] M. Boggio-Pasqua, M. Ravaglia, M. J. Bearpark, M. Garavelli, M. A. Robb, *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 11139–11152.
- [84] J. Jankowska, M. Martyka, M. Michalski, *Journal of Chemical Physics* **2021**, *154*, 1–11.

- [85] S. Nakamura, M. Irie, *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 6136–6138.
- [86] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 8305–8309.
- [87] K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63*, 1311–1315.
- [88] M. Takeshita, M. Yamada, N. Kato, M. Irie, *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2* **2000**, *1*, 619–622.
- [89] D. L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836–850.
- [90] S. Bai, P. Zhang, P. Antoniou, S. S. Skourtis, D. N. Beratan, *Faraday Discussions* **2019**, *216*, 301–318.
- [91] S. S. Skourtis, C. Liu, P. Antoniou, A. M. Virshup, D. N. Beratan, *PNAS* **2016**, *113*, 8115–8120.
- [92] O. v. Mikhnenko, P. W. M. Blom, T. Q. Nguyen, *Energy and Environmental Science* **2015**, *8*, 1867–1888.
- [93] R. J. Cogdell, H. A. Frank, *BBA Reviews On Bioenergetics* **1987**, *895*, 63–79.
- [94] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science & Business Media, New York, **2010**.
- [95] A. Jablonski, *Nature* **1933**, *131*, 839–840.
- [96] D. Frackowiak, *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology* **1988**, *2*, 399.
- [97] F. Buhr, J. Kohl-Landgraf, S. Tomdieck, C. Hanus, D. Chatterjee, A. Heglein, E. M. Schuman, J. Wachtveitl, H. Schwalbe, *Angewandte Chemie - International Edition* **2015**, *54*, 3717–3721.
- [98] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Physical Review Letters* **1994**, *72*, 2612–2615.
- [99] L. Dworak, A. Bottin, S. Roth, P. T. Trinh, K. Müllen, T. Basché, J. Wachtveitl, *Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 3277–3284.
- [100] C. Slavov, H. Hartmann, J. Wachtveitl, *Analytical Chemistry* **2015**, *87*, 2328–2336.
- [101] M. Rumi, J. W. Perry, *Advances in Optics and Photonics* **2010**, *2*, 451.
- [102] R. R. Birge, B. M. Pierce, *International Journal of Quantum Chemistry* **1986**, *29*, 639–656.
- [103] M. Göppert-Mayer, *Annals of Physics* **1931**, *401*, 273–294.
- [104] W. Kaiser, C. G. B. Garrett, *Physical Review Letters* **1961**, *7*, 229–232.
- [105] W. Peticolas, *Annual Review of Physical Chemistry* **1967**, *18*, 233–260.
- [106] K. D. Bonin, T. J. McIlrath, *Journal of the Optical Society of America B* **1984**, *1*, 52.
- [107] R. R. Birge, B. M. Pierce, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *70*, 165–178.

- [108] M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, H. L. Anderson, *Angewandte Chemie - International Edition* **2009**, *48*, 3244–3266.
- [109] C. Xu, W. W. Webb, *Journal of the Optical Society of America B* **1996**, *13*, 481.
- [110] M. A. Albota, C. Xu, W. W. Webb, *Applied Optics* **1998**, *37*, 7352.
- [111] W. R. Zipfel, "Two-photon action cross sections," can be found under https://www.drbio.cornell.edu/cross_sections.html, **2022**.
- [112] M. Sheik-bahae, A. A. Said, E. W. van Stryland, *Optics Letters* **1989**, *14*, 955.
- [113] M. Falconieri, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **1999**, *1*, 662–667.
- [114] A. Nag, A. K. De, D. Goswami, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2009**, *42*, 1–7.
- [115] C. de Mello Donegá, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, *1*, 1152–1162.
- [116] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of American Chemical Society* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [117] S. J. Lim, L. Ma, A. Schleife, A. M. Smith, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *320–321*, 216–237.
- [118] B. Abécassis, C. Bouet, C. Garnero, D. Constantin, N. Lequeux, S. Ithurria, B. Dubertret, B. R. Pauw, D. Pontoni, *Nano Letters* **2015**, *15*, 2620–2626.
- [119] P. Reiss, G. Quemard, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chandezon, A. Pron, *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *84*, 10–13.
- [120] H. S. Chen, B. Lo, J. Y. Hwang, G. Y. Chang, C. M. Chen, S. J. Tasi, S. J. Wang, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 17119–17123.
- [121] K. Yu, A. Hrdina, X. Zhang, J. Ouyang, D. M. Leek, X. Wu, M. Gong, D. Wilkinson, C. Li, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 8811–8813.
- [122] P. Reiss, *New Journal of Chemistry* **2007**, *31*, 1843–1852.
- [123] B. C. Mei, J. Wang, Q. Qiu, T. Heckler, A. Petrou, T. J. Mountziaris, *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 8–11.
- [124] L. E. Brus, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 4403–4409.
- [125] W. W. Yu, X. Peng, *Angewandte Chemie - International Edition* **2002**, *41*, 2368–2371.
- [126] B. Dong, L. Cao, G. Su, W. Liu, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 7331–7333.
- [127] S. Roth, P. T. Trinh, J. Wachtveitl, *Nanoscale* **2021**, *13*, 9808–9815.
- [128] V. Dneprovskii, M. Kozlova, A. Smirnov, T. Wumaier, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **2012**, *44*, 1920–1923.

- [129] R. Scott, A. W. Achtstein, A. Prudnikau, A. Antanovich, S. Christodoulou, I. Moreels, M. Artemyev, U. Woggon, *Nano Letters* **2015**, *15*, 4985–4992.
- [130] L. M. Maestro, J. E. Ramírez-Hernández, N. Bogdan, J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. G. Solé, D. Jaque, *Nanoscale* **2012**, *4*, 298–302.
- [131] V. Krivenkov, P. Samokhvalov, A. Sánchez-Iglesias, M. Grzelczak, I. Nabiev, Y. Rakovich, *Nanoscale* **2021**, *13*, 4614–4623.
- [132] B. Ji, S. Koley, I. Slobodkin, S. Remennik, U. Banin, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2020**, *20*, 2387–2395.
- [133] V. G. Reshma, A. Sabareeswaran, K. S. Rajeev, P. V. Mohanan, *Food and Chemical Toxicology* **2020**, *145*, 1–15.
- [134] F. B. Basset, S. Bietti, A. Tuktamyshev, S. Vichi, E. Bonera, S. Sanguinetti, *Journal of Applied Physics* **2019**, *126*, DOI 10.1063/1.5097277.
- [135] J. Z. Zhang, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 7239–7253.
- [136] M. A. Farzin, H. Abdoos, *Talanta* **2021**, *224*, 121828.
- [137] D. Mo, L. Hu, G. Zeng, G. Chen, J. Wan, Z. Yu, Z. Huang, K. He, C. Zhang, M. Cheng, *Applied Microbiology and Biotechnology* **2017**, *101*, 2713–2733.
- [138] M. Tachiya, *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *76*, 340–348.
- [139] S. Sadhu, M. Tachiya, A. Patra, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 19488–19492.
- [140] S. J. Lim, L. Ma, A. Schleife, A. M. Smith, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *320–321*, 216–237.
- [141] A. Dreuw, M. A. Polkehn, R. Binder, A. Heckel, S. Knippenberg, *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33*, 1797–1805.
- [142] M. M. Mahmoodi, D. Abate-Pella, T. J. Pundsack, C. C. Palsuledesai, P. C. Goff, D. A. Blank, M. D. Distefano, *Journal of American Chemical Society* **2016**, *138*, 5848–5859.
- [143] B. E. Tebikachew, F. Edhborg, N. Kann, B. Albinsson, K. Moth-Poulsen, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 23195–23201.
- [144] M. Minoshima, K. Kikuchi, *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2017**, *22*, 639–652.
- [145] M. Heilemann, P. Dedecker, J. Hofkens, M. Sauer, *Laser and Photonics Reviews* **2009**, *3*, 180–202.
- [146] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature* **2002**, *420*, 759–760.
- [147] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [148] I. Yildiz, E. Deniz, F. M. Raymo, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1859–1867.

- [149] T. Fukaminato, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2011**, *12*, 177–208.
- [150] I. L. Medintz, S. A. Trammell, H. Mattoussi, J. M. Mauro, *Journal of American Chemical Society* **2004**, *126*, 30–31.
- [151] M. Zastrow, S. Thyagarajan, S. A. Ahmed, P. Haase, S. Seedorff, D. Gelman, J. Wachtveitl, E. Galoppini, K. Rück-Braun, *Chemistry - An Asian Journal* **2010**, *5*, 1202–1212.
- [152] F. Schweighöfer, L. Dworak, C. A. Hammer, H. Gustmann, M. Zastrow, K. Rück-Braun, J. Wachtveitl, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 1–9.
- [153] F. Schweighöfer, I. Yüce, L. Dworak, P. Guo, M. Zastrow, K. Mayer, C. Barta, D. Liebmann, N. Ziebart, K. Rück-Braun, J. Wachtveitl, *Journal of Physics Condensed Matter* **2018**, *30*, 1–7.
- [154] F. Schweighöfer, L. Dworak, M. Braun, M. Zastrow, J. Wahl, I. Burghardt, K. Rück-Braun, J. Wachtveitl, *Scientific Reports* **2015**, *5*, 1–6.
- [155] L. Dworak, A. J. Reuss, M. Zastrow, K. Rück-Braun, J. Wachtveitl, *Nanoscale* **2014**, *6*, 14200–14203.
- [156] L. Dworak, M. Zastrow, G. Zeyat, K. Rück-Braun, J. Wachtveitl, *Journal of Physics Condensed Matter* **2012**, *24*, 1–8.
- [157] M. Chern, T. T. Nguyen, A. H. Mahler, A. M. Dennis, *Nanoscale* **2017**, *9*, 16446–16458.
- [158] S. Jung, X. Chen, *Advanced Healthcare Materials* **2018**, *7*, 1–14.
- [159] L. Dworak, V. v. Matylitsky, T. Ren, T. Basché, J. Wachtveitl, *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 4396–4402.
- [160] R. R. Breaker, *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* **2018**, *10*, 1–14.
- [161] A. Ariza-Mateos, A. Nuthanakanti, A. Serganov, *Biochemistry (Moscow)* **2021**, *86*, 962–975.
- [162] W. Thavarajah, A. D. Silverman, M. S. Verosloff, N. Kelley-Loughnane, M. C. Jewett, J. B. Lucks, *ACS Synthetic Biology* **2020**, *9*, 10–18.
- [163] R. Penchovsky, C. C. Stoilova, *Expert Opinion on Drug Discovery* **2013**, *8*, 65–82.
- [164] S. E. Motika, R. J. Ulrich, E. J. Geddes, H. Y. Lee, G. W. Lau, P. J. Hergenrother, *Journal of American Chemical Society* **2020**, *142*, 10856–10862.
- [165] M. Mandal, R. R. Breaker, *Nature Structural and Molecular Biology* **2004**, *11*, 29–35.
- [166] M. Mandal, B. Boese, J. E. Barrick, W. C. Winkler, R. R. Breaker, *Cell* **2003**, *113*, 577–586.
- [167] Y. B. Kim, A. Wacker, K. von Laer, V. v. Rogov, B. Suess, H. Schwalbe, *Nucleic Acids Research* **2017**, *45*, 5375–5386.

- [168] P. Klan, T. Solomek, C. G. Bochet, R. Givens, M. Rubina, V. Popik, A. Kostikov, J. Wirz, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 119–191.
- [169] G. Ciamician, P. Silber, *Chemische Berichte* **1901**, *34*, 2040.
- [170] J. A. Barltrop, P. J. Plant, P. Schofield, *Chemical Communications* **1966**, 822–823.
- [171] Y. v. Il'ichev, M. A. Schwörer, J. Wirz, *Journal of American Chemical Society* **2004**, *126*, 4581–4595.
- [172] A. Stutz, S. Pitsch, *Synlett* **1999**, *2*, 930–934.
- [173] A. Patchornik, B. Amit, R. B. Woodward, *Journal of American Chemical Society* **1970**, *92*, 6333–6335.
- [174] J. Kohl-Landgraf, F. Buhr, D. Lefrancois, J. M. Mewes, H. Schwalbe, A. Dreuw, J. Wachtveitl, *Journal of American Chemical Society* **2014**, *136*, 3430–3438.
- [175] I. Elamri, M. Heumüller, L. M. Herzig, E. Stirnal, J. Wachtveitl, E. M. Schuman, H. Schwalbe, *ChemBioChem* **2018**, *19*, 2458–2464.
- [176] Y. Becker, E. Unger, M. A. H. Fichte, D. A. Gacek, A. Dreuw, J. Wachtveitl, P. J. Walla, A. Heckel, *Chemical Science* **2018**, *9*, 2797–2802.
- [177] Y. Becker, S. Roth, M. Scheurer, A. Jakob, D. A. Gacek, P. J. Walla, A. Dreuw, J. Wachtveitl, A. Heckel, *Chemistry - A European Journal* **2021**, *27*, 2212–2218.
- [178] P. B. Coto, L. Serrano-Andrés, T. Gustavsson, T. Fujiwara, E. C. Lim, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 15182–15188.
- [179] M. Park, C. H. Kim, T. Joo, *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 370–377.
- [180] S. Lee, M. Jen, Y. Pang, *International Journal of Molecular Sciences* **2020**, *21*, 1–15.
- [181] D. Liese, G. Haberhauer, *Israel Journal of Chemistry* **2018**, *58*, 813–826.
- [182] G. Bassolino, C. Nançoz, Z. Thiel, E. Bois, E. Vauthey, P. Rivera-Fuentes, *Chemical Science* **2018**, *9*, 387–391.
- [183] X. Liu, Q. Qiao, W. Tian, W. Liu, J. Chen, M. J. Lang, Z. Xu, *Journal of American Chemical Society* **2016**, *138*, 6960–6963.
- [184] S. Ling, M. Polymenidou, D. W. Cleveland, A. Revyakin, R. Patel, J. J. Macklin, D. Normanno, H. Robert, *Nature Methods* **2015**, *79*, 244–250.
- [185] A. de Meijere, Z. Ligang, V. N. Belov, M. Bossi, M. Noltemeyer, S. W. Hell, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 2503–2516.
- [186] F. Bureš, *RSC Advances* **2014**, *4*, 58826–58851.

