

Schnelle Interkombination aromatischer Carbonylverbindungen am Beispiel von Thioxanthon und Anthrachinon

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Torben Tobias Villnow
aus Düsseldorf

Düsseldorf, Januar 2015

aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Heinrich - Heine - Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich - Heine - Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Peter Gilch
Korreferent: Prof. Dr. Rainer Weinkauff

Tag der mündlichen Prüfung: 05.02.2015

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	3
1 Einleitung	6
1.1 Aromatische Carbonyle	6
1.1.1 Thioxanthon	7
1.1.2 Anthrachinon	8
1.2 Gliederung der Arbeit	9
2 Photophysikalische Grundlagen relevanter Prozesse	11
2.1 Absorption und Emission	13
2.2 Nicht-strahlende Prozesse	21
2.2.1 Innere Konversion	23
2.2.2 Interkombination	24
2.2.3 Theorie des Elektrontransfers	28
2.3 Prozesse auf einer Potentialfläche	32
2.3.1 Dynamische Solvatation	32
2.3.2 Schwingungsrelaxation	33
3 Experimentelle Methoden	34
3.1 Experimentelle Aufbauten	34
3.1.1 Transiente Absorptionsspektroskopie	34
3.1.2 Schmierbild-Kamera	38
3.1.3 Kerr-Schalter	39
3.2 Auswerteverfahren	41
3.2.1 Globale Analyse mittels multiexponentieller Anpassung	43
3.2.2 Integration stimulierter Emission	44
3.3 Experimentelle Parameter und weitere verwendete Geräte	45
4 Interkombination und verzögerte Fluoreszenz von Thioxanthon	52
4.1 Bekanntes zur Photophysik des Thioxanthon	52

4.2	Stationäre Messungen	60
4.3	Zeitaufgelöste Messungen in protisch polaren Lösungsmitteln	66
4.3.1	Transiente Absorptionsmessungen	66
4.3.2	Bestimmung der Triplettquantenausbeute	71
4.3.3	Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen mit der Schmierbild-Kamera	73
4.3.4	Einsatz von 1-Methylnaphthalin als Triplettlöscher	75
4.3.5	Dynamische Solvatation und Interkombination	79
4.3.6	Temperaturabhängigkeit	83
4.3.7	Kinetisches Modell	87
4.3.8	Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen	93
4.4	Einfluss der Anregungsenergie in MeOH	99
4.5	Zeitaufgelöste Messungen in aprotisch polaren Lösungsmitteln	106
4.5.1	Messungen von Thioxanthon in Dimethylsulfoxid, Acetonitril und Aceton	106
4.6	Einfluss der Anregungsenergie in aprotischen Lösungsmitteln	113
4.7	Zeitaufgelöste Messungen in unpolaren Lösungsmitteln	114
4.7.1	Messungen von Thioxanthon in Cyclohexan	114
5	Interkombination von Anthrachinon	120
5.1	Photophysikalische Eigenschaften von Anthrachinon	120
5.2	Anthrachinon-Triplett in Abhängigkeit der Substitution	123
6	Elektrontransfereigenschaften einer Anthrachinon-Phenothiazinverbindung	128
6.1	Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Verbindung	128
6.2	Transiente Absorptionsmessungen	130
6.2.1	Identifizierung des ladungstrennten Zustandes	130
6.2.2	Bildung und Zerfall des ladungstrennten Zustandes	136
6.3	Betrachtung des Elektrontransfers im Rahmen der Marcus-Theorie	143
	Abbildungsverzeichnis	148
	Tabellenverzeichnis	152
	Literaturverzeichnis	153
	Danksagung	173

Zusammenfassung

Durch Licht hervorgerufene photochemische und photophysikalische Prozesse sind in der Natur und Technik von größter Bedeutung. Diese Prozesse beginnen mit der Absorption von Photonen, was zur Besetzung elektronisch angeregter Zustände führt. Angeregte Zustände unterscheiden sich untereinander insbesondere durch die Spinzustände in ihrem Verhalten. Singulettzustände sind in der Regel kurzlebig und emittieren Fluoreszenzlicht, wohingegen Triplettzustände meist langlebig sind und somit chemische Reaktionen begünstigen. Im Zuge der Interkombination wechselt das Molekül zwischen diesen Zuständen. Vielfach wird die Interkombination in der Literatur als langsam im Vergleich zur inneren Konversion (Übergänge unter Erhalt der Multiplizität) beschrieben. Es zeigt sich mehr und mehr, dass dies häufig nicht zutrifft. Innerhalb dieser Arbeit wurde die schnelle Interkombination an den zwei Systemen Thioxanthon und Anthrachinon untersucht.

In früheren Untersuchungen zum Thioxanthon wurde festgestellt, dass es gleichzeitig fluoreszierend zerfallen und Triplettenergie übertragen kann, also ein Gleichgewicht zwischen Singulett- und Triplettzustand vorliegt. Dieses Phänomen wurde in der vorliegenden Arbeit intensiv mit transientser Absorptionsspektroskopie und zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie (im Femto- und Nanosekundenbereich) untersucht. Für protische Lösungsmittel wurde eine schnelle Gleichgewichtseinstellung (<10 ps) zwischen Singulett- und Triplettzustand beobachtet. Dieses Gleichgewicht wird durch strahlende und nicht-strahlende Übergänge in den Grundzustand sowie insbesondere die innere Konversion in einen tieferen Triplettzustand entvölkert. Da zwischen den Potentialenergieflächen der Triplettzustände keine gut erreichbare Kreuzung vorliegt, ist dieser Übergang für eine innere Konversion sehr langsam und ermöglicht somit Fluoreszenzquantenausbeuten im zweistelligen Prozentbereich. Aus den erhaltenen Daten konnten zudem zahlreiche photophysikalische Parameter, wie die Gleichgewichtskonstante, die Zeitkonstanten und Quantenausbeuten, sowie deren Temperaturabhängigkeit ermittelt werden. Es wurde darauf basierend ein detailliertes kinetisches Modell mit allen relevanten Geschwindigkeitskonstanten entwickelt. Die Ergebnisse wurden weiterhin mit quantenchemischen Berechnungen verglichen, wodurch sich ein konsistentes Bild ergeben hat. Weitere Messungen in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge deuten darauf hin, dass Überschussenergie den Übergang in einen höheren Singulettzustand ermöglicht. Messungen in weniger polaren/protischen Lösungs-

mitteln konnten zudem Aufschluss über die kinetischen Vorgänge in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität bzw. -protizität liefern.

Als zweites Molekül wurde Anthrachinon untersucht, dessen Interkombination mit <1 ps sehr schnell von statten geht. Diese Untersuchungen erfolgten zum Einen an einfach substituierten Derivaten des Anthrachinons unter Änderung der Ringsubstitution an der 2-Position. Eine geringe Änderung der Substitution hat einen erstaunlich starken Einfluss auf die spektrale Signatur des Triplettpektrums. Zum Anderen wurde Anthrachinon in seiner Funktion als Elektronakzeptor in einer Verbindung mit dem Elektronendonator Phenothiazin untersucht. Die potentielle Einsatzfähigkeit der Verbindung in organischen Photovoltaikzellen konnte nachgewiesen werden, indem gezeigt wurde, dass das Molekül sehr schnell in den ladungstrennten Zustand übergeht (<10 ps) und dieser lange bestehen bleibt (~ 10 μ s). Die Ladungstrennung kann sowohl aus dem Singulett-, als auch aus dem Triplettzustand des Anthrachinons erfolgen. Allerdings ist nur der aus dem Triplettzustand gebildete, ladungstrennte Zustand aufgrund des spinverbotenen Übergangs in den Grundzustand langlebig.

Abstract

Light induced photochemical and photophysical processes are of uttermost importance in nature and technical applications. These processes are initiated by the absorption of photons, leading to the population of excited states. Excited states may be classified by their spin states (e.g. singlet or triplet) which often strongly differ in their behavior. Singlet-states are normally short-lived and emit fluorescent light, whereas triplet-states are usually long-lived and therefore favor chemical reactions. In the course of intersystem crossing the molecule transitions between these states. In many cases intersystem crossing is described as slow compared to internal conversion (transitions with preservation of multiplicity). Several recent studies have shown that this does not need to be the case. Within this work the fast intersystem crossing of two systems (thioxanthone and anthraquinone) has been investigated.

In earlier investigations regarding thioxanthone it was determined, that it can undergo fluorescent decay and act as a triplet energy donor at the same time, thus being in an equilibrium between the singlet- and triplet-state. This phenomenon was extensively examined in the present work with the use of transient absorption spectroscopy and time-resolved fluorescence spectroscopy (both in the femto- and nanosecond time range). For protic solvents a rapid equilibration (<10 ps) between the singlet- and triplet-state was observed. This equilibrium is depopulated through radiative and non-radiative transitions to the ground state and particularly by internal conversion to a lower triplet-state. Since no easily accessible crossing between the potential energy surfaces of the two triplet-states is present, the internal conversion is very slow and permits fluorescence quantum yields in the two-digit percent range. From the obtained data several photophysical parameters, like the equilibrium constant, time constants and quantum yields as well as their temperature dependency could be determined. Based on these parameters a detailed kinetic model with all relevant rate constants was developed. Furthermore the results were compared to quantum-chemical calculations, resulting in a consistent picture. Additional measurements in dependence of the excitation wavelength suggest that excess energy facilitates the transition into a higher singlet-state. Measurements in less polar/protic solvents have provided information about the kinetic processes in dependence of the solvent polarity/-proticity.

As a second molecule, anthraquinone, whose intersystem crossing occurs with less than 1 ps, was investigated. On the one hand this investigation was performed on single substituted derivatives of anthraquinone, whose substitution was changed at the 2-position of the ring structure. A small change in substitution has an astonishingly strong influence on the spectral shape of the triplet-spectrum. Additionally, anthraquinone was investigated in its function as an electron-acceptor in a compound with the electron-donor phenothiazine. The potential utilizability of this compound in organic photovoltaic cells was demonstrated, by showing, that the charge separated state is established very quickly (<10 ps) and persists for a long time (~ 10 μ s). The charge separation can occur from the singlet- as well as the triplet-state of anthraquinone. However only the charge separated state originating from the anthraquinone triplet-state is long lived due to the spin-forbidden transition to the ground-state.

Publikationen

Einige Inhalte und Abbildungen dieser Arbeit erschienen in gleicher oder ähnlicher Form in folgenden Publikationen:

- Torben Villnow, Gerald Ryseck, Vidisha Rai-Constapel, Christel M. Marian, and Peter Gilch. Chimeric Behavior of Excited Thioxanthone in Protic Solvents: I. Experiments. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(50), 11696-11707, **2014**.
- Vidisha Rai-Constapel, Torben Villnow, Gerald Ryseck, Peter Gilch, and Christel M. Marian. Chimeric Behavior of Excited Thioxanthone in Protic Solvents: II. Theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(50), 11708-11717, **2014**.
- Sarah Bay, Torben Villnow, Gerald Ryseck, Vidisha Rai-Constapel, Peter Gilch, and Thomas J. J. Müller. The ugi four-component reaction route to photoinducible electron-transfer systems. *ChemPlusChem*, 78(2), 137-141, **2013**.

Weitere Veröffentlichungen

- Sascha Fröbel, Laura Buschhaus, Torben Villnow, Oliver Weingart, and Peter Gilch, The Photoformation of a Phthalide: A Ketene Intermediate Traced by FSRs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 376-386, **2015**.
- Gerald Ryseck, Torben Villnow, Stefan Hugenbruch, Klaus Schaper, and Peter Gilch, Strong impact of the solvent on the photokinetics of a 2(1H)-pyrimidinone, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 12(8), 1423-1430, **2013**.
- Thomas Schmierer, Gerald Ryseck, Torben Villnow, Nadja Regner, and Peter Gilch, Kasha or state selective behavior in the photochemistry of ortho-nitrobenzaldehyde?, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 11(8), (2012), 1313-1321, **2012**.