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER ENERGIEDIAGRAMME EINES MOLEKÜLS (GELB), QUANTENPUNKTS (GRÜN) UND VOLUMENHALBLEITERS (ROT). ^{8,10}	5
ABBILDUNG 2	(A) NORMIERTE STATISCHE ABSORPTIONS- UND EMISSIONSSPEKTREN VON CDS QUANTENPUNKTEN UNTERSCHIEDLICHER GRÖÖE. (B) ZUSAMMENHANG DER ABSORPTION DES NIEDRIGSTEN EXZITONISCHEN ÜBERGANGS UND DER CDS GRÖÖE ¹³ SOWIE PARTIKELGRÖÖEN, DIE IN DIESER ARBEIT HERGESTELLT WURDEN (PUNKTE).	6
ABBILDUNG 3	ABSORPTIONSSPEKTRUM VON CDS IN TOLUOL UND MEHRERE GAUSSFUNKTIONEN, DIE DIE ÜBERLAGERUNG DER ÜBERGÄNGE NÄHERUNGSWEISE DARSTELLEN. DIE ZUORDNUNG DER ÜBERGÄNGE WURDEN SEWALL ET AL. ¹⁴ UND KLIMOV ⁸ ENTNOMMEN.	7
ABBILDUNG 4	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER NICHT-STRAHLENDEN REKOMBINATIONSPROZESSE ÜBER (A) FALLENZUSTÄNDE UND (B) AUGER-REKOMBINATION. DIESE PROZESSE VERRINGERN DIE FLUORESZENZQUANTENAUSBEUTE DER QUANTENPUNKTE.	8
ABBILDUNG 5 .	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER LAGE DER BÄNDER UND DER LADUNGSTRÄGER IN DEN KERN/SCHALE KATEGORIEN TYP-I, TYP-I REVERSE, QUASI TYP-II UND TYP-II. DIE SCHWARZEN LINIEN VERDEUTLICHEN DIE BANDPOSITIONEN. DIE LADUNGSTRÄGER SIND ALS KREISE EINGEZEICHNET. HIERBEI SIND ELEKTRONEN IN ROT UND LÖCHER IN GRÜN DARGESTELLT. DIE WELLENFUNKTIONEN DER LADUNGSTRÄGER SIND IM UNTEREN TEIL DER ABBILDUNG SCHEMATISCH GEZEIGT. ¹⁷	9
ABBILDUNG 6	BEISPIEL FÜR EIN GESCHÜTZTES BIOMOLEKÜL, WELCHES NACH BELICHTUNG ABGESPALTEN WIRD UND DAMIT SEINE BIOLOGISCHE AKTIVITÄT ZURÜCKERHÄLT. ⁵⁵	11
ABBILDUNG 7	ZUSAMMENFASSUNG DER ALLGEMEINEN ANFORDERUNGSKRITERIEN AN EINE PHOTOLABILE SCHUTZGRUPPE. ⁵³ .	12
ABBILDUNG 8	LICHTINDUZIERT STRUKTURELLE VERÄNDERUNGEN EINIGER PHOTOSCHALTER. ⁷⁷	14
ABBILDUNG 9 ..	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER POTENTIALKURVEN (S_0 UND S_1) VON DTE ZUR VERDEUTLICHUNG DER REAKTIONSWEGE DER RINGÖFFNUNG (GELB) UND -SCHLIEßUNG (GRÜN) NACH BELICHTUNG DURCH CI (ROSA). ^{74,79}	15
ABBILDUNG 10 ...	STRUKTURFORMELN DER BEIDEN KONFORMATIONEN DES OFFENEN DTE UND DIE PHOTOREAKTION ZU GESCHLOSSENEM DTE. ⁸⁴ .	16

ABBILDUNG 11	(A) SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES DEXTER ENERGIETRANSFERS NACH ANREGUNG DES DONORS D AUF DEN AKZEPTOR A. (B) DER DEXTER TRANSFER ERMÖGLICHT AUCH EINE TRIPLETTÜBERTRAGUNG. ⁸⁸	19
ABBILDUNG 12 .	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES ENERGIETRANSFERS NACH ANREGUNG DES DONORS. DER ENERGIETRANSFER NACH DEM FÖRSTER MECHANISMUS FINDET STRAHLUNGSLOS (NR, LILA PFEILE) VON EINEM ANGEREGTEN DONOR D* AUF EIN AKZEPTORMOLEKÜL A STATT. 21	
ABBILDUNG 13 .	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG ZUR VERANSCHAULICHUNG DER RELAXATIONSPROZESSE NACH ABSORPTION. ⁹²	24
ABBILDUNG 14 ...	(A) KORREKTURKURVE FÜR DETEKTORSENSITIVITÄT UND LAMPENSTÄRKE ZUR KORREKTUR DER EMISSIONSSPEKTREN. (B) DIFFERENZSPEKTRUM DER EMISSIONSMESSUNG VON RHODAMIN 6G IN ETHANOL UND PUREM ETHANOL NACH ANREGUNG BEI 470 NM ZUR BESTIMMUNG DER FLUORESZENZQUANTENAUSBEUTE.	26
ABBILDUNG 15	BEISPIEL FÜR EINE TCSPC-MESSUNG. FLUORESZENZZERFALL EINES QUANTENPUNKTS UND DIE GEMESSENE IRF. 28	
ABBILDUNG 16	SCHEMATISCHER AUFBAU EINES ANREG-/ABTAST-EXPERIMENTS ZUR MESSUNG DER TRANSIENTEN ABSORPTION.	29
ABBILDUNG 17	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER (A) FREQUENZVERDOPPLUNG UND (B) DER SUMMENFREQUENZGENERIERUNG MIT ANGABE DER DARAUS RESULTIERENDEN WELLENLÄNGEN.	32
ABBILDUNG 18 .	SCHEMATISCHER AUFBAU DES NOPA ZUR ERZEUGUNG DES ANREGPULSES AUS SEED- UND PUMPPULS.	34
ABBILDUNG 19 .	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINIGER PROZESSE, DIE IN EINEM TA EXPERIMENT EINE ABSORPTIONSÄNDERUNG HERVORRUFEN. 35	
ABBILDUNG 20	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER EIN- UND ZWEI-PHOTONEN ABSORPTION (LILA). NACH ANREGUNG IN EIN HÖHERES NIVEAU S_n RELAXIERT DAS SYSTEM IN DEN NIEDRIGSTEN ANGEREGTEN ZUSTAND S_1 (GELB). VON DIESEM ZUSTAND GELANGT ES ÜBER STRAHLENDE ODER NICHT-STRAHLENDE RELAXATION (BRAUN) WIEDER IN DEN GRUNDZUSTAND S_0 . DIE ZWEI-PHOTONEN ABSORPTION VERLÄUFT ÜBER EIN VIRTUELLES NIVEAU (GESTRICHELTE LINIE). WEITER IST DIESE ABSORPTION ANHAND DER ENERGIEN DER AUFGENOMMENEN PHOTONEN IN ZWEI KATEGORIEN EINZUORDNEN: ENTARTET UND NICHT ENTARTET.	37

ABBILDUNG 21	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES ANGEREGTEN VOLUMENS INNERHALB EINER KÜVETTE NACH EIN- UND ZWEI-PHOTONEN ANREGUNG.....	38
ABBILDUNG 22	SCHEMATISCHER AUFBAU DES TPIF EXPERIMENTS. 41	
ABBILDUNG 23 .	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES Z-SCAN AUFBAUS. DIE PROBE IST AUF EINEM VERSCHIEBETISCH FIXIERT, WELCHER SICH ENTLANG DES ANREGSTRAHLS BEWEGT.	42
ABBILDUNG 24	DATEN EINES Z-SCAN EXPERIMENTS BEI 805 NM ANREGUNG. ES WURDE DAS REFERENZFLUOROPHOR FLUORESCEIN (PH 11) UNTERSUCHT. DIE DATENPUNKTE WURDEN ANGEPASST (LILA) UND DER ZWEI-PHOTONEN EINFANGQUERSCHNITT WURDE BESTIMMT. DIE DATEN WURDEN VON Y. AYDOGAN (AK WACHTVEITL) BEREITGESTELLT. 43	
ABBILDUNG 25	STRUKTURFORMELN DER EINGESETZTEN LIGANDEN ZUR QUANTENPUNKTSYNTHESE. STRUKTURFORMEL VON (A) OA UND (B) TOP. 45	
ABBILDUNG 26 ...	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER CDS QUANTENPUNKT SYNTHESE. ¹¹⁴	46
ABBILDUNG 27	ABSORPTIONS- UND EMISSIONSSPEKTREN VON ZNSE IN TOLUOL NACH VARIIERENDER WACHSTUMSDAUER.....	48
ABBILDUNG 28	NORMIERTE ABSORPTIONS- UND EMISSIONSSPEKTREN DER ZNSE (GRAU) UND ZNSE/ZNS QUANTENPUNKTE (GRÜN). DIE EMISSIONSSPEKTREN WURDEN NACH EINER ANREGUNG BEI 370 NM AUFGENOMMEN.	57
ABBILDUNG 29	(A) VERGLEICH DER ABSORPTIONSÄNDERUNG DURCH BELICHTUNG VON ZNSE UND ZNSE/ZNS IN PROZENT. DIE PROBEN WURDEN MIT EINER LED (365 NM) BELICHTET UND ES WURDE ALLE 60 S EIN ABSORPTIONSSPEKTRUM AUFGENOMMEN. (B) EMISSIONSSPEKTREN DER ZNSE (GRAU) UND ZNSE/ZNS PARTIKEL (GRÜN) NACH EINER ANREGUNG BEI 370 NM. DER EMISSIONSANSTIEG ZWISCHEN REINEN KERNEN UND KERN/SCHALE-PARTIKELN WIRD MIT EINEM PFEIL GEKENNZEICHNET.	58
ABBILDUNG 30	TRANSIENTE ABSORPTION NACH ANREGUNG BEI $\lambda_{\text{EXC}} = 387,5$ NM UND EINER ENERGIE VON $I_{\text{PUMP}} = 40$ NJ/PULS VON (A) ZNSE UND (B) ZNSE/ZNS.	58
ABBILDUNG 31	ARTEFAKT IN TOLUOL BEI HOHEN ANREGPULSENERGIEN BEI EINER ANREGUNGSWELLENLÄNGE VON 775 NM.	60
ABBILDUNG 32	(A) TRANSIENTE DATEN VON ZNSE/ZNS NACH ZWEI-PHOTONEN-ANREGUNG MIT EINER PUMPPULSENERGIE VON 10 μ J/PULS.	

ES IST SOWOHL DAS GSB (~ 405 NM) ALS AUCH DIE PA (~ 380 NM) DEUTLICH ERKENNBAR. (B) EINZELTRANSIENTEN BEI 403 NM VON ZNSE/ZNS (GRAU UND SCHWARZ) NACH EIN-PHOTONEN- UND ZWEI-PHOTONEN-ANREGUNG (1P UND 2P). ZUR BESSEREN VERGLEICHBARKEIT DER SIGNALE WURDE DIE ABSORPTIONSÄNDERUNG NACH ANREGUNG BEI 775 NM AUF DIE ÄNDERUNG NACH 387,5 NM ANREGUNG BEI LANGEN VERZÖGERUNGSZEITEN SKALIERT (GRÜN). ...61

ABBILDUNG 33 ...TRANSIENTE DATEN VON ZNSE/ZNS BEI VERSCHIEDENEN ANREGPULSENERGIEN. ZUR BESTIMMUNG DER QUADRATISCHEN ABHÄNGIGKEIT DES SIGNALS VON DER PUMPPULSINTENSITÄT WURDE DIE ANREGUNG VON (A) 28 μ J/PULS SCHRITTWEISE REDUZIERT ZU (B) 19 μ J/PULS, (C) 10 μ J/PULS, (D) 8 μ J/PULS, (E) 4 μ J/PULS UND (F) 2 μ J/PULS. 62

ABBILDUNG 34 (A) ANREGPULSINTENSITÄTSABHÄNGIGKEIT DER EINZELTRANSIENTEN BEI 403 NM VON ZNSE/ZNS NACH ANREGUNG BEI 775 NM. (B) SKALIERT E EINZELTRANSIENTEN DER MESSUNGEN. SKALIERT WURDE AUF DAS SIGNAL DER 28 NJ-MESSUNG BEI EINER VERZÖGERUNGSZEIT VON 1 NS.62

ABBILDUNG 35 AUFTRAGUNG DES DEKADISCHEN LOGARITHMUS DER ABSORPTIONSÄNDERUNG GEGEN DIE ANREGUNGSINTENSITÄT. DIE DATENPUNKTE WURDEN MITTELS EINER REGRESSIONSGERADEN (PINK) MIT DER STEIGUNG ~ 2 BESCHRIEBEN.63

ABBILDUNG 36SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER VALENZ- UND LEITUNGSBÄNDER DER VERWENDETEN QUANTENPUNKTMATERIALIEN. CDS BILDET DEN KERN UND ZNS DIE SCHALE. DIE ENERGETISCHE LAGE DER NIVEAUS BEZIEHT SICH HIERBEI AUF DIE JEWEILIGEN VOLUMENHALBLEITER.²⁷ ES WIRD ANHAND DER LAGE DER ENERGIE NIVEAUS DAVON AUSGEGANGEN, DASS DIE BANDLÜCKE DES SCHALENMATERIALS GRÖßER ALS DIE DES KERNMATERIALS (GRÜNER PFEIL) IST, WAS EINE VERTEILUNG VON LOCH (H^+) UND/ODER ELEKTRON (E^-) INNERHALB DER SCHALE UNTERDRÜCKT.64

ABBILDUNG 37 ABSORPTIONS- UND EMISSIONSSPEKTREN DER (A) CDS KERNE, (B) CDS/ZNS PARTIKEL UND (C) DES FARBSTOFFES CUMARIN343, SOWIE (D) ABSORPTIONSSPEKTREN DER QUANTENPUNKT/FARBSTOFF SYSTEME. DIE GESTRICHELTEN ANPASSUNGEN ERGEBEN SICH AUS DER ADDITION VON QUANTENPUNKT- UND FARBSTOFFSPEKTRUM.66

ABBILDUNG 38 (A) ÜBERLAPP DER QUANTENPUNKTEMISSION UND DER CUMARINABSORPTION SOWIE DIE STRUKTURFORMEL DES FARBSTOFFMOLEKÜLS CUMARIN343. (B) EMISSIONSSPEKTREN DER CDS/ZNS/CUMARIN343 SYSTEME UND DER EINZELKOMPONENTEN NACH

ANREGUNG BEI 350 NM. DIE PFEILE ZEIGEN DIE REDUKTION DER QUANTENPUNKTEMISSION (PINK) BEI GLEICHZEITIGER ERHÖHUNG DER CUMARINFLUORESCENZ (LILA).....	67
ABBILDUNG 39 NORMIERTE FLUORESCENZ-LEBENSZEIT-ZERFÄLLE DER PUREN CDS/ZNS PARTIKEL (SCHWARZ) UND DER HYBRIDSYSTEME MIT EINEM 1-ZU-5-VERHÄLTNIS (GRAU) NACH ANREGUNG IM UV. DIE JEWEILIGEN ANPASSUNGEN DER VERLÄUFE ÜBER GLEICHUNG 26 SIND IN UNTERBROCHENEN LINIEN DARGESTELLT (GELB UND GRÜN).	69
ABBILDUNG 40 ..TRANSIENTE DATEN DER (A) PUREN QUANTENPUNKTE, (B) DES HYBRIDSYSTEMS UND DES (C) FREIEN FARBSTOFFES NACH ANREGUNG MIT 387,5 NM UND EINER ANREGPULSENERGIE VON 8,6 NJ/PULS. 70	
ABBILDUNG 41(A) EINZELTRANSIENTEN BEI 420 NM VON QD, HYBRIDSYSTEM UND FARBSTOFF NACH SHG-ANREGUNG. (B) EINZELTRANSIENTEN DER EINZELKOMPONENTEN UND DES HYBRIDSYSTEMS BEI 465 NM. UM DEN ENERGIETRANSFER ZU CHARAKTERISIEREN, WURDE DAS SIGNAL DER DIREKTEN ANREGUNG DES FARBSTOFFES VOM SIGNAL DES HYBRIDSYSTEMS SUBTRAHIERT (GELB). 71	
ABBILDUNG 42VERGLEICH DER SPEKTREN BEI FESTEN VERZÖGERUNGSZEITEN DER EINZELKOMPONENTEN UND DES HYBRIDSYSTEMS AUS DEN MESSUNGEN DER TRANSIENTEN ABSORPTION.....	72
ABBILDUNG 43 (A) EMISSIONSSPEKTREN DER QUANTENPUNKTE NACH ZWEI-PHOTONEN-ANREGUNG MIT VERSCHIEDENEN WELLENLÄNGEN (B) EMISSIONSINTENSITÄT DER CDS/ZNS QUANTENPUNKTE BEI 435 NM ALS FUNKTION DER ANREGUNGSWELLENLÄNGE MIT EINER ANREGUNGSINTENSITÄT VON 300 MW.....	73
ABBILDUNG 44MESSUNG DER ZWEI-PHOTONEN INDUZIERTEN FLUORESCENZ DER CDS/ZNS QUANTENPUNKTE BEI EINER ANREGUNGSWELLENLÄNGE VON 770 NM. (A) PHOTOLUMINESZENZSPEKTREN NACH VARIATION DER ANREGUNGSINTENSITÄT. (B) LOGARITHMISCHE AUFTRAGUNG DER EMISSIONSMAXIMA BEI 435 NM GEGEN DIE ANREGUNGSENERGIE. GEZEIGT WERDEN AUCH DIE LINEARE ANPASSUNG DER MESSPUNKTE UND DEREN STEIGUNG.....	74
ABBILDUNG 45 ZWEI-PHOTONEN INDUZIERTE FLUORESCENZSPEKTREN DER CDS/ZNS PARTIKEL, DES CUMARIN343 FARBSTOFFES UND DES HYBRIDSYSTEMS NACH ANREGUNG BEI 780 NM MIT 300 MW. PFEILE SOLLEN DIE VERÄNDERUNGEN DER EINZELKOMPONENTEN IM HYBRID VERDEUTLICHEN.....	75

ABBILDUNG 46 ... MOLEKÜLSTRUKTUR DER PHOTOLABILEN SCHUTZGRUPPE AZ-NDBF-OH.	76
ABBILDUNG 47 MOLEKÜLSTRUKTUR DER AZ-NDBF-PNA-COOH SCHUTZGRUPPE. DIE URSPRÜNGLICHE AZ-NDBF-OH STRUKTUR WURDE UM EINE COOH-ANKERGRUPPE UND EIN GESCHÜTZTES PNA-MOLEKÜL (GELB) ERWEITERT.	76
ABBILDUNG 48 ABSORPTIONS- UND EMISSIONSSPEKTREN DER PHOTOLABILEN SCHUTZGRUPPEN AZ-NDBF-OH UND AZ-NDBF-PNA-COOH UND ABSORPTION DES GESCHÜTZTEN PNA IN MECN.	77
ABBILDUNG 49 . ÜBERLAPP DER CDS/ZNS EMISSION UND DER AZ-NDBF-OH UND AZ-NDBF-PNA-COOH ABSORPTION.	78
ABBILDUNG 50 (A) ABHÄNGIGKEIT DER ZWEI-PHOTONEN INDUZIERTEN FLUORESCENZ VON AZ-NDBF-OH IN TOLUOL UND (B) DIE GEMESSENE FLUORESCENZINTENSITÄT AUFGETRAGEN GEGEN DIE ANREGUNGSWELLENLÄNGE BEI EINER ANREGPULSENERGIE VON 400 MW. (C) AUFTRAGUNG DER FLUORESCENZINTENSITÄT IM MAXIMUM NACH ANREGUNG BEI 770 NM GEGEN DIE ANREGUNGSENERGIE, ZUR PRÜFUNG DES QUADRATISCHEN ZUSAMMENHANGS.	78
ABBILDUNG 51 ABSORPTIONSSPEKTREN VON AZ-NDBF-PNA-COOH IN MECN VOR UND NACH BELICHTUNG BEI 420 NM. DIE LEISTUNG DER LED WURDE AUF (A) 3,7 MW UND (B) 24,5 MW EINGESTELLT.	79
ABBILDUNG 52 .. ABSORPTIONSSPEKTRUM VON PNA IN MECN (GEPUNKTET) UND DIFFERENZSPEKTRUM DER BELICHTETEN UND UNBELICHTETEN AZ-NDBF-PNA-COOH VERBINDUNG (PINK).	79
ABBILDUNG 53 ..SPEKTREN AUS DER HPLC ANALYSE DER BELICHTETEN AZ-NDBF-PNA-COOH SCHUTZGRUPPE. ES WIRD (A) ZUM EINEN DIE ABSORPTION BEI 420 NM GEGEN DIE RETENTIONSZEIT MIT (B) EINER VERGRÖßERUNG DER ABSORPTIONSSIGNALE IM BEREICH UM 44 MIN DARGESTELLT UND (C) ZUM ANDEREN DIE ABSORPTIONSSPEKTREN DER JEWEILIGEN KOMPONENTEN, DIE ZU DEN SIGNALEN IN (A) UND (B) BEITRAGEN.	80
ABBILDUNG 54 FTIR DIFFERENZSPEKTREN DER ABSORPTION DER AZ-NDBF-PNA-COOH SCHUTZGRUPPE NACH EINER BELICHTUNGSDAUER VON 60, 90 UND 120 MIN. GEZEIGT SIND DIE BEREICHE DER CARBAMAT- UND CO ₂ -SCHWINGUNG.	82
ABBILDUNG 55 (A) ABSORPTIONSSPEKTREN VON CDS/ZNS (SCHWARZ), AZ-NDBF-OH (LILA) UND HYBRIDSYSTEM (MINT) SOWIE DAS ERGEBNIS DER ADDITION DES QUANTENPUNKT SPEKTRUMS UND DES AZ-NDBF-OH SPEKTRUMS (GELB). (B) EMISSIONSSPEKTREN DER EINZELKOMPONENTEN UND DES HYBRIDSSYSTEMS NACH ANREGUNG BEI 350 NM. DIE REDUKTION DER QUANTENPUNKTEMISSION DURCH DIE	

WECHSELWIRKUNG MIT DER PHOTOLABILEN SCHUTZGRUPPE BETRÄGT IN ETWA 46 %.....	83
ABBILDUNG 56 (A) ABSORPTIONSSPEKTREN VON CDS/ZNS, AZ-NDBF-PNA- COOH UND HYBRIDSYSTEM IN TOLUOL. DIE ADDITION DER SPEKTREN VON QD UND PHOTOLABILER SCHUTZGRUPPE ERGIBT DAS SPEKTRUM DES HYBRIDS. (B) EMISSIONSSPEKTREN DER EINZELKOMPONENTEN UND DES HYBRIDSSYSTEMS NACH ANREGUNG IM UV. DIE REDUKTION DER QUANTENPUNKTEMISSION DURCH DIE WECHSELWIRKUNG MIT DER PHOTOLABILEN SCHUTZGRUPPE BETRÄGT IN ETWA 67 %.....	84
ABBILDUNG 57 TRANSIENTE ABSORPTIONSDATEN (A) DER PUREN CDS/ZNS PARTIKEL UND (B) DES ANTENNENSYSTEMS NACH ANREGUNG MIT 387,5 NM UND EINER ANREGUNGSENERGIE VON 20 NJ/PULS. (C) EINZELTRANSIENTEN DER NANOPARTIKEL (SCHWARZ) UND DES HYBRIDSYSTEMS (GRÜN) BEI 418 NM. DIE ABSORPTIONSÄNDERUNG DES HYBRIDSYSTEMS WURDE AUF DIE SIGNALSTÄRKE DER PUREN PARTIKEL BEI KURZEN VERZÖGERUNGSZEITEN SKALIERT.....	85
ABBILDUNG 58SPEKTREN BEI FESTEN VERZÖGERUNGSZEITEN DER (A) CDS/ZNS PARTIKEL UND (B) DES ANTENNENSYSTEMS.....	86
ABBILDUNG 59 ZWEI-PHOTONEN INDUZIERTER FLUORESCENZ NACH ANREGUNG BEI 780 NM (235 MW). DIE REDUKTION DER QUANTENPUNKT FLUORESCENZ DURCH DIE DARSTELLUNG DES HYBRIDSYSTEMS IST MIT EINEM PFEIL GEKENNZEICHNET.	87
ABBILDUNG 60 TRANSIENTE ABSORPTION (A) DER CDS/ZNS PARTIKEL UND (B) DES HYBRIDSYSTEMS NACH ANREGUNG BEI 775 NM. (C) TRANSIENTE ABSORPTIONSDATEN DES LÖSUNGSMITTELS TOLUOL. (D) EINZELTRANSIENTE DER PUREN PARTIKEL UND DES HYBRIDSYSTEMS BEI 418 NM.	88
ABBILDUNG 61 STRUKTURFORMELN DER DTE-COOH KOMPONENTEN, DIE IN FRÜHEREN STUDIEN UNTERSUCHT WURDEN. LINKS DIE ODTE-OME STRUKTUR UND RECHTS DIE TRIPOD-ODTE STRUKTUR. BEIDE MOLEKÜLE WURDEN IM ARBEITSKREIS VON PROF. RÜCK-BRAUN AN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN SYNTHETISIERTE. ^{145,150}	95
ABBILDUNG 62 STRUKTURFORMEL DER DYADE OME-PH-DTE-BODIPY MIT OFFENER DTE KOMPONENTE.	96
ABBILDUNG 63 STRUKTUR DER ODTE-BODIPY DYADEN MIT COOH- ANKERGRUPPE. DEN WESENTLICHEN UNTERSCHIED ZWISCHEN DEN DYADEN STELLT DIE ANORDNUNG DES BODIPY-FARBSTOFFES ZUR DTE- EINHEIT DAR.....	97
ABBILDUNG 64 EINZELTRANSIENTEN BEI 528 NM DER DYADE MIT OFFENER (ROSA) UND GESCHLOSSENER (GELB) DTE-EINHEIT NACH ANREGUNG	