1 Einleitung

Licht ist die essentielle Energiequelle des Lebens. Die Strahlungsenergie der Sonne wird durch die Photosynthese in biochemisch nutzbare Energie umgewandelt. Zudem gibt es in der Natur viele weitere bedeutende Vorgänge, wie den Sehprozess^[1], die auf die Einwirkung des Lichtes angewiesen sind. Auch in Technik und Forschung kommen den durch die Absorption von Photonen angetriebenen Prozessen große Bedeutung zu. Hervorgehoben sei dabei die Photovoltaik. Nach den aktuellsten Zahlen des Fraunhofer-Instituts für solare Energiesysteme liefern die Photovoltaiksysteme Deutschlands 5,7% des benötigten Stroms mit steigender Tendenz^[2]. In einer Zeit in der die Energieabhängigkeit größer als je zuvor und das Ende fossiler Brennstoffe absehbar ist, wird die Bedeutung des Verständnisses photophysikalischer Prozesse besonders deutlich.

Jedweder photophysikalische Prozess beginnt mit der Absorption von Photonen und damit der elektronischen Anregung des absorbierenden Stoffes. Viele Moleküle – insbesondere organische – liegen in einem Singulettgrundzustand vor^[3,4]. Triplett-Zustände können somit nur sehr selten direkt besetzt werden, sind aber häufig die energetisch tiefer liegenden angeregten Zustände^[5]. Daher ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass Photoanregung von Singulettzuständen schlussendlich zur Besetzung eines Triplettzustandes führt. Triplettzustände sind zudem meist langlebig und begünstigen somit bimolekulare Reaktionen, weshalb ihnen große Bedeutung zukommt^[6]. Der strahlungslose Übergang zwischen Singulett- und Triplettzustand wird Interkombination genannt und liegt im Fokus dieser Arbeit. In der Einleitung wird ein Überblick über die Eigenschaften der im Hinblick auf die schnelle Interkombination untersuchten Moleküle Thioxanthon (TX) und Anthrachinon (AQ) gegeben. Die Hintergründe der Interkombination und anderer photophysikalischer Prozesse werden in Kapitel 2 behandelt.

1.1 Aromatische Carbonyle

Unter einem aromatischen Carbonyl wird ein aromatisches Molekül beliebiger Größe verstanden, das mindestens eine Carbonylfunktion enthält. In dieser Arbeit wird dabei auf Vertreter eingegangen, deren aromatisches System aus zwei verbundenen Benzolringen

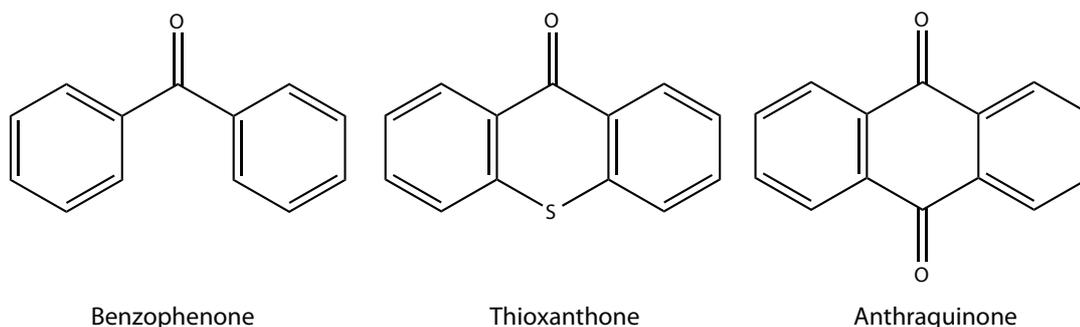


Abb. 1.1: Chemische Struktur der aromatischen Carbonylverbindungen. Diese bestehen aus zwei Phenylgruppen die durch mindestens eine Carbonylgruppe verbunden sind. Beim Benzophenon (links) gibt es eine verknüpfende Carbonylgruppe, beim TX (mittig) werden die Phenylringe zusätzlich durch ein Schwefelatom und beim Anthrachinon (rechts) durch eine zweite Carbonylgruppe verbunden.

besteht. Der strukturell einfachste Vertreter dieser Art ist das Benzophenon (siehe Abb. 1.1). Planare aromatische Carbonyle weisen eine Symmetrieebene parallel zur Molekülebene auf, welche bewirkt, dass Orbitale nach n, σ und π klassifiziert werden können und so in dem Molekül $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Zustände (siehe Abschnitt 2.2.2) existieren. Das führt dazu, dass diese nach der Regel von El-Sayed (siehe Abschnitt 2.2.2) und in Verbindung mit einer kleinen Singulett-Triplett Energielücke ausgesprochen schnelle Interkombination aufweisen können^[7–9]. Schnelle Interkombination führt in der Regel zu einer hohen Triplett-quantenausbeute und begünstigt somit alle daraus folgenden Prozesse. Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle TX und AQ (siehe Abb. 1.1) sind klassische Vertreter der aromatischen Carbonyle.

1.1.1 Thioxanthon

In diesem Abschnitt soll über die Bedeutung und die grundlegendsten Eigenschaften von TX berichtet werden. Für die Arbeit relevantes Literaturwissen wird in Abschnitt 4.1 behandelt. Eine hervorstechende Eigenschaft des TXs ist es, effizient den Triplettzustand zu bevölkern. Daher wird es häufig als Triplettensensibilisator^[10,11] – also als Triplettenergie-Donor – eingesetzt. Daraus ergeben sich zahlreiche Anwendungen, wie den Einsatz als Photoinitiator in Polymerisationsreaktionen^[12,13], als enantioselektiver Katalysator in photoaktivierter Synthese^[14], sowie in photolabilen Schutzgruppen^[15,16]. In all diesen Anwendungen kommt TX die gleiche Aufgabe zu. Es soll das eingestrahelte Licht absorbieren und danach möglichst effizient, unter Einsatz von Triplett-Triplett-Energietransfer, die zum Starten der Reaktion benötigte Energie bereitstellen. Zusätzlich dazu wird TX in Form von Isopropylthioxanthon großindustriell als Photoinitiator zur Fixierung von Farben eingesetzt^[17]. Aufgrund des Verdachts auf gesundheitsgefährdende Wirkung^[18] und

dem Nachweis in Milchpulver, sowie dem damit verbundenen Rückruf von 30 Millionen Litern Milch im Jahr 2005 ist der Einsatz zumindest in der Nahrungsmittelindustrie sehr umstritten^[19]. Weitere Bedeutung kommt TX als zentrale Einheit in zahlreichen natürlichen (Vorkommen in Pflanzen, Pilzen und Flechten) und synthetischen Stoffen, die ausgeprägte anti-parasitäre und Antitumor-Eigenschaften aufzeigen^[20–22] zu.

Die molekulare Grundzustandsstruktur ist Gegenstand einiger Untersuchungen gewesen. Zum Teil wurde die Struktur als nicht planar beschrieben^[23] und auch eine so genannte "butterfly" Bewegung findet Erwähnung in der Literatur^[24]. Hierbei handelt es sich um eine dynamische Bewegung zwischen einer planaren und nicht planaren Konformation. Die aktuellste Veröffentlichung zeigt aber, dass es sich im Vakuum um eine rein planare Struktur mit C_{2v} -Symmetrie handelt^[25,26]. In Lösung weicht die Struktur um wenige Grad von der Planarität ab^[26].

Abgesehen von seiner technischen Bedeutung wurde TX aufgrund einer photophysikalischen Besonderheit als Objekt dieser Arbeit ausgewählt. In einer Arbeit von Wöll et al.^[27] stellte sich heraus, dass TX gleichzeitig Fluoreszenz emittieren und als Triplettenergiedonor fungieren kann. Dieses ungewöhnliche Verhalten, das durch gleichzeitige Besetzung eines Singulett- und Triplettzustandes hervorgerufen wird, galt es im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchen.

1.1.2 Anthrachinon

9,10-Anthrachinon (AQ) erhielt seinen Namen aus einer Kombination der Namen des synthetischen Vorläufers Anthracen mit der charakteristischen Chinon-Struktur^[28]. Seit der ersten Synthese des Anthrachinonderivats Alizarin – ein zur damaligen Zeit bedeutender Farbstoff – durch Graebe und Liebermann^[29] im Jahr 1868 hat sich die AQ-Chemie zu einem großen Forschungsgebiet entwickelt^[28]. AQ und seine Derivate haben zahlreiche Anwendungen im industriellen und medizinischen Bereich. So sind sie häufig als strukturelle Basis von Textilfarbstoffen^[30] anzutreffen, finden wichtige Verwendung in der Papierherstellung^[31] und als Photoinitiator in Polymerisationsreaktionen^[32]. Im Bereich der organischen Photovoltaikzellen finden Anthrachinone als Elektronenakzeptor breite Verwendung (siehe Abschnitt 6.1). In der Medizin finden Sie zum Beispiel Anwendung als Laxative^[33] und Mittel gegen Malaria^[34]. Auch die Anwendung im Bereich der Alzheimerbekämpfung^[35] und der Krebstherapie^[36] wurde untersucht. Allerdings gibt es aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu der toxischen Verbindung Anthracen^[37] Bedenken hinsichtlich möglicher Schädigung des Menschen. Zahlreiche Veröffentlichungen zu diesem Thema geben ein unstehtes Bild, deuten aber darauf hin, dass nur ein schwaches Gefährdungspotential hinsichtlich der Kanzerogenität und Toxizität von AQ ausgeht^[38,39]. Nicht substituiertes AQ weist eine

planare Struktur mit D_{2h} -Symmetrie auf^[40-42]. Auf die photophysikalischen Eigenschaften von Anthrachinon wird im Rahmen der Ergebnisdiskussion in Kapitel 5 eingegangen.

Am Lehrstuhl von Prof. Müller in der organischen Chemie an der HHU Düsseldorf wurde eine Verbindung hergestellt, die aus AQ als Elektronakzeptor und Phenothiazin als Elektronendonator besteht^[40,43]. Langfristig ist für diese oder verwandte Verbindungen der Einsatz in organischen Photovoltaikzellen geplant. Im Rahmen dieser Arbeit sollte mit zeitaufgelösten Methoden festgestellt werden, in wie weit sich ein ladungstrennter Zustand in dem Molekül ausbildet, auf welchem Wege dies geschieht und wie lange dieser bestehen bleibt. Dabei wurden verschiedene AQ-Derivate gemessen und festgestellt, dass es ungewöhnliche spektrale Unterschiede im angeregten Zustand gibt. Diese Beobachtung motivierte weitere Derivate zu untersuchen damit die Ursache dieses Verhaltens aufgeklärt werden kann.

1.2 Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Themenbereiche, welche als zentralen Inhalt das jeweils untersuchte aromatische Carbonyl haben. Vorweg werden die für die experimentellen Befunde der Arbeit relevanten photophysikalischen Grundlagen in Kapitel 2 und die experimentellen Methoden in Kapitel 3 erläutert.

In Kapitel 4 wird die Photophysik des TXs in Lösung untersucht. Ziel dieses Teils ist es die Abhängigkeit der Interkombination von der Lösungsumgebung zu untersuchen. Dazu wurden sowohl stationäre Messungen, als auch zeitaufgelöste transiente Absorption und Fluoreszenz im Femto- bis Nanosekundenbereich in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Der Fokus liegt dabei auf dem Verhalten in protisch polaren Lösungsmitteln. Des Weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit und die Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge betrachtet um ein möglichst vollständiges Bild zu erhalten. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurde ein kinetisches Modell erstellt, alle relevanten Geschwindigkeitskonstanten bestimmt und soweit möglich mit quantenchemischen Berechnungen verglichen.

In Kapitel 5 wird von der schnellen Interkombination des Anthrachinons berichtet. Zu Beginn dieses Kapitels wird auf die photophysikalischen Eigenschaften des Anthrachinons eingegangen und das Verhalten von Absorption und Emission dargelegt. Bereits aus der Literatur bekannt ist, dass Anthrachinon innerhalb weniger 100 fs in den Triplettzustand übergeht. Im Zuge dieser Arbeit wurde dieses Verhalten für einige in 2-Position substituierte Anthrachinone bestätigt und festgestellt, dass die spektrale Signatur des Triplettzustandes erheblich von der Substitution abhängt.