BEI 510 NM. DIE SIGNALSTÄRKE DES PSSDTE-BODIPYS WURDE AUF DAS SIGNAL DES ODTE-BODIPYS BEI KURZEN VERZÖGERUNGSZEITEN SKALIERT. DIE DATEN WURDEN DER MASTERARBEIT VON SCHWEIGHÖFER (AK WACHTVEITL) ENTNOMMEN.	97
ABBILDUNG 65 STRUKTURFORMELN DER UNTERSUCHTEN DTE-BODIPY DYADE UND SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER PROZESSE. (A) ODTE-BODIPY (ROSA) FLUORESZIERT NACH ANREGUNG DER BODIPY-EINHEIT. (B) DURCH UV-BELICHTUNG ÄNDERT SICH DIE DTE-KONFORMATION UND PSSDTE-BODIPY (GELB) FLUORESZIERT NICHT MEHR.....	98
ABBILDUNG 66 (A) STATISCHE ABSORPTIONSSPEKTREN DER DYADE MIT OFFENER (PINK) UND GESCHLOSSENER DTE-EINHEIT (GELB). (B) EMISSIONSSPEKTREN DER DYADE NACH ANREGUNG BEI 430 NM. DER ÜBERLAPP VON PSSDTE-ABSORPTION UND BODIPY-EMISSION IST DURCH DEN GRÜNEN BEREICH DARGESTELLT.....	99
ABBILDUNG 67 TRANSIENTE ABSORPTION DER DYADE MIT OFFENER (A) UND GESCHLOSSENER DTE-EINHEIT (B) NACH ANREGUNG BEI 435 NM MIT EINER ANREGPULSENERGIE VON 16 NJ/PULS.	100
ABBILDUNG 68 .. (A) NORMIERTE ABSORPTION DER CDSE QUANTENPUNKTKERNE. DER NIEDRIGSTE EXZITONISCHE ÜBERGANG BZW. DIE PARTIKELGRÖÖE IST STARK ABHÄNGIG VON DER SYNTHESEDURCHFÜHRUNG. (B) PHOTOLUMINESZENZSPEKTREN DER CDSE8 KERNE MIT STARKER TRAP STATE EMISSION UND DER DARAUS ENTSTANDENEN CDSE/ZNS PARTIKEL.	101
ABBILDUNG 69 (A) SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER VALENZ- UND LEITUNGSBÄNDER (VB UND CB) DER CDSE/ZNS PARTIKEL. DIE ENERGETISCHE LAGE DER NIVEAUS BEZIEHT SICH HIERBEI AUF DIE JEWEILIGEN VOLUMENHALBLEITER. ¹⁷ AUFGRUND DER LAGE DER ENERGIENIVEAUS SOLLTE EINE VERTEILUNG DER WELLENFUNKTION VON LOCH (H ⁺) UND/ODER ELEKTRON (E ⁻) INNERHALB DER SCHALE UNTERDRÜCKT WERDEN. (B) ABSORPTIONSSPEKTREN DER CDSE UND CDSE/ZNS QUANTENPUNKTE. (C) ABSORPTION UND EMISSION DER KERN/SCHALE PARTIKEL MIT ABSORPTION DER ODTE-BODIPY DYADE, UM DEN ÜBERLAPP DER BANDEN DES ENERGIETRANSFERSYSTEMS DARZUSTELLEN.	102
ABBILDUNG 70 ... SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES HYBRIDSYSTEMS MIT DEN UNTERSUCHTEN PROZESSEN. NACH QUANTENPUNKTANREGUNG (BLAUER PFEIL) FINDET EIN EET (LILA PFEIL) AUF DEN BODIPY-FARBSTOFF STATT, (A) WELCHER IM ZUGE DESSEN LICHT EMITTIERT (GRÜNER PFEIL), WENN DTE NACH BELICHTUNG MIT $\lambda_1=600$ NM IN OFFENER KONFORMATION VORLIEGT. (B) LIEGT DIE DTE-EINHEIT NACH BELICHTUNG MIT $\lambda_2=300$ NM IM PHOTOSTATIONÄREN ZUSTAND VOR,	

SO FINDET EIN ZWEITER EET (ROTER PFEIL) STATT UND DAS SYSTEM FLUORESZIERT NICHT.	103
ABBILDUNG 71 . ABSORPTIONSSPEKTREN DER CDSE/ZNS QUANTENPUNKTE SOWIE DER HYBRIDSYSTEME. DIE ANREGUNGSWELLENLÄNGE BEI 435 NM FÜR FOLGENDE ZEITAUFGELÖSTE MESSUNGEN WURDE MIT EINER LINIE (ROSA) MARKIERT.	104
ABBILDUNG 72 EMISSIONSSPEKTREN DER EINZELKOMPONENTEN UND DER JEWEILIGEN HYBRIDSYSTEME NACH ANREGUNG BEI 430 NM. (A) EMISSION DER PUREN QUANTENPUNKTE, DER FREIEN DYADE MIT OFFENER DTE-EINHEIT UND DES HYBRIDSYSTEMS. (B) EMISSION DER PUREN QUANTENPUNKTE, DER FREIEN DYADE MIT DTE-EINHEIT IM PHOTOSTATIONÄREN ZUSTAND UND DES HYBRIDSYSTEMS.....	104
ABBILDUNG 73 . (A) MOLEKÜLSTRUKTUR DES IN DER DYADE ENTHALTENEN BODIPY-DERIVATS MIT VEKTOR DES DIPOLMOMENTS (ROTER PFEIL) DES S ₀ -S ₁ -ÜBERGANGS. BERECHNET WURDE DIESER VEKTOR IM PROGRAMM AVOGADRO VON DR. BRAUN (AK WACHTVEITL, FRANKFURT). (B) MOLEKÜLSTRUKTUR DER ODTE-BODIPY DYADE ANHAND WELCHER IM PROGRAMM AVOGADRO DER ABSTAND ZWISCHEN COOH-ANKERGRUPPE UND BODIPY ERMITTELT WURDE.	105
ABBILDUNG 74 ÜBERLAGERUNG DER QUANTENPUNKTEMISSION (GRAU) UND PSSDTE-BODIPY-ABSORPTION (ROSA). DIE ZUSÄTZLICHE CDTE ABSORPTIONSBANDE, WELCHE FÜR EINEN GRÖßEREN ÜBERLAPP SORGT, WURDE ÜBER EINE GAUSS-FUNKTION (GELB) ANGEPAST.	106
ABBILDUNG 75 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES SCHALTVORGANGS IM HYBRIDSYSTEM CDSE/ZNS-DTE-BODIPY UND ABSORPTIONSÄNDERUNGEN BEI 605 NM IN ABHÄNGIGKEIT VON BELICHTUNGSWELLENLÄNGE UND -DAUER.	107
ABBILDUNG 76 (A) TRANSMISSIONSSPEKTRUM DES BANDPASS-FILTERS FÜR DIE TCSPC MESSUNGEN. EMISSIONSMAXIMA DES QUANTENPUNKTS (SCHWARZ) UND DES BODIPY (PINK) WURDEN IN DIE TRANSMISSIONSBANDE EINGEZEICHNET. (B) FLUORESZENZZERFÄLLE VON PUREN QUANTENPUNKTEN (SCHWARZ) UND HYBRIDSYSTEM MIT OFFENER (GRÜN) UND PSSDTE-EINHEIT (ORANGE) SOWIE DIE IRF (ENGL. INSTRUMENTAL RESPONSE FUNCTION; GRAU) NACH ANREGUNG IM UV.	108
ABBILDUNG 77 TRANSIENTE DATEN NACH ANREGUNG BEI 435 NM MIT 16 NJ/PULS VON (A) CDSE/ZNS QUANTENPUNKT, (B) HYBRIDSYSTEM MIT OFFENER UND (C) GESCHLOSSENER DTE-EINHEIT.	109
ABBILDUNG 78 EINZELTRANSIENTEN BEI 505 NM NACH ANREGUNG BEI 435 NM (GEPUNKTET). (A) EINZELTRANSIENTEN UND EXPONENTIELLE ANPASSUNG ALLER EINZELKOMPONENTEN UND DER HYBRIDSYSTEME	

MIT LOGARITHMISCHER VERZÖGERUNGSZEITSKALA. (B) EINZELTRANSIENTEN DER HYBRIDSYSTEME IM VERGLEICH ZUR EINZELTRANSIENTEN DES PUREN QUANTENPUNKTS (PUNKTE) MIT LINEARER AUFTRAGUNG DER VERZÖGERUNGSZEIT UND EXPONENTIELLER ANPASSUNG (LINIE).....	109
ABBILDUNG 79 .SPEKTREN BEI FESTEN VERZÖGERUNGSZEITEN DER PUREN QUANTENPUNKTE UND DER HYBRIDSYSTEME. DER SIGNALZERFALL DES GSB BEI 510 NM IM ZEITBEREICH VON 5 PS BIS 1.5 NS IST DURCH EINEN PFEIL GEKENNZEICHNET.....	110
ABBILDUNG 80 STRUKTURFORMEL DES PERYLENDIIMIDS (PDI).	113
ABBILDUNG 81 NORMIERTE ABSORPTIONS- UND EMISSIONSSPEKTREN ($\lambda_{exc}= 570$ NM) DER CDSE QUANTENPUNKTE (SCHWARZ) UND DES FREIEN PDI (BLAU).	114
ABBILDUNG 82 (A) ABSORPTIONSSPEKTREN DER HYBRIDSYSTEME UND (B) EMISSIONSSPEKTREN NACH ANREGUNG BEI 390 NM. DIE SPEKTREN WURDEN VON A. BOTTIN (AK BASCHÉ, JOHANNES GUTENBERG UNIVERSITÄT, MAINZ) GEMESSEN UND ZUR VERFÜGUNG GESTELLT. .	115
ABBILDUNG 83 (A) EMISSIONSSPEKTREN DER HYBRIDSYSTEME NACH ANREGUNG IN DER PDI ABSORPTIONSBANDE BEI 570 NM. (B) EMISSIONSINTENSITÄT VON PDI IN ABHÄNGIGKEIT DES PDI-ZU- QUANTENPUNKT VERHÄLTNISSES BZW. DER PDI ABSORPTIONSINTENSITÄT. DIE SPEKTREN WURDEN VON A. BOTTIN (AK BASCHÉ, JOHANNES GUTENBERG UNIVERSITÄT, MAINZ) GEMESSEN UND ZUR VERFÜGUNG GESTELLT.	116
ABBILDUNG 84 TRANSIENTE ABSORPTIONSDATEN (A) DER PUREN CDSE QUANTENPUNKTE UND (B-D) AUSGEWÄHLTER HYBRIDSYSTEME NACH ANREGUNG BEI 387,5 NM, WOBEI BLAUE BEREICHE NEGATIVE UND ROTE BEREICHE POSITIVE ABSORPTIONSÄNDERUNGEN DARSTELLEN. (E) SPEKTREN BEI FESTEN VERZÖGERUNGSZEITEN DES HYBRIDSYSTEMS 5,2:1 SOWIE (F) DIE VERGRÖßERUNG DES SPEKTRALEN BEREICHS UM 570 NM. VERGLICHEN WERDEN DAS SPEKTRUM VON CDSE/PDI (5,2:1) 10 PS NACH ANREGUNG BEI 387,5 NM, DAS SPEKTRUM VON PUREN PDI 5 PS NACH ANREGUNG BEI 590 NM UND DIE NORMIERTE ABSORPTION UND EMISSION VON PDI, WOBEI DAS NEUE SIGNAL DURCH DIE SUMME DER ABSORPTION UND EMISSION (GELB) DARGESTELLT WERDEN KANN. (DIE TRANSIENTEN DATEN WURDEN VON DR. DWORAK ERHOBEN.)...	117
ABBILDUNG 85 . (A) NORMIERTE EINZELTRANSIENTEN BEI 534 NM UND (B) 585 NM NACH ANREGUNG VON CDSE/PDI BEI 387,5 NM. (C) EINZELTRANSIENTEN BEI 585 NM NACH SUBTRAKTION DER QUANTENPUNKTKOMPONENTE UND EXPONENTIELLE ANPASSUNG DER DATEN (GRÜN).	118

ABBILDUNG 86SPEKTREN BEI FESTEN VERZÖGERUNGSZEITEN NACH ANREGUNG BEI 590 NM. (A) PURES PDI MIT VERGRÖßERTEM BEREICH ZWISCHEN 625 – 700 NM IN WELCHEM DIE TRANSIENTE ABSORPTION NACH 1.8 NS GEZEIGT WIRD. (B) HYBRIDSYSTEM MIT EINEM VERHÄLTNIS VON 0.8:1 UND (C) 5,2:1 MIT VERGRÖßERTEM BEREICH UND SOWOHL MIT DER TRANSIENTEN ABSORPTION NACH 1,8 NS, ALS AUCH MIT DER ABSORPTION DES PDI ANIONS.