In Kapitel 6 wird dann über die Verwendung von Anthrachinon als Elektronakzeptor im Zusammenspiel mit dem Elektronendonator Phenothiazin berichtet. In einer einstufigen Ugi-Reaktion^[44–46] können diese Chromophore aneinander gebunden werden und bilden ein Elektronendonator-Akzeptor-Paar. Die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sowie der einzelnen Chromophore wurden untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Chromophore im kombinierten Molekül einen ladungstrennten Zustand ausbilden. Die Bildung und auch der Zerfall dieses Zustandes wurden mit Femto- und Nanosekundenmessungen untersucht. Die Ergebnisse sind abschließend in einem kinetischen Schema (siehe Abb. 6.14) zusammengefasst.

2 Photophysikalische Grundlagen relevanter Prozesse

Zentraler Inhalt dieser Arbeit sind die physikalischen Prozesse, die im Anschluss an die Absorption von Photonen ablaufen. Im Folgenden sollen die für diese Arbeit wichtigen Prozesse benannt und anschließend die photophysikalischen Grundlagen behandelt werden.

Molekulare photophysikalische Prozesse werden häufig in einem Zustandsdiagramm dargestellt (Jablonski-Diagramm^[47], siehe Abb. 2.1). Unterschieden wird zwischen strahlenden und nicht-strahlenden Prozessen. In strahlenden Zerfällen wird die Energie in Form von Photonen abgegeben. Strahlungslose Zerfälle beruhen auf der Umwandlung der elektronischen Energie eines höheren angeregten Zustandes in Schwingungsenergie eines tieferen Zustandes.

Die folgende Beschreibung der photophysikalischen Prozesse beruht auf dem Buch „Photochemistry of Organic Compounds“^[48]. Nach elektronischer Anregung durch Photoabsorption ① befindet sich das Molekül abhängig von der Anregungsenergie und Oszillatorstärke in einem der höheren Singulettzustände. Von dort können verschiedene Prozesse stattfinden (auf eine Beschreibung der Interaktion mit anderen Molekülen, sowie chemischer Reaktionen wird an dieser Stelle verzichtet). So kann innere Konversion ② von einem höheren zu einem tieferen Zustand gleicher Multiplizität, die Interkombination ③ von dem besetzten Singulett- zu einem Triplettzustand (oder vom Triplett- in den Singulettzustand), sowie Fluoreszenz ⑤ stattfinden. Anschließend an eine innere Konversion oder Interkombination befindet sich das Molekül in der Regel in einem höheren Schwingungsniveau des bevölkerten Zustandes. Das Molekül kühlt sich dann unter der Abgabe von Energie an umgebende Lösungsmittelmoleküle ab und anschließend sind nur – entsprechend der thermischen Besetzung bei der gegebenen Umgebungstemperatur – die tiefsten Schwingungsniveaus besetzt. Dieser Vorgang wird als Schwingungsrelaxation oder Schwingungskühlen ④ bezeichnet. Analoge Prozesse können nach der Population auch aus dem Triplett-Zustand erfolgen, der strahlende Übergang in den Grundzustand wird dann als Phosphoreszenz ⑥ bezeichnet.

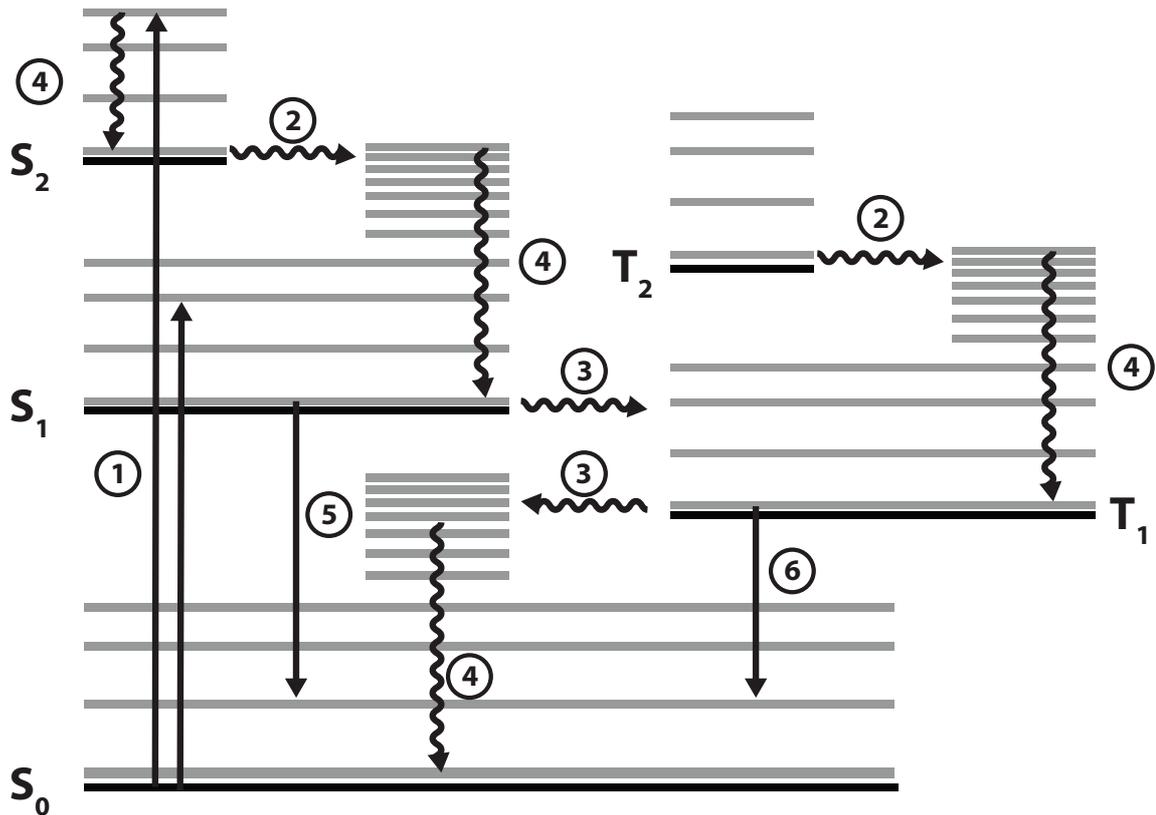


Abb. 2.1: Jablonski-Diagramm (angelehnt an Ref.^[48]): Elektronische Zustände sind in schwarz dargestellt, Schwingungsniveaus in grau, nicht strahlende Prozesse mit gewellten Pfeilen, strahlende mit glatten. Den unterschiedlichen Prozessen wurden Nummern zugewiesen: ① Anregung in einen Singulett-Zustand, ② innere Konversion, ③ Interkombination, ④ Schwingungskühlen, ⑤ Fluoreszenz, ⑥ Phosphoreszenz.

Viele der beschriebenen Übergänge zwischen den Zuständen lassen sich gut über Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung beschreiben. In Tabelle 2.1 sind typische Wertebereiche zusammengetragen. Es handelt sich um häufig ermittelte Werte, die aber in bestimmten Molekülen zum Teil erheblich abweichen können.

Besonders schnelle Vorgänge sind die Schwingungsrelaxation k_{rel} und die innere Konversion k_{ic} zwischen angeregten Zuständen. Die Interkombination k_{isc} und die innere Konversion in den Grundzustand $k_{ic,0}$ finden in der Regel auf einer etwas längeren Zeitskala statt. Auch die Fluoreszenz k_{fl} liegt in diesem Zeitbereich. Die meist langsamsten Prozesse sind die Interkombination vom Triplettzustand in den Grundzustand $k_{isc,0}$ und die Phosphoreszenz k_{ph} .

Tab. 2.1: Typische Geschwindigkeitskonstanten photophysikalischer Prozesse^[4].

Prozess	Bezeichnung	Größenordnung / s ⁻¹
Schwingungsrelaxation	k_{rel}	10 ¹² - 10 ¹³
IC (S _n →S ₁)	k_{ic}	10 ¹¹ - 10 ¹³
IC (S ₁ →S ₀)	$k_{ic,0}$	10 ⁶ - 10 ¹²
ISC (S ₁ →T ₁)	k_{isc}	10 ⁶ - 10 ¹¹
ISC (T ₁ →S ₀)	$k_{isc,0}$	10 ⁻¹ - 10 ³
Fluoreszenz	k_{fl}	10 ⁶ - 10 ⁹
Phosphoreszenz	k_{ph}	10 ⁻¹ - 10 ⁶

2.1 Absorption und Emission

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung beruht auf der Wechselwirkung des oszillierenden elektrischen Feldes des eingestrahlt Lichtes mit den Elektronen des absorbierenden Moleküls. Das Molekül geht dabei vom elektronischen Grundzustand in einen angeregten über. Im Molekülorbital-Bild wird das mit der Anhebung eines Elektrons aus einem besetzten in ein unbesetztes Molekülorbital beschrieben. Erklärt werden kann dieser Vorgang durch einen semiklassischen Ansatz^[49]. Das Licht wird dabei im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie als rein klassisches oszillierendes Feld betrachtet. Das zeitabhängige elektrische Feld linear polarisierten Lichtes $\vec{E}(t)$ hängt von dem konstanten Vektor \vec{E}_0 zur Beschreibung der Intensität und Polarisation des Feldes, der Kreisfrequenz der Oszillationen ω , der Zeit t , sowie dem Wellenvektor \vec{k} und dem Ort \vec{r} der Welle ab^[50]

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} + \omega t). \quad (2.1)$$

Das oszillierende Feld wirkt dabei als zeitabhängige Störung auf den ungestörten Hamiltonoperator \hat{H}_0 des Moleküls. Die Störung wird durch den zeitabhängigen Hamiltonoperator $\hat{H}'(t)$ beschrieben, welcher sich aus dem Produkt des oszillierenden Feldes $\vec{E}(t)$ und dem Dipoloperator des Moleküls $\hat{\mu}$ ergibt

$$\hat{H}'(t) = -\vec{E}(t) \cdot \hat{\mu}. \quad (2.2)$$

Der Dipoloperator des Moleküls setzt sich gemäß

$$\hat{\mu} = \sum_i q_e \vec{r}_i \quad (2.3)$$

aus der Summe der Elektronenladung q_e multipliziert mit der Position des jeweiligen Elektrons \vec{r}_i zusammen.

Damit das Molekül durch das eingestrahlte Licht eine Anregung in einen höheren Zustand erfährt, muss die Resonanzbedingung erfüllt sein. Die Energie des Photons $h \cdot \nu$ muss gleich dem energetischen Abstand zwischen dem initialen und finalen Zustand sein. Die Erfüllung dieser Bedingung ermöglicht den Übergang, sagt allerdings nichts über dessen Stärke aus. Die Stärke der Absorptionsbande ergibt sich aus dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{fi}$, welches sich aus den elektronischen Wellenfunktionen des initialen ψ_i und finalen ψ_f Zustandes und dem Dipoloperator $\hat{\mu}$ errechnet

$$\vec{\mu}_{fi} = \langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle . \quad (2.4)$$

Es beschreibt einen temporären Dipol der mit der Frequenz des eingestrahnten Photons schwingt und so die Wechselwirkung des Moleküls mit diesem ermöglicht. Der Einstein-Koeffizient der Absorption und damit die Stärke eines Übergangs ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments $|\vec{\mu}_{fi}|^2$ ^[5]. Aus diesem Betragsquadrat kann unter Einbeziehung der mittleren Übergangsfrequenz $\bar{\nu}_{fi}$ und der Masse eines Elektrons m_e die Oszillatorstärke f_{fi} bestimmt werden^[48]

$$f_{fi} = \frac{8\pi^2 m_e \bar{\nu}_{fi}}{3h q_e^2} |\vec{\mu}_{fi}|^2 . \quad (2.5)$$

Gleichung 2.5 bezieht sich auf den Übergang mit der klar definierten Übergangsfrequenz $\bar{\nu}_{fi}$. Bei Molekülen ist aufgrund von Bandenverbreiterungseffekten die Integration über die Absorptionsbande erforderlich.

Die elektronische Anregung resultiert in einer Umverteilung der Elektronendichte. Dieser können Atomkerne, aufgrund ihrer im Vergleich zu den Elektronen großen Masse, nicht schnell genug folgen. Daraus ergibt sich das Franck-Condon-Prinzip^[5,48]. In hinsichtlich der Atomkerne klassischer Betrachtung, besagt es, dass sich bei optischer Anregung Ort *und* Impuls der Kerne nicht ändern. Vor der Anregung befinden sich die Kerne auf den Gleichgewichtslagen (Minimum der Potentialkurven des Grundzustandes) und weisen keinen Impuls auf. Die Nullpunktenergien werden hierbei vernachlässigt. Konstante Kernkoordinaten bei der Anregung bedeuten vertikale Übergänge. Adiabatische Übergänge beziehen sich auf den energetischen Abstand zwischen den Minima der betrachteten Potentialkurven. Die Konstanz der Impulse wird dadurch berücksichtigt, dass der vertikale Übergang die Potentialkurven des angeregten Zustandes trifft (siehe Abb. 2.2). Die Potentialkurven beschreiben die klassischen Umkehrpunkte einer Schwingung; hier ist der Impuls null. Das klassische Franck-Condon-Prinzip erlaubt eine gute Vorhersage der spektralen Lage des Absorptionsmaximums. Für eine genauere Analyse der Einhüllenden eines Übergangs reicht es aber nicht aus.

Tatsächlich verteilt sich die Übergangswahrscheinlichkeit nämlich über viele Schwingungsniveaus. Diese Verteilung kann anhand von Franck-Condon-Faktoren bestimmt werden. Relevant für die Stärke eines Übergangs zwischen zwei Schwingungsniveaus sind die beteiligten Schwingungswellenfunktionen. Bei Raumtemperatur ist größtenteils das tiefste Schwingungsniveau ($\nu = 0$) des Grundzustandes besetzt. Die Form der Wellenfunktion dieses Niveaus zeigt, dass sich die Kerne am wahrscheinlichsten in ihrer Gleichgewichtslage befinden (siehe Abb. 2.2, die Wellenfunktion für $\nu = 0$ hat ihr Maximum mittig). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit sinkt für Abweichungen von der Gleichgewichtslage, sei es die Verkleinerung oder Vergrößerung des Kernabstandes.

Für das Übergangsdipolmoment des Übergangs zwischen zwei spezifischen Schwingungsniveaus verschiedener elektronischer Zustände ergibt sich aus Gleichung 2.4 unter Einbeziehung der Wellenfunktion des initialen Schwingungsniveaus des Grundzustandes χ_0 und des Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes $\chi_{\nu'}$

$$\vec{\mu}_{\nu\nu'} = \langle \psi_f \chi_{\nu'} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_i \chi_0 \rangle . \quad (2.6)$$

Genähert kann davon ausgegangen werden, dass der Dipoloperator $\hat{\vec{\mu}}$ nicht auf die Schwingungswellenfunktion wirkt, so dass

$$\vec{\mu}_{\nu\nu'} = \langle \psi_f | \hat{\vec{\mu}} | \psi_i \rangle \langle \chi_{\nu'} | \chi_0 \rangle \quad (2.7)$$

ist. Das vibronische Übergangsdipolmoment und demnach die Übergangswahrscheinlichkeit ist abhängig vom Überlappungsintegral

$$S = \langle \chi_{\nu'} | \chi_0 \rangle . \quad (2.8)$$

Das Überlappungsintegral bezieht sich auf ein zweiatomiges Molekül, bzw. eine Schwingungsmode eines mehratomigen Moleküls. Das Quadrat dieses Integrals wird als Franck-Condon-Faktor FC bezeichnet.

Welche Schwingungsniveaus besetzt werden, hängt somit von der Verschiebung der Potentialfläche des angeregten Zustandes zum Grundzustand ab. Angeregte elektronische Zustände werden zumeist in Richtung größerer Atomabstände hin verschoben, da sie in der Regel stärkeren antibindenden Charakter als die Grundzustände aufweisen. Je nachdem wie stark die beiden Zustände zu einander verschoben sind werden andere Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes besetzt (siehe Abb. 2.2). Die Struktur des Absorptionsspektrums, die sich aus einzelnen Übergängen in die verschiedenen Schwingungsniveaus ergibt, wird (so sie denn im Falle kleiner Bandenverbreiterung im Spektrum aufgelöst werden können) als Schwingungsprogression bezeichnet.

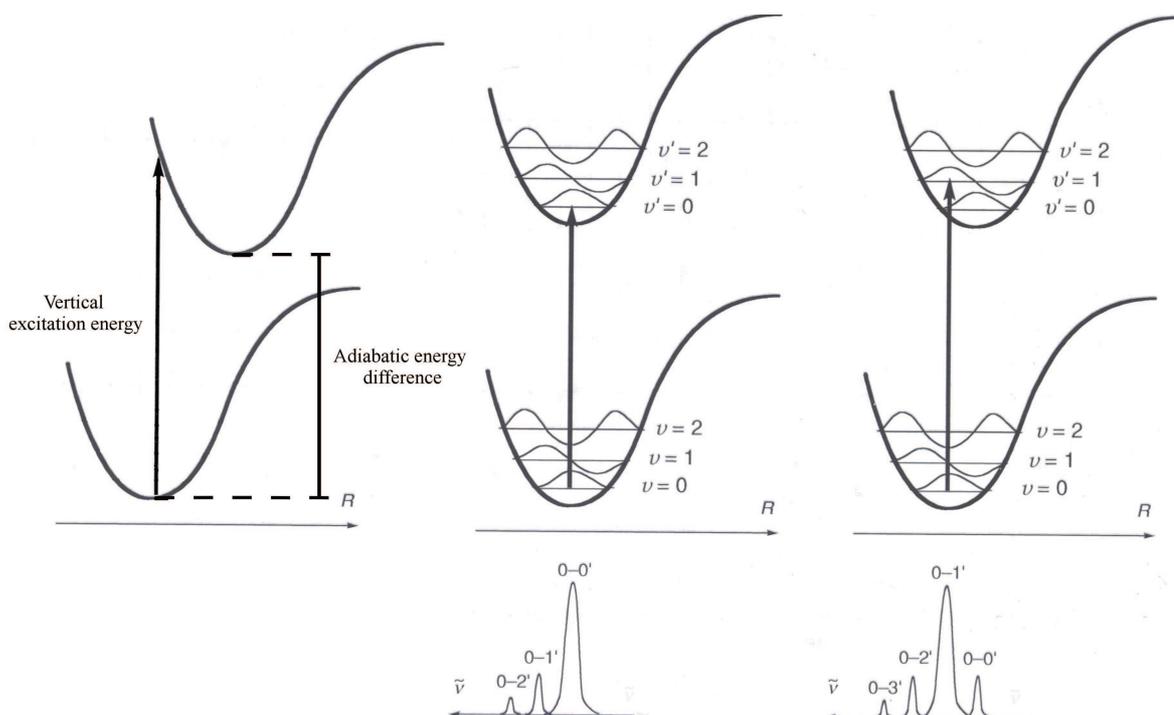


Abb. 2.2: Franck-Condon-Prinzip (Abb. entnommen aus Ref. ^[48]) am Beispiel harmonischer Potentialflächen des Grundzustandes und eines angeregten elektronischen Zustandes. Links befindet sich die Darstellung der klassischen Betrachtung unter Angabe der vertikalen Anregungsenergie und des adiabatischen Energieunterschieds. Daneben befindet sich die Darstellung des Einflusses der Franck-Condon-Faktoren ohne (Mitte) und mit (rechts) Verschiebung der Potentialkurven entlang der Ortskoordinate. Es sind für jede Potentialfläche die Wellenfunktionen der drei tiefsten Schwingungsniveaus eingezeichnet. Unten sind die relativen Signalstärken der jeweiligen Übergänge schematisch dargestellt.

Anders als bei der Absorption geht das Molekül bei der Fluoreszenz unter der spontanen Abgabe eines Photons aus dem zuvor angeregten Zustand in den Grundzustand zurück. Die Fluoreszenz findet in der Regel mit einer relativ geringen Geschwindigkeitskonstante statt (siehe Tab. 2.1).

Da nach Anregung in den tiefsten angeregten Singulettzustand (S_1) verschiedenste Schwingungsniveaus besetzt sind, wird Fluoreszenz aus jedem dieser Schwingungsniveaus emittiert werden. Allerdings ist die Schwingungsrelaxation in der Regel deutlich schneller abgeschlossen als die Fluoreszenz (siehe Tab. 2.1), so dass entsprechend der Regel von Kasha ^[51,52] der überwiegende Beitrag zur Fluoreszenz aus dem tiefsten Schwingungsniveau entstammt. Gleiches gilt – als direkte Konsequenz des Energielückengesetzes (siehe Abschnitt 2.2.2) – aufgrund des großen Abstandes zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen für höhere angeregte Zustände. Der Übergang in den tiefsten Singulettzustand ist in der Regel deutlich früher abgeschlossen als die Fluoreszenz und der überwiegende An-

teil der Fluoreszenz entstammt dem tiefsten Schwingungsniveau des tiefsten angeregten Singulettzustandes.

Es gibt Ausnahmen von dieser Regel, z.B. wenn die Oszillatorstärke des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs und gleichzeitig die S_1 - S_2 -Energielücke groß sind, kann die Fluoreszenz aus dem S_2 - mit der aus dem S_1 -Zustand konkurrieren^[48]. Unter der Annahme die Regel von Kasha wird befolgt, ist zu erwarten, dass die Fluoreszenz spektral spiegelbildlich zur Absorptionsbande des tiefsten Singulettzustandes auftritt, wobei das Fluoreszenzspektrum zum Absorptionsspektrum rot-verschoben ist. Der Abstand zwischen den Maxima wird als Stokes-Shift bezeichnet. Das spiegelbildliche Verhalten ist folgendermaßen zu verstehen (siehe Abb. 2.3): Ausgehend vom tiefsten Schwingungsniveau des S_1 -Zustandes können Übergänge in die verschiedenen Schwingungsniveaus des Grundzustandes stattfinden. Die Energie der emittierten Photonen ist kleiner als die der absorbierten, da im Zuge der Schwingungsrelaxation Energie an die Umgebung abgegeben wurde und zusätzlich zum tiefsten Schwingungsniveau des Grundzustandes höhere Schwingungsniveaus besetzt werden, wodurch der Energieunterschied erneut sinkt. Die Stärke dieser Übergänge ist wiederum abhängig vom Überlappungsintegral, so dass in umgekehrter energetischer Reihenfolge die Übergänge mit den gleichen relativen Signalhöhen wie bei der Absorption stattfinden.

Wie bei der Fluoreszenz wird auch bei Phosphoreszenz ein Photon emittiert. Allerdings ist der Ausgangspunkt dieses Vorgangs ein Triplettzustand. Da der Übergang von einem Triplettzustand in den Singulettgrundzustand spinverboten ist, findet die Phosphoreszenz auf einer deutlich längeren Zeitskala statt (siehe Tab. 2.1). Zudem muss der Triplettzustand erst bevölkert werden, so dass die Phosphoreszenz schon aufgrund dessen später beginnt.