120

ABBILDUNG 87 NORMIERTE EINZELTRANSIENTEN DES PUREN PDI UND DER HYBRIDSYSTEME BEI 677NM NACH ANREGUNG BEI 590 NM. 121

ABBILDUNG 88 ZERFALLSASSOZIIERTE SPEKTREN (A) VON PUREM PDI, (B) HYBRIDSYSTEM MIT DEM VERHÄLTNIS 0,8:1 UND (C) HYBRIDSYSTEM MIT DEM VERHÄLTNIS 5,2:1 NACH ANREGUNG BEI 590 NM MIT DEN JEWEILIGEN ERMITTELTEN ZEITKONSTANTEN..... 121

ABBILDUNG 89 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER UNTERSUCHTEN PROZESSE IM HYBRIDSYSTEM CDSE/PDI. IN HYBRIDSYSTEMEN MIT HOHER PDI KONZENTRATION KOMMT ES NACH UV-ANREGUNG (GRÜNER PFEIL) DES QUANTENPUNKTS ZU EINEM SEHR SCHNELLEN ENERGIETRANSFER AUF DAS PDI AUS DEN HÖHEREN ENERGIENIVEAUS (BRAUNER PFEIL) ODER ES KOMMT ZUR RELAXATION IN DEN NIEDRIGSTEN ANGEREGTEN ZUSTAND (GELBER PFEIL) WAS EINEN LANGSAMEREN ENERGIETRANSFER ZUR FOLGE HAT (ROSA PFEIL). ES FOLGT EIN LADUNGSTRANSFER AUS DEM GRUNDZUSTAND DES QUANTENPUNKTS IN DAS HOMO DES ANGEREGTEN PDI (BLAUER PFEIL).

123

ABBILDUNG 90 . STRUKTURFORMELN DER PHOTOLABILEN SCHUTZGRUPPEN (A) ONB UND (B) NVOC MIT LG (ENGL. LEAVING GROUP) ALS ABGANGSGRUPPE. 126

ABBILDUNG 91 STRUKTURFORMEL VON NVOC-ADENIN. NACH UV-BELICHTUNG (LILA) KOMMT ES ZUM BINDUNGSBRUCH (PINK) UND ZUR FREISETZUNG VON CO₂ UND ADENIN.....

..... 127

ABBILDUNG 92 . (A) ABSORPTIONSSPEKTRUM VON NVOC-ADENIN VOR UND NACH BELICHTUNG BEI 365 NM (~3 MW) SOWIE DIE ABSORPTIONSDIFFERENZ DER BEIDEN SPEKTREN. (B) ABSORPTIONSSPEKTREN WÄHREND DES BELICHTUNGSEXPERIMENTS.

127

ABBILDUNG 93 MOLEKÜLSTRUKTUREN DER PHOTOLABILEN SCHUTZGRUPPEN (A) NDBF, (B) DMA-NDBF UND (C) AZ-NDBF. 128

ABBILDUNG 94 ABSORPTIONSSPEKTREN VON NDBF-OH UND DMA-NDBF-OH IN DMSO. DIE DATEN WURDEN VON Y. BECKER (AK HECKEL, GOETHE UNIVERSITÄT) BEREITGESTELLT.....	129
ABBILDUNG 95FRANCK-CONDON-DIAGRAMME ZUR SCHEMATISCHEN VERANSCHAULICHUNG DER $S_0 \rightarrow S_1$ ANREGUNG (BLAU) IN DMA-NDBF-OH UND DIE ERWARTETEN RELAXATIONSWEGE AUS DEN BESETZTEN ZUSTÄNDEN. (A) IN UNPOLARER UMGEBUNG FINDET DIE ANREGUNG IN DEN CT-ZUSTAND (GRÜN) UND DER ÜBERGANG VIA CI (GRÜNES DREIECK) IN DEN LE-ZUSTAND (ROSA) STATT. AUS DEM LE-ZUSTAND BESTEHT DIE MÖGLICHKEIT DER ABSPALTUNG DER ABGANGSGRUPPE (PINK) SOWIE DER EMISSION (MINTGRÜN) UND DER NICHT-STRAHLENDEN RELAXATION (GRAU) IN DEN GRUNDZUSTAND. (B) IN POLARER UMGEBUNG WIRD DER CT-ZUSTAND ENERGETISCH ABGESENKT. ES KOMMT ZUM STRAHLENDEN (MINTGRÜN) UND NICHT-STRAHLENDEN (GRAU) ZERFALL DES ANGEREGTEN ZUSTANDS. ¹⁷¹	130
ABBILDUNG 96 ABSORPTIONSSPEKTREN VOR UND NACH BELICHTUNG VON DMA-NDBF BEI 420 NM (3,7 MW) BEI 20 °C IN (A) TOLUOL UND (C) METHANOL. AUFTRAGUNG DES ABSORPTIONSMAXIMUMS DER EDUKT- UND DER PHOTOPRODUKTBANDE IN (B) TOLUOL UND (D) METHANOL MIT DER JEWEILIGEN ERMITTELTEN FREISETZUNGQUANTENAUSBEUTE IN PROZENT.....	130
ABBILDUNG 97 .ABSORPTIONS- UND EMISSIONSSPEKTREN VON DMA-NDBF IN (A) TOLUOL, (B) ISOPROPANOL UND (C) METHANOL. DIE EMISSIONSBANDEN IN (B) UND (C) KÖNNEN DURCH ADDITION DER SKALIERTEN TOLUOLEMISSION (GEPUNKTET, HELLGRAU) UND EINER GAUSSFUNKTION MIT EINEM MAXIMUM BEI 610 NM (GEPUNKTET, DUNKELGRAU) DARGESTELLT WERDEN (GEPUNKTET, SCHWARZ).	132
ABBILDUNG 98TRANSIENTE ABSORPTIONSDATEN VON DMA-NDBF NACH ANREGUNG BEI 387,5 NM MIT EINER ANREGPULSINTENSITÄT VON ~ 20 NJ/PULS IN (A) TOLUOL, (B) ISOPROPANOL UND (C) METHANOL.	133
ABBILDUNG 99 .. SPEKTREN BEI FESTEN VERZÖGERUNGSZEITEN VON DMA-NDBF IN TOLUOL NACH ANREGUNG BEI 387,5NM. ZU BEGINN SIND ESA UND SE ZU ERKENNEN. (I) SPÄTER FOLGT DIE VERSCHIEBUNG DER SE BANDE (SE SHIFT') UND DANACH (II) SIND PA'' UND SE'' SIGNALE ZU BEOBACHTEN.	134
ABBILDUNG 100 SPEKTREN BEI FESTEN VERZÖGERUNGSZEITEN VON DMA-NDBF IN (A) ISOPROPANOL, (B) METHANOL UND (C) DMSO NACH ANREGUNG BEI 387,5 NM (~ 20 NJ/PULS).	135
ABBILDUNG 101 . SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES ENERGIEDIAGRAMMS VON DMA-NDBF IN EINER (A) UNPOLAREN UND (B) POLAREN	

UMGEBUNG. (A) DIE ANREGUNG AUS DEM GRUNDZUSTAND S_0 (SCHWARZ) FINDET IN EINEN ZUSTAND MIT LADUNGSTRANSFERCHARAKTER (MINTGRÜN) STATT. ES KOMMT IN GERINGEM MAßE ZUR FLUORESZENZ MIT EINEM MAXIMUM BEI ~ 550 NM (MINTGRÜNER PFEIL) UND ZUR FREISETZUNG DER ABGANGSGRUPPE (PINKFARBENER PFEIL). MIT GRÖßTER WAHRSCHEINLICHKEIT FINDEN JEDOCH STRAHLUNGSLOSE RELAXATIONSPROZESSE (GRAUE PFEILE) STATT. (B) IN POLAREN LÖSUNGSMITTELN ERFAHREN ICT ZUSTÄNDE (GELB) EINE STABILISIERUNG UND WERDEN ENERGETISCH ABGESENKT (GELB/SCHWARZER PFEIL). DIE WAHRSCHEINLICHKEIT EINES ÜBERGANGS VIA CI IN DEN ICT-ZUSTAND STEIGT DAMIT AN, WAS DIE ABNAHME DER UNCAGING-QUANTENAUSBEUTE BEDINGT. DIE FLUORESZENZ AUS DIESEM ICT-ZUSTAND IST ROTVERSCHOBEN MIT EINEM MAXIMUM UM 610 NM UND ZERFÄLLT SCHNELL (MINTGRÜNER PFEIL). 136

ABBILDUNG 102 (A) ABSORPTIONSÄNDERUNG VON AZ-NDBF-OH IN TOLUOL IM LAUFE EINES BELICHTUNGSEXPERIMENTS ($\lambda_{\text{exc}} = 420$ NM, 3,7 MW, 20 °C, 1 H). (B) INTENSITÄT DER ABSORPTIONSMAXIMA ($\lambda = 406,5$ NM UND 481,0 NM) IN ABHÄNGIGKEIT DER BELICHTUNGSDAUER. 138

ABBILDUNG 103 ABSORPTIONSSPEKTREN VOR UND NACH BELICHTUNG VON AZ-NDBF IN (A) ISOPROPANOL UND (B) METHANOL BEI 420 NM ($\sim 3,7$ MW, 20 °C). 138

ABBILDUNG 104 NORMIERTE ABSORPTIONS- UND EMISSIONSSPEKTREN VON DMA-NDBF (GRAU) UND AZ-NDBF (SCHWARZ) IN TOLUOL. 139

ABBILDUNG 105 . ABSORPTIONS- UND EMISSIONSSPEKTREN VON AZ-NDBF IN (A) ISOPROPANOL UND (B) METHANOL. DIE FLUORESZENZ WURDE NACH ANREGUNG BEI 400 NM AUFGENOMMEN. 139

ABBILDUNG 106 TRANSIENTE DATEN VON AZ-NDBF IN (A) TOLUOL, (B) ISOPROPANOL UND (C) METHANOL NACH ANREGUNG BEI 387,5 NM (20,4 NJ/PULS). 140

ABBILDUNG 107(A) ZWEI-PHOTONEN INDUZIERTE FLUORESZENZ VON DMA-NDBF IN TOLUOL BEI EINER ANREGUNGSINTENSITÄT VON 400 MW IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ANREGUNGSWELLENLÄNGE (760 NM – 830 NM). (B) AUFTRAGUNG DER MAXIMALEN ZWEI-PHOTONEN INDUZIERTEN FLUORESZENZINTENSITÄT GEGEN DIE ANREGUNGSWELLENLÄNGE. (C) FLUORESZENZSPEKTREN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER INTENSITÄT DER ANREGUNG (50 MW – 830 MW) BEI 770 NM. (D) LOGARITHMISCHE AUFTRAGUNG DER FLUORESZENZINTENSITÄT IM MAXIMUM (550 NM) GEGEN DIE ANREGUNGSINTENSITÄT BEI 770 NM. DIE LINEARE ANPASSUNG