Aus der Natur der Wechselwirkung der Materie mit dem elektromagnetischen Feld folgt, dass die Querschnitte der Absorption, der stimulierten Emission und die Geschwindigkeitskonstante der spontanen Emission (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) frequenzabhängig sind^[49]. Der dekadische Absorptionskoeffizient $\epsilon(\nu)$ ergibt sich aus der Frequenz ν , dem Franck-Condon-Faktor $FC(\nu)$ und dem Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments $|\mu_{fi}|^2$

$$\epsilon(\nu) \sim \nu \cdot |\mu_{fi}|^2 \cdot FC(\nu). \quad (2.9)$$

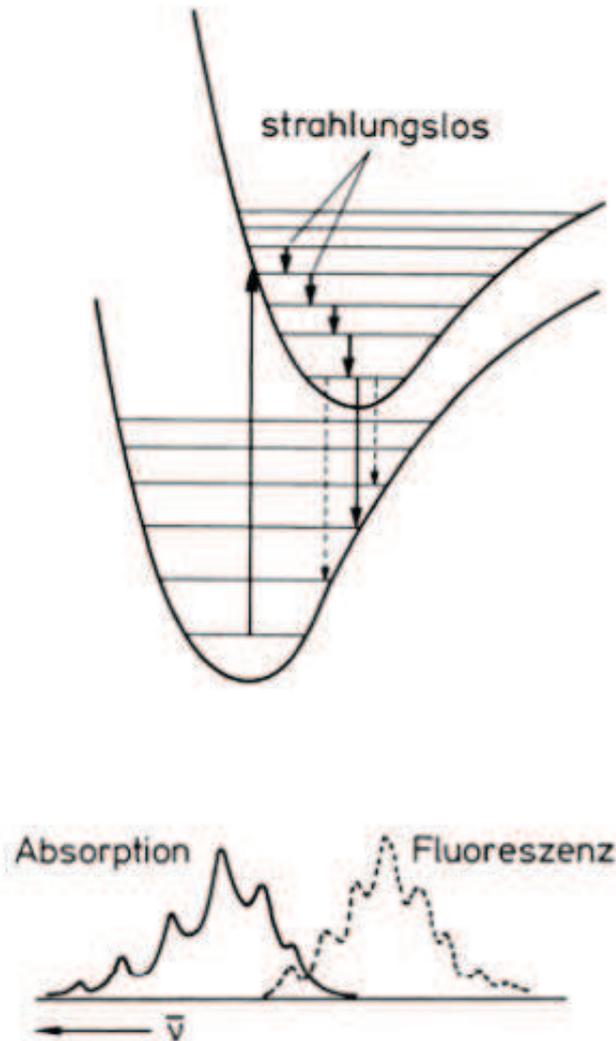


Abb. 2.3: Ursache des spiegelbildlichen Verhaltens von Absorption und Fluoreszenz (Abb. entnommen aus Ref. ^[53]). Oben sind die Potentialflächen des Grundzustandes und des tiefsten angeregten Singulettzustandes abgebildet. Die Anregung und die Abfrage erfolgen je aus dem tiefsten Schwingungsniveau in verschiedene Schwingungsniveaus des jeweils anderen Zustandes. Dadurch wird im Absorptionsspektrum die Schwingungsstruktur des elektronisch angeregten Zustandes und im Fluoreszenzspektrum die Schwingungsstruktur des Grundzustandes beobachtet. Unterhalb sind die resultierenden, zu einander spiegelbildlichen Spektren schematisch aufgetragen. Die Fluoreszenz ist zu kleineren Wellenzahlen, also höheren Wellenlängen verschoben.

Für die Signalstärke der stimulierten Emission ergibt sich dieselbe Proportionalität zur Frequenz. Im Falle der spontanen Emission muss die Modendichte des elektromagnetischen Feldes mit einbezogen werden. Diese ist proportional zu ν^2 , womit sich für die Stärke der spontanen Emission I_{fl} eine Proportionalität zu ν^3 ergibt

$$I_{fl} \sim \nu^3 \cdot |\mu_{fi}|^2 \cdot FC(\nu). \quad (2.10)$$

Dieselbe Proportionalität ergibt sich auch für die strahlende Geschwindigkeitskonstante k_m für den Übergang in ein spezifisches Schwingungsniveau m

$$k_m \sim \nu^3 \cdot |\mu_{fi}|^2 \cdot FC(\nu). \quad (2.11)$$

Zur Berechnung der strahlenden Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz k_r muss für jeden Übergang in ein unterschiedliches Schwingungsniveau m die Geschwindigkeitskonstante k_m einzeln bestimmt und summiert werden

$$k_r = \sum_m k_m. \quad (2.12)$$

Zu jeder Geschwindigkeitskonstante k_m gehört ein eigener Franck-Condon-Faktor $FC_m(\nu)$, so dass nach Gleichung (2.11) k_r proportional zur Summe der Franck-Condon-Faktoren $FC_m(\nu)$ für jeden Übergang multipliziert mit der dritten Potenz der jeweiligen Frequenz ν und dem Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments $|\mu_{fi}|^2$ ist

$$k_r = \sum_m k_m \sim \sum_m \nu_m^3 \cdot FC_m(\nu) \cdot |\mu_{fi}|^2. \quad (2.13)$$

Ein gemessenes Fluoreszenzspektrum enthält Informationen über die Franck-Condon-Faktoren. Berücksichtigt wird dies indem zunächst Gleichung 2.13 um die Summe der Franck-Condon-Faktoren ergänzt wird. Da diese Summe gleich eins ist, ändert das den Wert des Ausdrucks nicht. Damit ergibt sich, dass

$$k_r \sim \frac{\sum \nu_m^3 \cdot FC_m(\nu) \cdot |\mu_{fi}|^2}{\sum FC_m(\nu)} \quad (2.14)$$

ist. Das Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments ist unabhängig von der Frequenz und kann vor die Summe gezogen werden. Werden zudem die diskreten Frequenzen durch einen kontinuierlichen Verlauf ersetzt, so ergibt sich

$$k_r \sim \frac{\int \nu_m^3 \cdot FC_m(\nu) d\nu}{\int FC_m(\nu) d\nu} |\mu_{fi}|^2. \quad (2.15)$$

Weiterhin ist das Integral über alle Franck-Condon-Faktoren multipliziert mit ν_m^3 gleich dem Integral des Fluoreszenzspektrums $\int F(\nu) d\nu$. Der Zähler von Gleichung (2.15) kann

demnach durch $\int F(\nu)d\nu$ ersetzt werden. Im Nenner „fehlt“ der Term ν^3 . Dieses kann durch $\frac{\nu_f^3}{\nu^3}$ ergänzt werden und es ergibt sich, dass

$$k_r \sim \frac{\int F(\nu)d\nu}{\int \nu^{-3}F(\nu)d\nu} |\mu_{fi}|^2 \quad (2.16)$$

ist. Außer des Faktors

$$\left(\overline{\nu_f^{-3}}\right)^{-1} = \frac{\int F(\nu)d\nu}{\int \nu^{-3}F(\nu)d\nu} \quad (2.17)$$

wird zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante noch das Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments $|\mu_{fi}|^2$ benötigt. Dieses kann entsprechend Gleichung (2.9) erhalten werden, indem diese folgendermaßen umgestellt und das Integral über alle Frequenzen ermittelt wird

$$\int \frac{\epsilon(\nu)}{\nu} d\nu \sim |\mu_{fi}|^2 \cdot \int FC(\nu)d\nu. \quad (2.18)$$

Das Integral über die Franck-Condon-Faktoren ist gleich eins, so dass sich das Übergangsdipolmoment direkt aus dem Integral über das Absorptionsspektrum ergibt. Weiterhin wurde die Geschwindigkeitskonstante bisher als proportional angegeben, so dass ein Proportionalitätsfaktor nötig ist. Dieser setzt sich aus der Lichtgeschwindigkeit c , der Avogadro-Konstante N_A , dem Brechungsindex n zum Quadrat und dem Faktor $\frac{Z_a}{Z_b}$ zusammen. Z_a und Z_b beschreiben den vibronischen Anteil der elektronischen Zustände a und b . Der Quotient ist schwer zu ermitteln, aber für die meisten Systeme nahe 1 und die Gleichung erzielt in der Regel gute Ergebnisse, wenn der Faktor gleich 1 gesetzt wird.

Unter Einbeziehung all dieser Faktoren ergibt sich die Strickler-Berg-Analyse zur Bestimmung der strahlenden Geschwindigkeitskonstante k_r .^[49,54]

$$k_r = \frac{8\pi \ln(10)c}{N_A} \cdot n^2 \cdot \frac{Z_a}{Z_b} \cdot \left(\overline{\tilde{\nu}_f^{-3}}\right)^{-1} \cdot \int \frac{\epsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\nu. \quad (2.19)$$

Die Frequenz ν wurde dabei durch die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ersetzt.

Die strahlende Rate k_r entspricht dem Kehrwert der Fluoreszenzlebensdauer $\frac{1}{\tau_{fl}}$ dann, wenn alle absorbierten Photonen wieder emittiert werden, die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{fl} also gleich Eins ist. In den meisten Fällen finden jedoch weitere nicht-strahlende Prozesse statt, so dass ϕ_{fl} kleiner Eins ist. Die Fluoreszenzlebensdauer ist demnach umso kürzer, desto kleiner die Fluoreszenzquantenausbeute ist

$$k_r = \phi_{fl} \frac{1}{\tau_{fl}}. \quad (2.20)$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute kann über einen Vergleich der Signalstärke der Fluoreszenz mit der einer Substanz bekannter Quantenausbeute bestimmt werden (siehe Abschnitt 3.3).

2.2 Nicht-strahlende Prozesse

Die strahlungslosen Prozesse nach der Anregung von Molekülen stellen bedeutende Deaktivierungskanäle dar und die photophysikalischen Eigenschaften von Molekülen hängen in großem Maße von ihren Geschwindigkeitskonstanten ab. Deshalb trägt die genaue Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten einzelner Prozesse in dem betrachteten Molekül stark dazu bei, die Photophysik des Moleküls zu verstehen. Es gibt verschiedene Ansätze die Geschwindigkeitskonstanten mit molekularen Eigenschaften zu verknüpfen^[48,49]. Ihre Berechnung ist sehr anspruchsvoll und erfordert aufwändige quantenmechanische Rechnungen. Einer der bedeutendsten Ansätze zur Berechnung dieser Geschwindigkeitskonstanten beruht auf *Fermis goldene Regel*. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Wellenfunktionen zweier Zustände „zunächst“ orthogonal sind. Die Orthogonalität wird dann durch eine kleine Anpassung im Rahmen der quantenchemischen Störungstheorie aufgehoben und der Übergang zwischen den Zuständen ermöglicht. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{i \rightarrow f}$ eines nicht-strahlenden Übergangs zwischen einem initialen Zustand i und einem finalen Zustand f kann so mittels *Fermis goldener Regel* bestimmt werden^[48,55,56]

$$k_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} V^2 \rho_f. \quad (2.21)$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist demnach abhängig von der Zustandsdichte ρ_f der der finalen Zustände, die isoenergetisch zum initialen Zustand sind, sowie dem Quadrat des Matrixelementes der Störung V . Dieses wird durch die Gesamtwellenfunktionen ψ_i und ψ_f des initialen und finalen Zustandes, sowie den Störungsoperator \hat{V} beschrieben

$$V_{if} = \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_f \rangle. \quad (2.22)$$

Die ungestörten Wellenfunktionen sind orthogonal zu einander, daher ist $\langle \psi_i | \psi_f \rangle = 0$. Basierend auf der Störungstheorie bewirkt der Störungsoperator \hat{V} eine kleine Abweichung in ψ_f und das Integral wird nach Gleichung 2.22 endlich.

Wird gemäß der Born-Oppenheimer Näherung die Gesamtwellenfunktion als Produkt von elektronischer und Schwingungswellenfunktion beschrieben, dann kann der Term V^2 in Gleichung 2.21 umgeschrieben werden. Wie bei der Behandlung optischer Übergänge (siehe Abschnitt 2.1) gibt es nun einen elektronischen Term (hier V_{el}) und einen FC-Faktor (FC)^[57]. Das Produkt aus $FC \cdot \rho_f$ wird als Franck-Condon gewichtete Zustandsdichte bezeichnet. In einem thermischen Ensemble ist nicht nur ein initialer Zustand besetzt. Daher ist bei $T \neq 0$ K eine thermische Mittelung ($\langle \rangle_T$) nötig

$$k_{na} = \left\langle \frac{2\pi}{\hbar} V_{el}^2 FC \rho_f \right\rangle_T. \quad (2.23)$$

Eine Näherung im Rahmen von Fermis Goldener Regel ist das empirisch ermittelte Energielückengesetz^[48] mit dem die Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten deutlich vereinfacht wird. Es besagt, dass es zwischen der Geschwindigkeitskonstante eines Überganges und dem Energieabstand der beteiligten Zustände einen exponentiellen Zusammenhang gibt. Dieser rührt von zwei gegensätzlichen Effekten her. Die Zustandsdichte ρ_f nimmt mit steigendem Energieabstand stark zu^[48]. Allerdings sinken bei steigendem Energieabstand die Franck-Condon-Faktoren FC (aufgrund kleinerem Überlappungsintegral S) deutlich stärker, so dass unter Berücksichtigung beider Effekte die Geschwindigkeitskonstanten mit kleinerem Energieabstand größer werden (siehe Gleichung 2.23)^[58–61].

Für kleine (effektive) Frequenzen kann $\langle FC \rho_f \rangle_T$ klassisch behandelt werden. Man geht dabei oft von harmonischen Potentialkurven gleicher Öffnung aus. Damit ergibt sich^[62]

$$k_{na} = \frac{V_{el}^2}{\hbar} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{k_B T \lambda}} \cdot e^{-\frac{(\Delta E + \lambda)^2}{4k_B T \lambda}}. \quad (2.24)$$

Dies ist erlaubt, wenn der energetischen Abstand der Schwingungsniveaus klein im Vergleich zur thermischen Energie ist. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante bei gegebener Temperatur T werden die Boltzmannkonstante k_B , das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum \hbar , der energetische Unterschied der beteiligten Zustände ΔE , der nicht-adiabatische Kopplungsparameter V^2 und die Reorganisationsenergie λ benötigt. Die Reorganisationsenergie λ entspricht der Energie, die nötig ist um die Geometrie des Moleküls im initialen Zustand so zu ändern, dass sie der Geometrie des finalen Zustandes in seinem adiabatischen Minimum entspricht^[62,63]. Je nachdem ob der ausgehende i oder finale f Zustand energetisch höher liegt, muss das Vorzeichen in ΔE geändert werden. In der vorliegenden Arbeit ist ΔE positiv definiert, wenn der finale Zustand energetisch höher liegt. Somit können die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- $k_{na,i}$ und Rückreaktion $k_{na,f}$ im klassischen Grenzfall über^[62]

$$k_{na,i} = \frac{V^2}{\hbar} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{k_B T \lambda}} \cdot e^{-\frac{(\Delta E + \lambda)^2}{4k_B T \lambda}}; k_{na,f} = \frac{V^2}{\hbar} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{k_B T \lambda}} \cdot e^{-\frac{(-\Delta E + \lambda)^2}{4k_B T \lambda}} \quad (2.25)$$

berechnet werden. Ist der Unterschied in der energetischen Lage ausreichend klein, kann sich zwischen den Zuständen ein Gleichgewicht ausbilden. Die Gleichgewichtskonstante K berechnet sich nun aus dem Verhältnis von Hin- $k_{na,i}$ und Rückgeschwindigkeitskonstante $k_{na,f}$ zwischen den Zuständen in Abhängigkeit der Energiedifferenz ΔE und Temperatur

$$K = \frac{k_{na,i}(\Delta E, T)}{k_{na,f}(\Delta E, T)}. \quad (2.26)$$

Die Gültigkeit von Fermis Goldener Regel ist für sehr schnelle Prozesse nicht zwingend gegeben^[64]. Besser können solche Prozesse über die Berechnung von Potentialenergiehyperflächen beschrieben werden. Dazu wird die energetische Lage eines Zustandes in Abhängigkeit der Molekülgeometrie berechnet. Es hat sich herausgestellt, dass sich die Potentialenergiehyperflächen verschiedener Zustände kreuzen können^[64]. Diese Kreuzungen werden aufgrund ihrer Form in der dreidimensionalen Darstellung als konische Durchschnitte bezeichnet^[4,49]. Über diese konischen Durchschnitte können Übergänge zwischen den Zuständen sehr schnell statt finden. Ist eine konische Durchscheidung vorhanden, ist die Geschwindigkeitskonstante des Übergangs allerdings immer noch davon abhängig in wie weit die Molekülgeometrie angepasst werden muss damit diese erreicht wird.

2.2.1 Innere Konversion

Die innere Konversion beschreibt den strahlungslosen Übergang zwischen zwei Zuständen gleicher Spinnmultiplizität. Damit dieser Übergang erfolgen kann, muss eine Wechselwirkung zwischen der Bewegung der Elektronen und der der Kerne vorliegen. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung^[48] wird allerdings der Einfluss der Kernbewegung auf die elektronische Wellenfunktion vernachlässigt. Kleine Anpassungen im Rahmen der quantenmechanischen Störungstheorie heben diese Beschränkung auf. Dazu muss die Wechselwirkung zwischen der Elektronen- und Kernbewegung in den Hamiltonoperator (siehe Abschnitt 2.2) mit einbezogen werden. Die bedeutendste Störung für organische Moleküle ist die vibronische Kopplung, welche die Interaktion zwischen den Atomschwingungen und der Elektronenbewegung beschreibt^[4].

2.2.2 Interkombination

Im Zuge der Interkombination muss eines der beteiligten Elektronen seinen Spin ändern. Die Spinänderung kann durch magnetische Interaktionen induziert werden. Elektronen weisen aufgrund ihres Spindrehimpulses ein intrinsisches Magnetfeld auf. Weiterhin bewegen sich die Elektronen um den Kern. Aus der Sichtweise des Elektrons erscheint der Kern somit als bewegte Ladung. Das dadurch erzeugte magnetische Moment kann mit dem intrinsischen Moment des Spins interagieren. Diese Erscheinung wird als Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet.

Das sich um den Nukleus bewegende Elektron erfährt ein magnetisches Feld B durch die Bewegung relativ zum Kern. Dieses interagiert mit dem intrinsischen magnetischen Moment des Elektrons \vec{m}_s . Die Energie dieser Interaktion E_B ist durch das Skalarprodukt des Magnetfeldes mit dem magnetischen Moment gegeben^[50,65]

$$E_B = \vec{m}_s \cdot \vec{B}. \quad (2.27)$$

Das magnetische Spinmoment des Elektrons \vec{m}_s ist proportional zu seinem Spin \vec{s} und das aus der Bewegung resultierende magnetische Feld ist proportional zum Bahndrehimpuls \vec{l} . Folglich ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung proportional zum Skalarprodukt $\vec{l} \cdot \vec{s}$. Für das Einelektronatom ergibt sich der Hamiltonoperator der Spin-Bahn-Kopplung \hat{h}_{SB} mit dem Vektoroperator des Bahn- \hat{l} und Spindrehimpulses \hat{s} zu^[65,66]

$$\hat{h}_{SB} = \frac{1}{2m_e c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{l} \cdot \hat{s}. \quad (2.28)$$

Der Vorfaktor berechnet sich aus der Masse eines Elektrons m_e , der Lichtgeschwindigkeit c , dem Abstand zwischen Elektron und Kern r und der auf das Elektron einwirkenden potentiellen Energie V . Für Mehrelektronensysteme ergibt sich aus Formel 2.28

$$\hat{H}_{SB} = \frac{1}{2m_e c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{dV_i(r_i)}{dr_i} \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i. \quad (2.29)$$

Der Einfluss des Hamiltonoperators der Spin-Bahn-Kopplung \hat{H}_{SB} ist für die Beschreibung der Interkombination zwingend notwendig^[48,67]. Die Stärke der magnetischen Kopplung hängt direkt von der Stärke der magnetischen Momente ab. Da die Spin-Bahn-Kopplung direkt proportional zur Kernladung ist, ist sie besonders groß für Atome mit großen Ordnungszahlen Z .^[4]

Der Anteil (Gleichung 2.29) vor dem Produkt aus Spin- und Bahndrehimpulsoperator kann zur Spin-Bahn-Kopplungskonstante $\xi_i(r_i)$ für das jeweilige Elektron i zusammengefasst

werden^[65]

$$\hat{H}_{SB} = \sum_i \xi_i(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i. \quad (2.30)$$

Die Summe der Spin- und Bahndrehimpulsoperatoren der einzelnen Elektronen kann auch durch die Gesamtdrehimpulsoperatoren wiedergegeben werden, so dass sich Gleichung 2.30 zu

$$\hat{H}_{SB} = \xi \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (2.31)$$

vereinfacht. Sowohl beim Gesamtspin- \hat{S} , als auch beim Gesamtbahndrehimpulsoperator \hat{L} handelt es sich um Vektoren mit drei Elementen, eins entlang jeder Raumachse. Auflösung des Skalarprodukts ergibt demnach

$$\hat{H}_{SB} = \xi(\hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y + \hat{L}_z \hat{S}_z). \quad (2.32)$$

Bislang wurde die Spin-Bahn-Kopplung in Atomen beschrieben, für die Beschreibung in organischen Molekülen müssen Molekülorbitale betrachtet werden, welche durch Linearkombination aus den Atomorbitalen entstehen. So tragen p -Orbitale zu n -, π - und π^* -Orbitalen bei. Die p -Orbitale zeichnen sich durch eine Knotenebene aus, die Bereiche unterschiedlichen Vorzeichens trennt. Aufgrund der Drehimpulsquantenzahl $l = 1$, gibt es drei Werte $(-1, 0, +1)$ für die magnetische Quantenzahl des Bahndrehimpulses m_l ^[5]. Für $m_l=0$ wird die resultierende Wellenfunktion als p_z -Orbital bezeichnet. Die Wellenfunktionen mit $m_l=1$ und $m_l=-1$ ergeben durch Linearkombination zwei neue Wellenfunktionen, die als p_x - und p_y -Orbital bezeichnet werden^[68]. Die p_{xyz} -Orbitale sind im kartesischen Raum entlang der drei Koordinatenachsen orientiert. Im Bezug auf ein planares Molekül befinden sich demnach zwei der Orbitale in der Molekülebene und eines außerhalb. Es gibt zwei verschiedene Nomenklaturen, welches p -Orbital der x -, y - oder z -Achse zugeordnet wird. Eine Möglichkeit ist es, wie bisher geschehen dem p -Orbital außerhalb der Ebene die z -Achse zuzuordnen^[4,5]. Eine andere ist es stets die Hauptdrehachse als z -Achse zu bezeichnen. Im Folgenden wird weiterhin die erste der beiden Nomenklaturen verwendet, so dass das p -Orbital außerhalb der Ebene als p_z -Orbital bezeichnet wird. Sind zwei p_z -Orbitale so zueinander orientiert, dass die Bereiche gleichen Vorzeichens zu einander stehen, bildet sich ein bindendes π -Orbital aus (siehe Abb. 2.4). Stehen Bereiche unterschiedlichen Vorzeichens zu einander, entsteht ein antibindendes π^* -Orbital. Die Kombination zweier Orbitale, z.B. eines p_x - und p_y -Orbitals, die weder bindenden noch antibindenden Charakter hat, resultiert in einem nichtbindenden n -Orbital^[69].