(SCHWARZ, GRAU, HELLGRAU) DER DATENPUNKTE (ROSA) ZEIGTE DEN ANNÄHERND QUADRATISCHEN ZUSAMMENHANG FÜR DIE FLUORESZENZ NACH ANREGUNG MIT INTENSITÄTEN <400 MW (HELLGRAU).	141
ABBILDUNG 108 (A) ZWEI-PHOTONEN INDUZIERTER FLUORESZENZ VON AZ-NDBF IN TOLUOL IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ANREGUNGSWELLENLÄNGE. (B) LOGARITHMISCHE AUFTRAGUNG DER INTENSITÄT IM FLUORESZENZMAXIMUM GEGEN DIE ANREGUNGSENERGIE BEI 770 NM.	142
ABBILDUNG 109 . NORMIERTE FLUORESZENZSPEKTREN VON DMA- UND AZ-NDBF IN TOLUOL NACH ANREGUNG BEI 760 NM (400 MW).	143
ABBILDUNG 110 . NORMIERTE FLUORESZENZSPEKTREN VON DMA- UND AZ-NDBF IN DMSO NACH ANREGUNG BEI 760 NM (600 MW).	143
ABBILDUNG 111 FLUORESZENZINTENSITÄT IM JEWEILIGEN MAXIMUM VON DMA- (PINK) UND AZ-NDBF (BLAU) IN TOLUOL (PUNKTE) UND DMSO (QUADRATE) IN ABHÄNGIGKEIT DER ANREGUNGSWELLENLÄNGE.	144

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	<i>Optische Eigenschaften von oNB-, Cumarin-, NDBF- oder BODIPY-Photocages.</i>	13
Tabelle 2	<i>Chemikalien zur Quantenpunktsynthese.</i>	47
Tabelle 3	<i>ZnSe - Optische Eigenschaften und Syntheseinformationen .</i>	49
Tabelle 4	<i>CdS - Optische Eigenschaften und Syntheseinformationen.</i>	50
Tabelle 5	<i>CdSe - Optische Eigenschaften und Syntheseinformationen.</i>	51
Tabelle 6	<i>ZnSe/ZnS - Optische Eigenschaften und Syntheseinformationen.</i>	52
Tabelle 7	<i>CdS/ZnS- Optische Eigenschaften und Syntheseinformationen.</i>	53
Tabelle 8	<i>CdSe/ZnS- Optische Eigenschaften und Syntheseinformationen.</i>	53
Tabelle 9	<i>Zeitkonstanten und Amplituden der Fluoreszenzzerfälle von CdSe, CdSe-oDyade und -cDyade..</i>	108
Tabelle 10	<i>Zeitkonstanten der exponentiellen Anpassung der Einzeltransienten (550 nm) von CdSe und CdSe-oDyade und -cDyade..</i>	110
Tabelle 11	<i>Zeitkonstanten und Amplituden der exponentiellen Anpassung der Einzeltransienten (585 nm) von CdSe und CdSe-oDyade und -cDyade..</i>	119

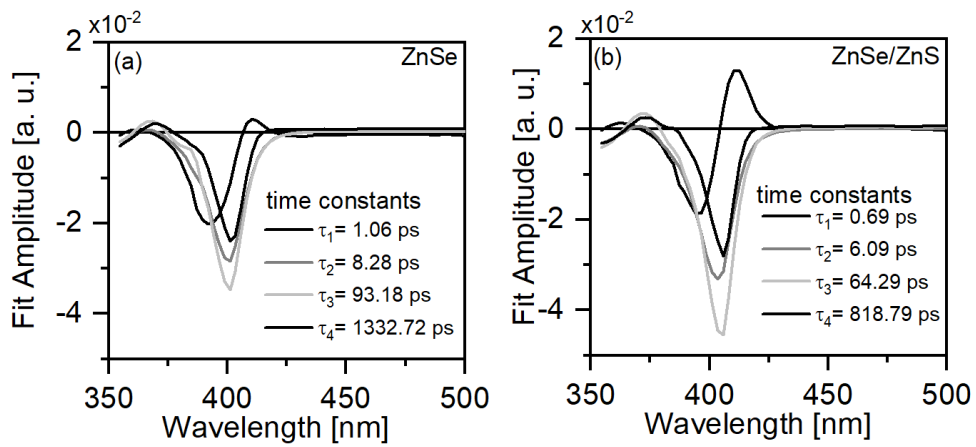
Abkürzungsverzeichnis

AK	Arbeitskreis
ATP	Adenosintriphosphat
Az	Azetidinyl
BBO	β -Barium-Borat
BODIPY	Bordipyrrromethen
cAMP	Cyclisches Adenosinmonophosphat
CaF₂	Calciumfluorid
Cage	Photolabile Schutzgruppe, auch <i>Photocage</i>
CLiC	DFG-Graduiertenkolleg zum Thema <i>Complex Light Control</i>

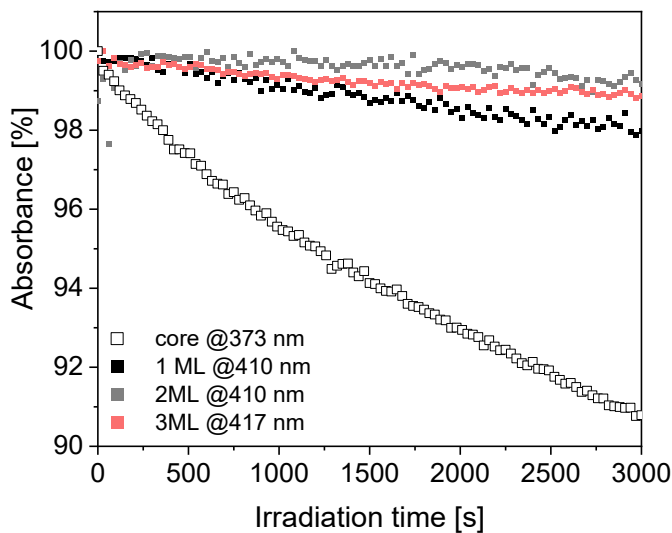
CT	Ladungstransfer (engl. <i>charge transfer</i>)
cw	Dauerstrich (engl. <i>contious wave</i>)
DMA	Dimethylamino-Gruppe
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DTE	Dithienylethen
DYE	Farbstoff (engl. <i>dye</i>), in der vorliegenden Arbeit wird der Farbstoff Cumarin 343 damit bezeichnet
EET	Energietransfer (engl. <i>excitation energy transfer</i>)
ESA	Absorption durch angeregten Zustand (engl. <i>excited state absorption</i>)
EtOH	Ethanol
FRET	Förster-Resonanz-Energietransfer
fs	Femtosekunde
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GSB	Grundzustandsbleichen
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. <i>high performance liquid chromatography</i>)
CI	konischen Übergang (engl. <i>conical intersection</i>)
ICT	Intramolekularer Ladungstransfer (engl. <i>intramolecular charge transfer</i>)
IR	Infraroter Spektralbereich
IRF	Instrumentelle Antwortfunktion (engl. <i>instrumental response function</i>)
LE	Lokal angeregter Zustand (engl. <i>locally excited state</i>)
LED	Leuchtdiode (engl. <i>light-emitting diode</i>)
LG	Abgangsgruppe (engl. <i>leaving group</i>)
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
oNB	<i>ortho</i> -Nitrobenzyl photolabile Schutzgruppe
NDBF	Nitrodibenzofuran
NOPA	Nicht-kollineare optische parametrische Verstärkung (engl. <i>noncollinear optical parametric amplification</i>)
ns	Nanosekunde
NVOC	Nitroveratryloxycarbonyl Schutzgruppe
OA	Ölsäure
ODE	1-Octadecen
PA	Photoinduzierte Absorption
PDI	(engl. <i>perylene\underline{d}iimide</i>)
PICT	Planarer intramolekularer Ladungstransfer (engl. <i>planar intramolecular charge transfer</i>)

PMT	Photomultiplier
PNA	<i>para</i> -Nitroanillin
ps	Pikosekunde
<i>pss</i>	Photostationärer Zustand
QD	Quantenpunkt (engl. <i>quantum dot</i>)
RNA	Ribonukleinsäuren
SE	Stimulierte Emission
SFG	Summenfrequenz (engl. <i>sum frequency generation</i>)
SHG	Frequenzverdopplung (engl. <i>second harmonic generation</i>)
TA	Transiente Absorption
TCSPC	Zeitkorrelierte Einzelphotonenmessung (engl. <i>Time-correlated single photon counting</i>)
TICT	Gedrehter intramolekularer Ladungstransfer (engl. <i>twisted intramolecular charge transfer</i>)
TOP	Trioctylphospin
TOPO	Trioctylphosphinoxid -
TPiF	Zwei-Photonen induzierte Fluoreszenz (engl. <i>two-photon induced fluorescence</i>)
TDPA	n-Tetradecyl-phosphonsäure
UV	Ultravioletter Spektralbereich
vis	Sichtbarer Spektralbereich (engl. <i>visible</i>)

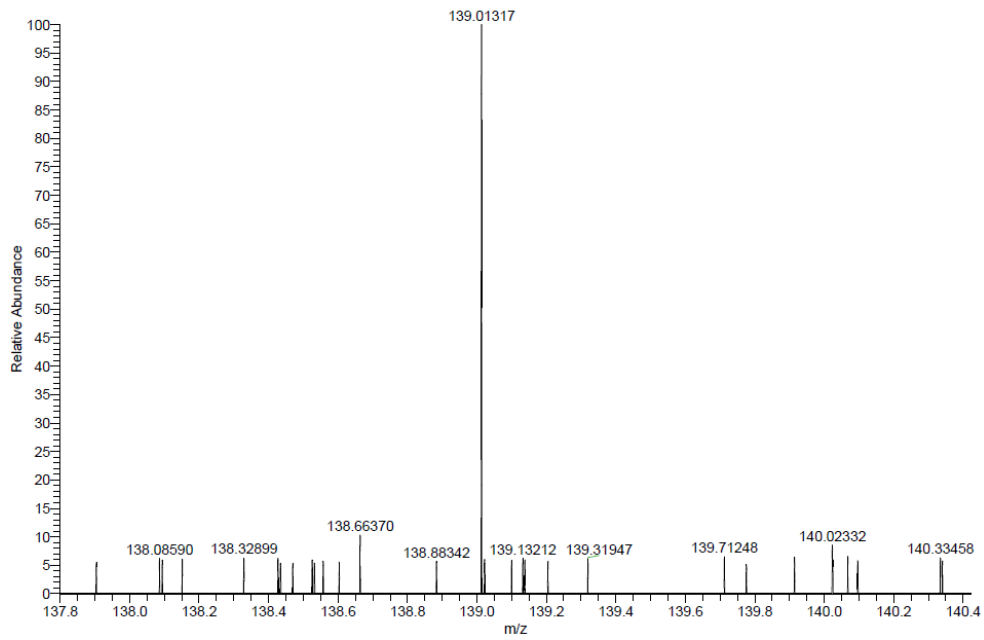
Appendix



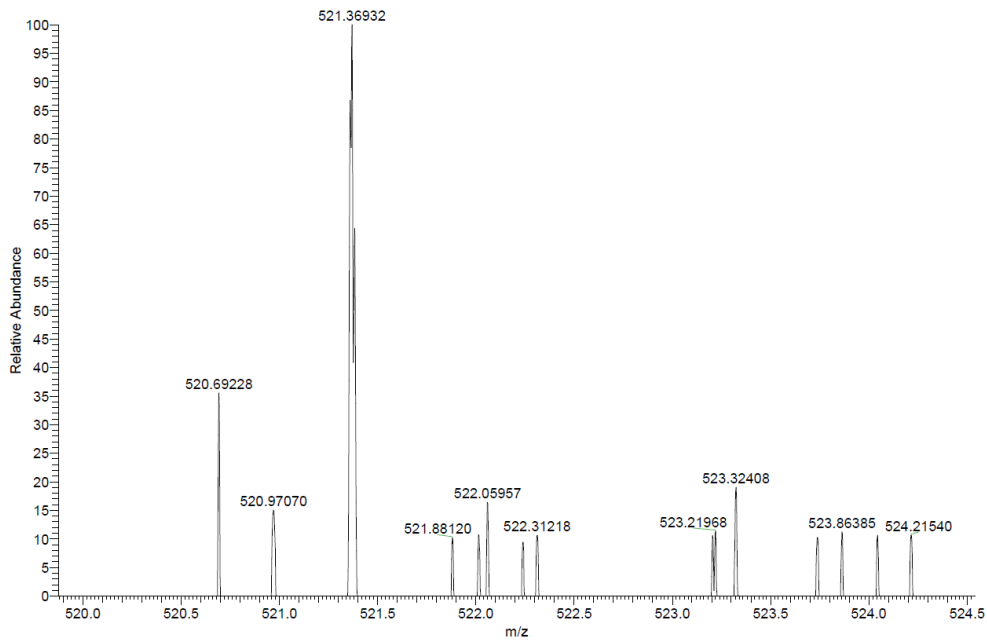
Appendix 1 DAS (a) der ZnSe Kerne und (b) ZnSe/ZnS Partikel mit Zeitkonstanten der GLA (387,5 nm, 40 nJ/Puls).