In der Regel sind im Grundzustand eines Moleküls alle Elektronen gepaart, so dass durch die Anregung ein Elektron aus einem doppelt besetzten Orbital in ein energetisch höheres

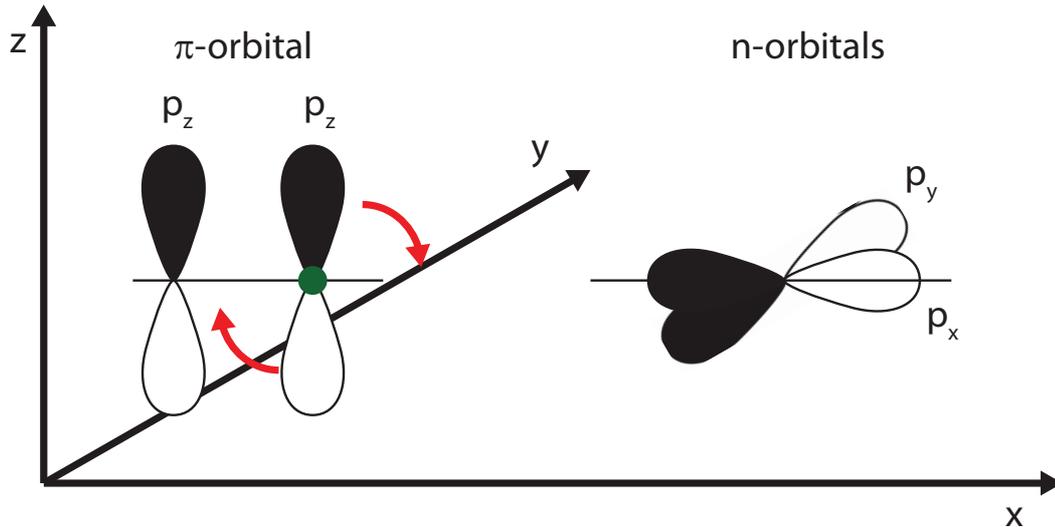


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Auswirkung des Bahndrehimpulsoperators auf den Übergang von einem $\pi\pi^*$ - zu einem $n\pi^*$ -Zustand. Die Wellenfunktion des Elektrons im π^* -Orbital ist unbeeinflusst von diesem Übergang, so dass in der vorliegenden Abbildung nur die Atomorbitale, deren Wellenfunktion durch Linearkombination ein π - und ein n -Orbital bilden, dargestellt sind. Die schwarzen/weißen Bereiche stellen Bereiche unterschiedlichen Vorzeichens dar, der grüne Punkt das Atom auf das die Spin-Bahn-Kopplung wirkt. Das π -Orbital wird beispielhaft aus zwei p_z -Orbitalen gebildet, das n -Orbital aus einem p_x - und p_y -Orbital. Der \hat{l}_y -Bahndrehimpulsoperator dreht nun eines der p_z -Orbitale 90° um die y -Achse, so dass zwischen dem π - und n -Orbital Totalsymmetrie erzeugt wird.

leeres Orbital gebracht wird. Somit ist in dem angeregten Molekül in zwei verschiedenen Orbitalen jeweils ein ungepaartes Elektron vorhanden. Befindet sich ein Elektron im π - und eines im π^* -Orbital, liegt ein $\pi\pi^*$ -Zustand vor. Bei je einem Elektron im n - und π^* -Orbital, hat sich ein $n\pi^*$ -Zustand ausgebildet.

Im Folgenden wird anhand eines Beispiels gezeigt, dass der Orbitalcharakter der beteiligten Zustände für die Interkombination von großer Bedeutung ist. Damit die Interkombination erlaubt ist, ist es notwendig, dass der Hamiltonoperator der Spin-Bahn-Kopplung Totalsymmetrie zwischen den Zuständen erzeugt. Angenommen sei ein planares Molekül. Dazu muss der Spin-Bahn-Operator für die beiden ungepaarten Elektronen betrachtet werden (siehe Gleichung 2.30)

$$\hat{H}_{SB} = \sum_{i=1}^2 \xi_i(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i = \xi(r) \left(\hat{l}(1) \cdot \hat{s}(1) + \hat{l}(2) \cdot \hat{s}(2) \right). \quad (2.33)$$

Bei den Eielektron-Vektoroperatoren des Bahn- \hat{l} und Spindrehimpulses \hat{s} handelt es sich um vektorielle Größen, die sich aus den Bestandteilen entlang der Koordinatenachsen

zusammensetzen

$$\hat{l}(1) \cdot \hat{s}(1) = \hat{l}_x(1) \cdot \hat{s}_x(1) + \hat{l}_y(1) \cdot \hat{s}_y(1) + \hat{l}_z(1) \cdot \hat{s}_z(1). \quad (2.34)$$

Bei dem Übergang muss der Orts- und Spinanteil der resultierenden Wellenfunktion einen endlichen Wert annehmen. Dazu kann die Wirkung der Operatoren auf die Wellenfunktion getrennt beobachtet werden. Für einen Übergang vom $^1\pi\pi^*$ - in den $^3n\pi^*$ -Zustand muss ein Elektron vom n - in das π -Orbital übergehen. Dazu ist eine Drehung nötig. Die p_z -Orbitale des π -Orbitals befinden sich außerhalb der Molekülebene. Durch den Operator muss eines der p_z -Orbitale in Deckung mit dem p_x -Orbital des n -Orbitals gebracht werden. Der \hat{l}_y -Bahndrehimpulsoperator bewirkt eine Drehung eines der Orbitale um 90° entlang der y -Achse^[4,70], so dass dieser das p_z - in ein p_x -Orbital überführt. Daraus folgt, dass für das Matrixelement (siehe Abb. 2.4)

$$\langle \pi(1)\pi^*(2) | \hat{l}_y(1) | n(1)\pi^*(2) \rangle \neq 0 \quad (2.35)$$

gilt.

Gleichermaßen kann der \hat{l}_x -Bahndrehimpulsoperator Totalsymmetrie erzeugen, wenn das n -Orbital Anteile des p_x -Orbitals aufweist. Soll hingegen der Übergang zwischen zwei Zuständen gleichen Orbitalcharakters erfolgen, kann durch den Operator keine Totalsymmetrie erfolgen und der Übergang ist verboten.

Weiterhin muss das Integral zwischen der Spinwellenfunktion des Singulettzustandes und der des Triplettzustandes^[65,71,72] auch durch die y -Komponente (mit der y -Achse als Quantisierungsachse) des Spindrehimpulsoperators $\hat{s}_y(1)$ einen endlichen Wert erhalten. Die Spinwellenfunktion des Singulettzustandes ergibt sich aus einer Linearkombination der zwei möglichen Spinanordnungen. Der Spin eines Elektrons kann $+\frac{1}{2}$ (α) oder $-\frac{1}{2}$ (β) sein. Der Spin des anderen Elektrons muss im Singulettzustand entgegengesetzt sein und es ergibt sich als Linearkombination $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$. Für den Triplettzustand gibt es entsprechend der drei magnetischen Spinquantenzahlen folgende Triplettsubzustände: Für die magnetische Quantenzahl $M_S = +1$ ergibt sich die Spinwellenfunktion zu $(\alpha(1)\alpha(2))$, für $M_S = -1$ zu $(\beta(1)\beta(2))$ und für $M_S = 0$ als Linearkombination der möglichen Konfigurationen zu $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$.

Beispielhaft soll für den Übergang vom Singulettzustand in den Triplettsubzustand mit $M_S = 0$ gezeigt werden, dass die Einwirkung des Spindrehimpulsoperators $\hat{s}_y(1)$ für das transferierte Elektron das Integral

$$S = \langle \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) | \hat{s}_y(1) | \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \rangle \quad (2.36)$$

endlich macht. Da $\hat{s}_y(1)$ nur auf ein Elektron wirkt, kann Gleichung 2.36 wie folgt umgeschrieben werden

$$S = \langle \beta(2)|\beta(2)\rangle \langle \alpha(1)|\hat{s}_y(1)|\alpha(1)\rangle - \langle \alpha(2)|\beta(2)\rangle \langle \beta(1)|\hat{s}_y(1)|\alpha(1)\rangle \\ + \langle \beta(2)|\alpha(2)\rangle \langle \alpha(1)|\hat{s}_y(1)|\beta(1)\rangle - \langle \alpha(2)|\alpha(2)\rangle \langle \beta(1)|\hat{s}_y(1)|\beta(1)\rangle. \quad (2.37)$$

α und β sind orthonormal zu einander, so dass das Integral $\langle \alpha|\beta\rangle$, bzw. $\langle \beta|\alpha\rangle$ Null ergibt. Die mittleren beiden Terme fallen demnach aus Gleichung 2.37 raus und ergibt sich

$$S = \langle \beta(2)|\beta(2)\rangle \langle \alpha(1)|\hat{s}_y(1)|\alpha(1)\rangle - \langle \alpha(2)|\alpha(2)\rangle \langle \beta(1)|\hat{s}_y(1)|\beta(1)\rangle. \quad (2.38)$$

Wird der Spindrehimpulsoperator $\hat{s}_y(1)$ auf den α -Spin angewendet, multipliziert er das Integral mit $+\frac{1}{2}$, auf den β -Spin angewendet mit $-\frac{1}{2}$. Dieser Wert kann dem Integral vorgezogen werden und aus Gleichung 2.38 wird

$$S = \langle \beta(2)|\beta(2)\rangle \frac{1}{2} \langle \alpha(1)|\alpha(1)\rangle - \langle \alpha(2)|\alpha(2)\rangle \left(-\frac{1}{2}\right) \langle \beta(1)|\beta(1)\rangle. \quad (2.39)$$

Da α zu α und β zu β normal sind, ergibt deren Integral $\langle \alpha|\alpha\rangle$ und $\langle \beta|\beta\rangle$ jeweils 1. Somit entspricht die Lösung von Gleichung 2.39 $\frac{1}{2} - \left(-\frac{1}{2}\right) = 1$ und ist demnach ungleich Null. Für die Übergänge in die anderen Triplet-Subzustände ist das Integral gleich Null, so dass in der Regel nur einer dieser Subzustände besetzt wird.

Die qualitative Beschreibung der Erkenntnis, dass sich bei der Interkombination der Orbitalcharakter ändern muss, wird als El-Sayed Regel^[73] bezeichnet und manifestiert sich in der Geschwindigkeitskonstante der Interkombination. Diese ist für El-Sayed erlaubte Übergänge, dem Übergang vom $^1\pi\pi^*$ - in den $^3n\pi^*$ -Zustand, bzw. vom $^1n\pi^*$ - in den $^3\pi\pi^*$ -Zustand, um etwa drei Größenordnungen schneller als in verbotenen Übergängen ($^1\pi\pi^*$ - in den $^3\pi\pi^*$ -Zustand, bzw. $^1n\pi^*$ - in den $^3n\pi^*$ -Zustand)^[48].

2.2.3 Theorie des Elektrontransfers

Der Elektrontransfer kann im Sinne von Fermis Goldener Regel so betrachtet werden, dass Donor und Akzeptor zunächst ungestört von einander in großer Entfernung vorliegen. Werden die beiden hingegen zu einander gebracht, wirkt ihre Ladungsverteilung als Störung auf den jeweils anderen.

Innerhalb der Marcus-Theorie^[63,74-76] wird die klassische Näherung zur Bestimmung von $FC\rho_f$ verwendet (siehe Abschnitt 2.2). Wie bei einer elektronischen Anregung ändert sich

durch den Transfer eines Elektrons das Dipolmoment. Somit muss sich die Ausrichtung des umgebenden Lösungsmittels anschließend ändern^[62]. Diese Umorientierung kann klassisch behandelt werden und es ergibt sich genähert für die Geschwindigkeitskonstante (siehe Gleichung 2.24)^[62]

$$k_{ET} = \frac{V_{el}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{k_b T \lambda}} e^{-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4k_b T \lambda}}. \quad (2.40)$$

Statt wie bisher der Energieunterschied wird in dem Fall des Elektrontransfers die freie Reaktionsenthalpie verwendet. Die weiteren Parameter können anhand der zu einander verschobenen Potentialkurven des Systems vor und nach dem Elektrontransfer verdeutlicht werden (siehe Abb. 2.5).