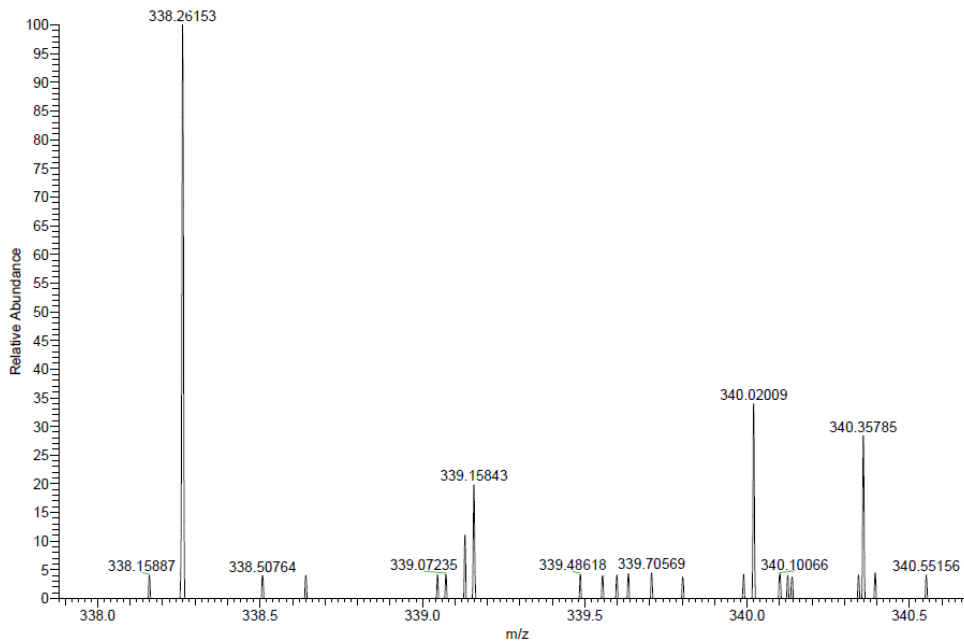
Appendix 2 Photostabilitätsmessung der CdS Kerne (core) und der CdS/ZnS Partikel mit einer, zwei und drei Monolagen (ML) an ZnS. Die Absorption des niedrigsten exzitonischen Übergangs in Prozent wird gegen die Belichtungsdauer aufgetragen. Belichtet wurde bei 20 C für 1 h mit UV-Licht (365 nm, 3mW) in Toluol.



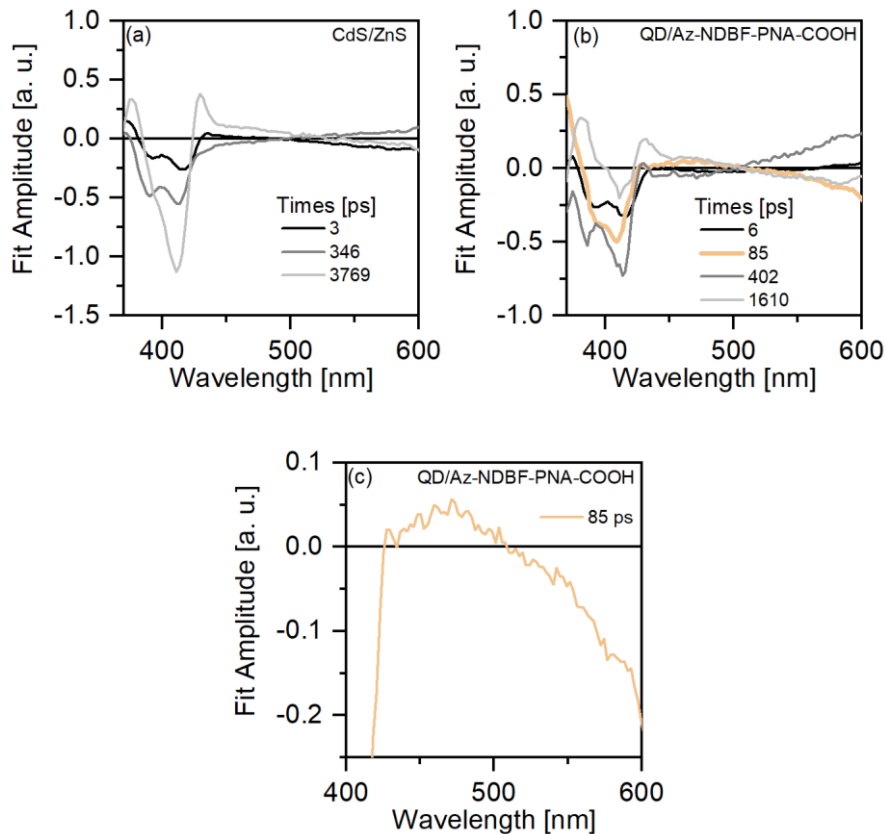
Appendix 3 MALDI-MS im Messbereich um 138 Da zur Analyse der Photoprodukte der Belichtung von Az-NDBF-PNA-COOH. Das gefundene Signal entspricht der freien Abgangsgruppe PNA.



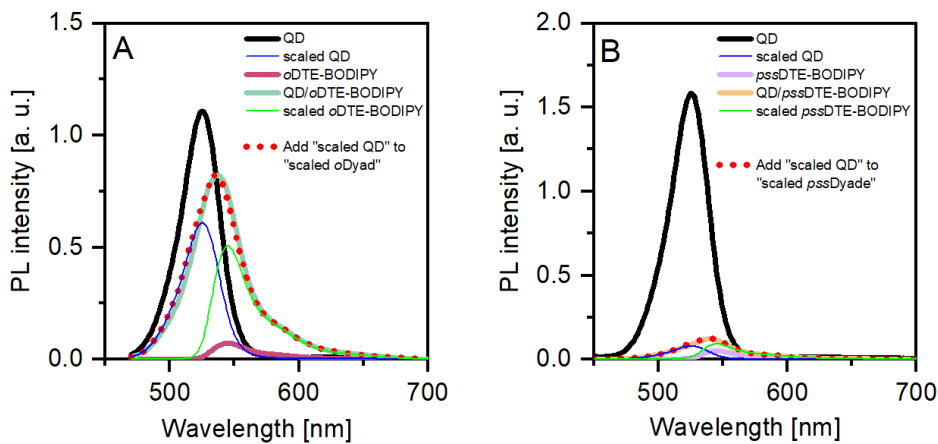
Appendix 4 MALDI-MS im Messbereich um 338 Da zur Analyse der Photoprodukte der Belichtung von Az-NDBF-PNA-COOH. Das gefundene Signal entspricht der Keto-carbonsäure des Nitrosoprodukts.



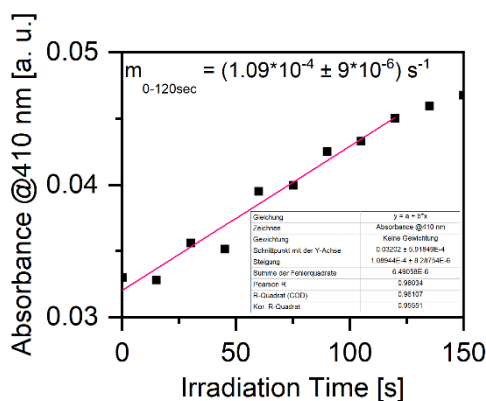
Appendix 5 MALDI-MS im Messbereich um 520 Da zur Analyse der Photoprodukte der Belichtung von Az-NDBF-PNA-COOH. Das gefundene Signal entspricht dem Edukt Az-NDBF-PNA-COOH.



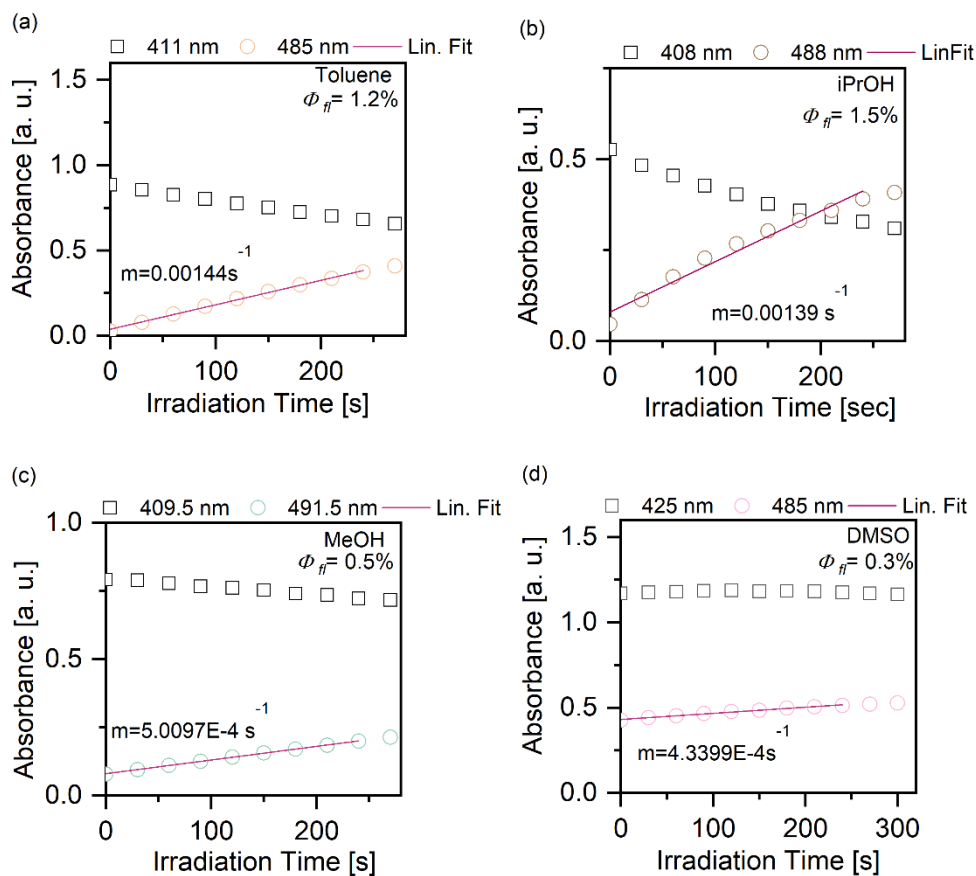
Appendix 6 Ergebnisse der GLA der transienten Absorptionsdaten von (a) CdS/ZnS und (b) CdS/ZnS/Az-NDBF-PNA-COOH nach Ein-Photonen-Anregung. Den DAS sind die Zeitkonstanten zu entnehmen. (c) DAS der zusätzliche Zeitkonstante des Hybridsystems im Bereich der Absorption und Emission der photolabilen Schutzgruppe.



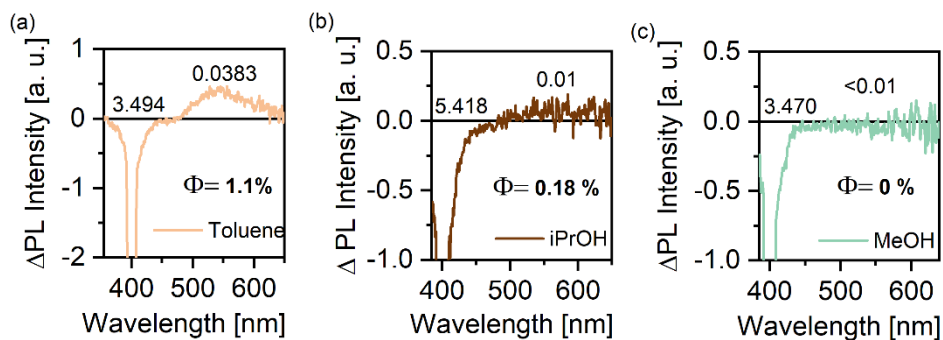
Appendix 7 Emissionsspektren nach Anregung bei 430 nm. (A) Spektren von CdSe/ZnS, oDTE-BODIPY und Hybridsystem bestehend aus den beiden Komponenten. Zusätzlich sind die skalierten Spektren von Quantenpunkt (blau) und oDTE-BODIPY (grün) sowie die Summe aus den skalierten Spektren (rot gepunktet) gezeigt. (B) Spektren von CdSe/ZnS, pssDTE-BODIPY und Hybridsystem bestehend aus den beiden Komponenten. Zusätzlich sind die skalierten Spektren von Quantenpunkt (blau) und pssDTE-BODIPY (grün) sowie die Summe aus den skalierten Spektren (rot gepunktet) gezeigt.



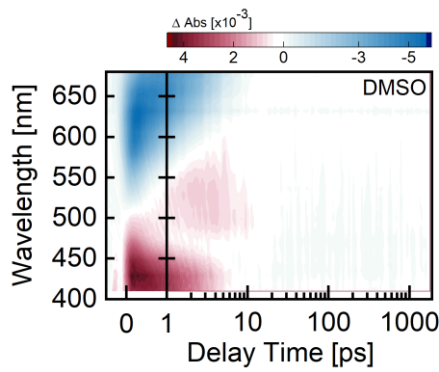
Appendix 8 Absorption des Nitroso-Photoprodukts gegen die Belichtungsdauer. Belichtet wurde NVOC-Adenin in DMSO bei 365 nm (~ 3 mW). Die Datenpunkte wurden bis zu einer Belichtungsdauer von 115 s linear angepasst und die ermittelte Steigung zur Berechnung der Freisetzungs-Quantenausbeute eingesetzt. Die Quantenausbeute beträgt 1,1 %.



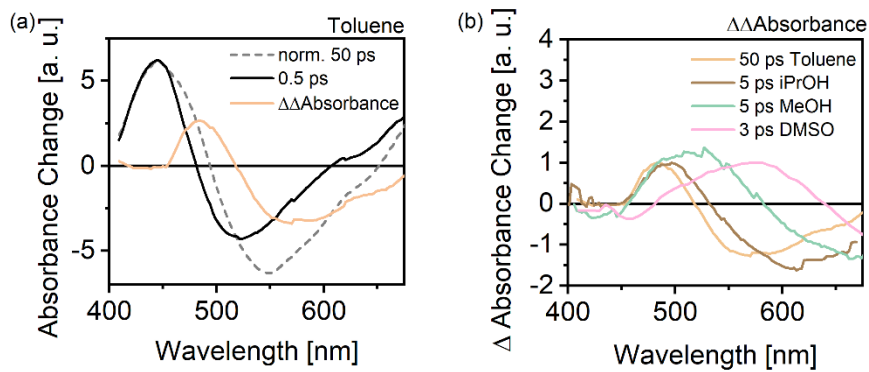
Appendix 9 Intensität des Absorptionsmaximums der DMA-NDBF Verbindung (Vierecke) und des Maximums des Photoprodukts (Kreise) gegen die Belichtungsdauer (420 nm, 3,7 mW, 20°C) in den Lösungsmitteln (a) Toluol, (b) Isopropanol, (c) Methanol und (d) DMSO. Der Anstieg der Produktbande wurde zwischen 0 – 250 s linear angepasst. Die Steigung der linearen Anpassung wurde zur Berechnung der Freisetzungsausbeute verwendet.



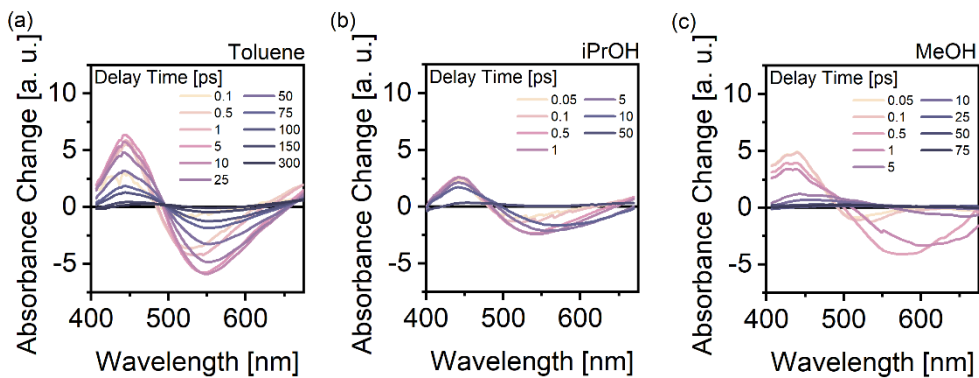
Appendix 10 Messungen der Fluoreszenzquantenausbeute mittels Ulbricht-Kugel von DMA-NDBF in (a) Toluol, (b) Isopropanol und (c) Methanol nach Anregung bei 400 nm. Es wurde die Differenz aus Anregung und Emission gebildet und durch Integration der jeweiligen Bereiche die Fläche unter der Kurve berechnet. Die Werte sind in die Graphen eingetragen. Der Quotient der beiden Werte ergibt die ermittelte Quantenausbeute.



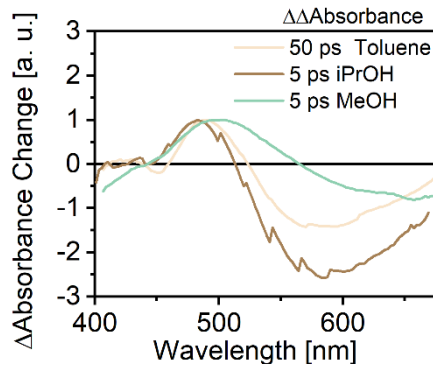
Appendix 11 TA Daten von DMA-NDBF in DMSO nach Anregung bei 387,5 nm.



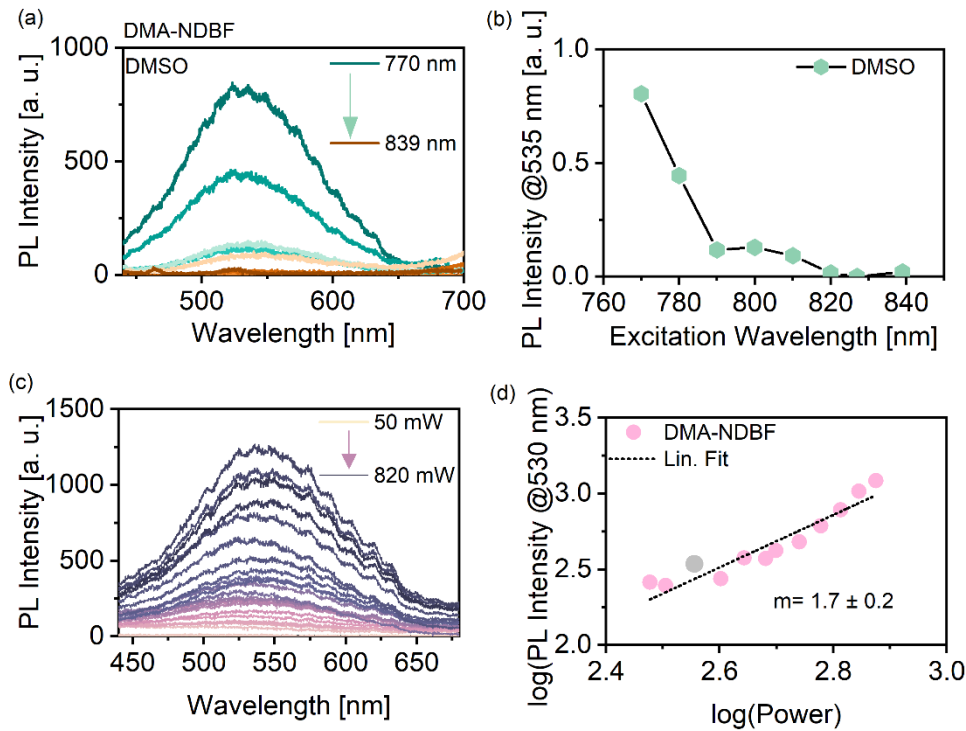
Appendix 12 (a) Spektren bei festen Verzögerungszeiten von DMA-NDBF in Toluol nach Anregung bei 387,5 nm. Es wurde das Spektrum bei einer kurzen Verzögerungszeit (schwarz) von einem Spektrum mit PA Signal (grau) subtrahiert. Zuvor wurden die Spektren auf das ESA Signal bei ~ 450 nm normiert. Die Differenz und somit das vermutliche Spektrum des photoinduzierten neuen Zustands ist in Gelb dargestellt. (b) Normierte Differenzspektren aus den Spektren bei festen Verzögerungszeiten aller untersuchten Lösungsmittel.



Appendix 13 Spektren bei festen Verzögerungszeiten von Az-NDBF in (a) Toluol, (b) Isopropanol und (c) Methanol nach Anregung bei 387,5 nm.



Appendix 14 Spektren bei festen Verzögerungszeiten von Az-NDBF nach Anregung bei 387,5 nm. Es wurde das Spektrum bei einer kurzen Verzögerungszeit von einem Spektrum mit PA Signal subtrahiert. Zuvor wurden die Spektren auf das ESA Signal bei ~ 450 nm normiert. Die Differenzen und somit die vermutlichen Spektren des photoinduzierten neuen Zustands sind für Az-NDBF in Toluol, Isopropanol und Methanol dargestellt.



Appendix 15 (a) Zwei-Photonen induzierte Fluoreszenz von DMA-NDBF in DMSO bei einer Anregungsintensität von 400 mW in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. (b) Auftragung der Maxima der Zwei-Photonen induzierten Fluoreszenz gegen die Anregungswellenlänge. (c) Fluoreszenzspektrum in Abhängigkeit von der Intensität der Anregung bei 770 nm. (d) Logarithmische Auftragung der Fluoreszenzintensität im Maximum gegen die Anregungsintensität bei 770 nm. Die lineare Anpassung der Datenpunkte (rosa, graue Datenpunkte gingen nicht in die Anpassung mit ein) zeigte den annähernd quadratischen Zusammenhang

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Es war eine intensive Zeit mit Höhen und Tiefen und Dank dieser Personen konnte man sich über Höhen doppelt freuen und die Tiefphasen überbrücken.

Allen voran bedanke ich mich von ganzem Herzen bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Josef Wachtveitl, der mir die Möglichkeit gegeben hat diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Ich bedanke mich für seine Geduld, die konstruktiven Gespräche und Denkanstöße sowie für das angenehme Arbeitsklima, zu welchem er maßgeblich beiträgt. Danke, für das entgegengebrachte Vertrauen und die nötigen Freiheiten bei der Umsetzung meiner Ideen.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Alexander Heckel für seine Bereitschaft meine Dissertation als Zweitgutachter zu bewerten bedanken. Weiter bedanke ich mich für seinen Enthusiasmus, den er dem Graduiertenkolleg CLiC entgegenbringt. Es war schön ein Teil davon sein zu dürfen.

Bei Dr. Markus Braun bedanke ich mich für seine Hilfsbereitschaft und all die spannenden Diskussionen, bei denen ich immer etwas gelernt habe.

Meinen Mentoren Prof. Dr. Andreas Dreuw und Dr. Boris Fürtig danke ich für die angenehme Atmosphäre während meiner Mentorengespräche und die Begleitung durch diese Zeit.

Ich bedanke mich bei allen Kooperationspartnern für die gute Zusammenarbeit, hervorzuheben sind hierbei Prof. Dr. Thomas Basché, Yvonne Becker und Robin Krishnathas.

Bei dem gesamten Arbeitskreis Wachtveitl in seiner alten und neuen Zusammensetzung möchte ich mich außerdem sehr für den freundlichen, hilfsbereiten und unterstützenden Umgang und das wirklich sehr gute Arbeitsklima bedanken. Wie bereits erwähnt, habt ihr alle zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt hierbei Phuong Thao Trinh. Es freut mich, dass aus der gemeinsamen Begeisterung für Quantenpunkte eine Freundschaft entstanden ist, die ich nicht mehr missen möchte.

Ein großes Dankeschön gilt auch Dr. Lars Dworak, für den ersten Kontakt zum Arbeitskreis und dem Forschungsgebiet der Quantenpunkte. Danke, dass ich so viel von dir lernen konnte und für die Begleitung über alle drei Abschlussarbeiten hinweg.

Bei Dr. Chahinez Abdellaoui und Marvin Asido bedanke ich mich für die gemeinsame Zeit, die motivierenden Worte und all die gegenseitige Unterstützung während der Anfertigung unserer Arbeiten.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern, meiner Schwester und meinem Mann für alles was war und alles was kommt. Danke für eure unentwegte Unterstützung, Inspiration und Motivation. Ihr wisst wie viel mir das bedeutet. Ein großes Dankeschön auch an meine dazugewonnene Familie Irene, Hans, Theresa, Christoph und Vera, sowie Noah, Neven und Thea.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation über

**„Spektroskopische Charakterisierung von Halbleiter-Quantenpunkten
und deren Hybridsystemen“**

selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass alle Entlehnungen aus anderen Schriften mit Angabe der betreffenden Schrift gekennzeichnet sind.

Ich versichere, die Grundsätze der guten wissenschaftlichen Praxis beachtet, und nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsvermittlung in Anspruch genommen zu haben.

Frankfurt am Main, den

.....

(Unterschrift)

Lebenslauf

Sina Hasenstab (geb. Roth)

PERSÖNLICHE DATEN

Geburtstag 10.05.1992
Geburtsort Erlenbach am Main
Nationalität deutsch

BILDUNGSWEG

10/2017 – 09/2022

Promotion, Chemie

Goethe Universität Frankfurt am Main

Spektroskopische Charakterisierung von Halbleiter-Quantenpunkten und deren Hybridsystemen

10/2015 – 08/2017

Master of Science, Chemie

Goethe Universität Frankfurt am Main

Synthese und Charakterisierung von Nanoheterostrukturen und deren Komplexen mit redoxaktiven organischen Verbindungen

10/2011 – 09/2015

Bachelor of Science, Chemie

Goethe Universität Frankfurt am Main

Wachstum von Halbleiter-Nanokristallen auf TiO₂-Filmen und deren Charakterisierung

09/2008 – 08/2011

Abitur

Fachoberschule Aschaffenburg

09/2002 – 08/2008

Mittlere Reife

Staatliche Realschule Hösbach