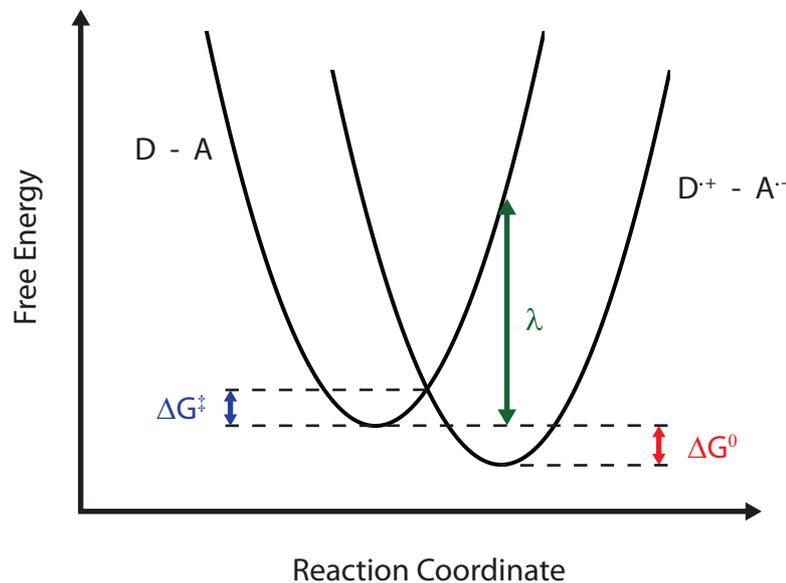


Abb. 2.5: Beschreibung der Elektrontransferparameter anhand von Potentialkurven (beru-
hend auf Ref.^[4,48]). Die freie Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger (blau) ist der energetische
Abstand zwischen dem Minimum des Systems vor dem Elektrontransfer (linke
Kurve) und dem Kreuzungspunkt der beiden Potentialkurven. Die Reorganisati-
onsenergie λ (grün) entspricht dem Energieabstand zwischen dem adiabatischen
Minimum vor dem Elektrontransfer und der Energie der Potentialkurve bei
der Minimumsgeometrie nach dem Elektrontransfer. Die freie Reaktionsent-
halpie ΔG^0 (rot) ist wiederum der Energieunterschied zwischen den beiden
adiabatischen Minima.

Das Argument der Exponentialfunktion stellt eine freie Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger dar. Sie
berechnet sich über die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 und die Reorganisationsenergie λ
(siehe Abschnitt 2.2)

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda}. \quad (2.41)$$

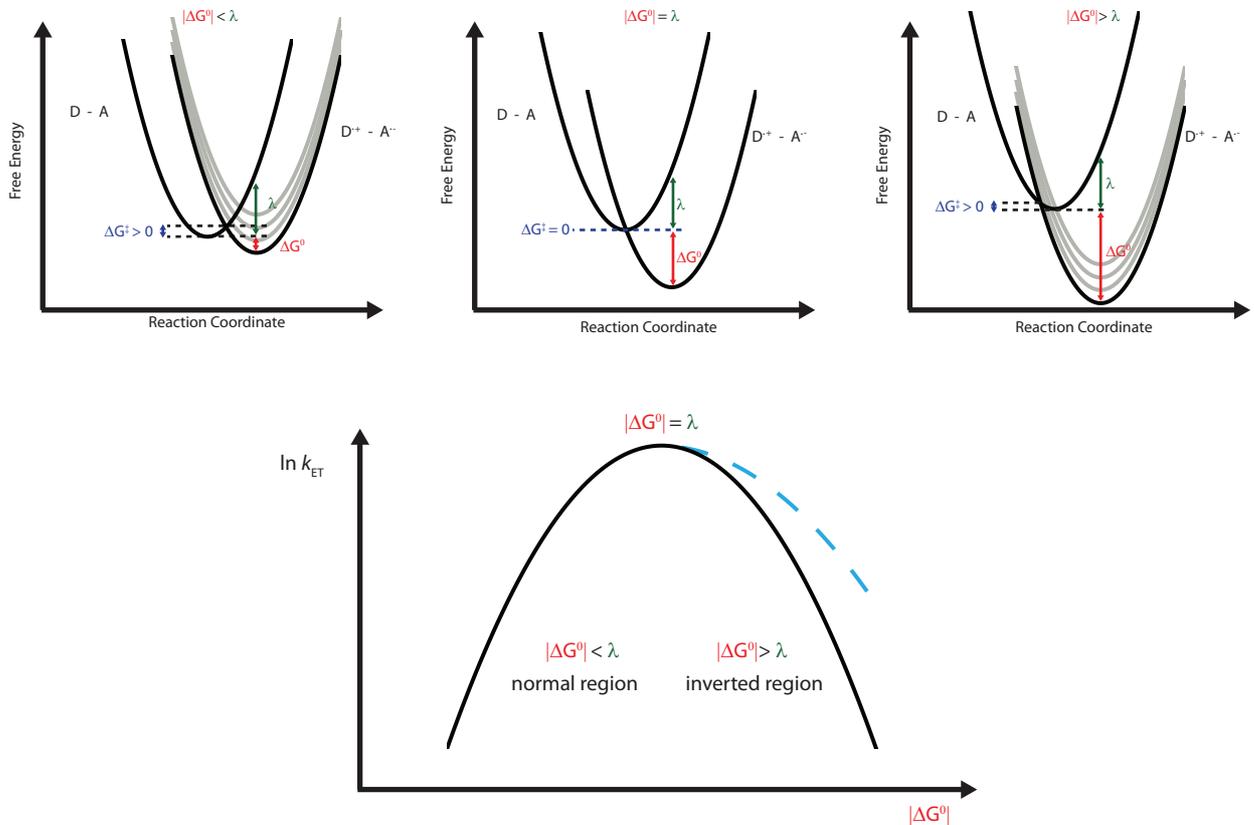


Abb. 2.6: Einfluss des Verhältnisses zwischen freier Reaktionsenthalpie ΔG^0 (rot) und Reorganisationsenergie λ (grün) auf die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} (beruhend auf Ref. [4,48,62]). Oben sind die Potentialkurven (schwarz) für verschiedene Verhältnisse von ΔG^0 zu λ angegeben. Die grauen Parabeln beschreiben den Einfluss hochfrequenter Schwingungen. Unterhalb ist die resultierende Kurve von $\ln(k_{ET})$ in Abhängigkeit von ΔG^0 schematisch dargestellt. Die Geschwindigkeitskonstante ist umso größer, je kleiner die Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger (oben, blau), bzw. je ähnlicher der Betrag von ΔG^0 und λ ist. Ist $|\Delta G^0| > \lambda$ befindet sich die Reaktion in der häufiger auftretenden normalen Marcusregion, ist $|\Delta G^0| < \lambda$ in der invertierten Marcusregion. Die türkis gestrichelte Linie beschreibt die Abweichung aufgrund hochfrequenter Schwingungen.

Daraus folgt, dass der Elektrontransfer schnell ist, wenn die benötigte Aktivierungsenergie klein ist. Da ΔG^0 für die Ladungstrennung stets negativ und λ stets positiv ist, ist ΔG^\ddagger wiederum klein, wenn der Betrag beider Beiträge gleich groß ist^[62,76] (siehe Abb. 2.6). Entsprechend der Marcus-Theorie (siehe Gleichung 2.40) sinkt die Geschwindigkeitskonstante gleichermaßen mit kleinerer und größerer Reaktionsenthalpie. Experimentell^[62,77] hat sich allerdings ergeben, dass dieser Abfall mit steigendem $|\Delta G^0|$ langsamer verläuft als

vorhergesagt (siehe Abb. 2.6, türkis gestrichelte Linie unten). Bei einem Elektrontransfer trägt nicht nur die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zur Reorganisationsenergie bei; auch hochfrequente intramolekulare Moden können Einfluß haben. Oft wird dies über eine effektive Mode mit der Quantenenergie $h\nu$ beschrieben. Die Berücksichtigung dieser Mode erfolgt durch Scharen von Parabeln für den Produktzustand (siehe Abb. 2.6, graue Parabeln oben).

Sie verändern ΔG^\ddagger in der normalen Region nicht stark, in der inversen Region sorgen sie allerdings für eine Abnahme von ΔG^\ddagger und folglich einen schnelleren Elektronentransfer.

Dieser Effekt wird durch die Jortner-Erweiterung berücksichtigt^[78]

$$k_{ET} = \frac{V_{el}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{k_B T \lambda}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-S} \left(\frac{S^n}{n!} \right) e^{-\frac{(\Delta G^0 + \lambda + nh\nu)}{k_B T \lambda}}. \quad (2.42)$$

Diese ergänzt die Marcus-Theorie indem sie zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante die effektive Schwingungsfrequenz ν und den Huang-Rhys-Faktor^[79]

$$S = \frac{\lambda_i}{h\nu} \quad (2.43)$$

einbringt und so die hochfrequenten Anteile berücksichtigt.

Die Reorganisationsenergie setzt sich aus der Summe zweier Beiträge zusammen, dem Beitrag der Lösungsmittelreorganisation λ_S und dem Beitrag der intramolekularen Moden von Donor und Akzeptor λ_i . Der Beitrag λ_i berücksichtigt die Änderungen von Bindungslängen und -winkeln innerhalb von Donor und Akzeptor.

Die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 kann über eine Gleichung von Rehm und Weller^[80] erfolgen. Im Zuge der photoinduzierten Ladungstrennung wird ein Elektron von einem besetzten elektronischen Zustand des Donors in einen unbesetzten Zustand des Akzeptors transferiert. Dieser Vorgang kann sowohl bei Anregung des Donors, als auch des Akzeptors stattfinden. Die energetische Lage dieser Zustände korreliert mit den Redoxpotentialen des Donors und Akzeptors. Die Gleichung nach Rehm und Weller

$$\Delta G^0 = e_0(E_{Ox}^0 - E_{Red}^0) - \Delta E_{00} - \Delta G_{work}^0 \quad (2.44)$$

berechnet die freie Reaktionsenthalpie mit dem Oxidationspotential des Donors E_{Ox}^0 und dem Reduktionspotential des Akzeptors E_{Red}^0 , multipliziert mit der Elementarladung e_0 , sowie der adiabatischen Energie ΔE_{00} des ausgehenden Zustandes und einem Term ΔG_{work}^0 , der die Coulomb-Stabilisierung zweier Ladungen mit dem Abstand r_{DA} in dem Lösungsmittel der Permittivität ϵ_S angibt

$$\Delta G_{work}^0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{SRDA}}. \quad (2.45)$$

Weiterhin fließt in die Gleichung 2.45 die Elementarladung e und die Permittivität des Vakuums ϵ_0 ein. In polaren Lösungsmitteln ist der Term ΔG_{work}^0 in der Regel klein und kann vernachlässigt werden^[81,82].

2.3 Prozesse auf einer Potentialfläche

In den bisherigen Abschnitten wurden strahlende und nicht-strahlende photochemische Prozesse zwischen zwei Potentialflächen betrachtet. Allerdings sind nicht alle Vorgänge in angeregten Molekülen auf den Übergang von einem Zustand in einen anderen zurückzuführen. Im Folgenden sollen zwei für diese Arbeit relevante Prozesse erläutert werden, bei denen energetische Relaxation auf einer Potentialfläche abläuft.

2.3.1 Dynamische Solvation

Der Vorgang der dynamischen Solvation ist in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Liegt im angeregten Zustand eine andere Elektronendichteverteilung als im Grundzustand vor^[26,83], so können die Lösungsmittelmoleküle diesem veränderten Dipolmoment analog zum „intramolekularen“ Frank-Condon-Prinzip (siehe Abb. 2.2) nicht schnell genug folgen. Die Lösungsmittellorientierung ändert sich folglich durch die Anregung zuerst nicht, sondern findet im Rahmen der dynamischen Solvation im Anschluss statt.

In der Abbildung 2.7 wird angenommen, dass im Grundzustand kein Dipolmoment vorliegt und die Lösungsmittelmoleküle (ihr Dipolmoment ist durch den schwarzen/weißen Bereich angedeutet) ungeordnet um das gelöste Molekül ausgerichtet sind (1). Nach der Absorption hat das Molekül aufgrund des geänderten elektronischen Zustandes ein anderes Dipolmoment (angedeutet durch + und -). Die Lösungsmittelmoleküle können dem geänderten Dipolmoment aufgrund von Viskosität und Trägheitsmoment nicht instantan folgen, so dass diese direkt nach Anregung ihre Unordnung beibehalten haben (2). Das führt dazu, dass die energetische Position des Moleküls im Vergleich zum relaxierten Zustand angehoben ist, wodurch wiederum der Abstand zum Grundzustand größer ist und Licht kleinerer Wellenlängen emittiert wird. Im Zuge der Relaxation des Lösungsmittels, also Anordnung um den Dipol, wird die energetische Lage des angeregten Zustandes abgesenkt und die Fluoreszenz verschiebt sich so lange zu größeren Wellenlängen, bis das Lösungsmittel vollständig relaxiert ist (3). Die dynamische Solvation ist in der Regel im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer sehr viel schneller, so dass der überwiegende Anteil der Fluoreszenz

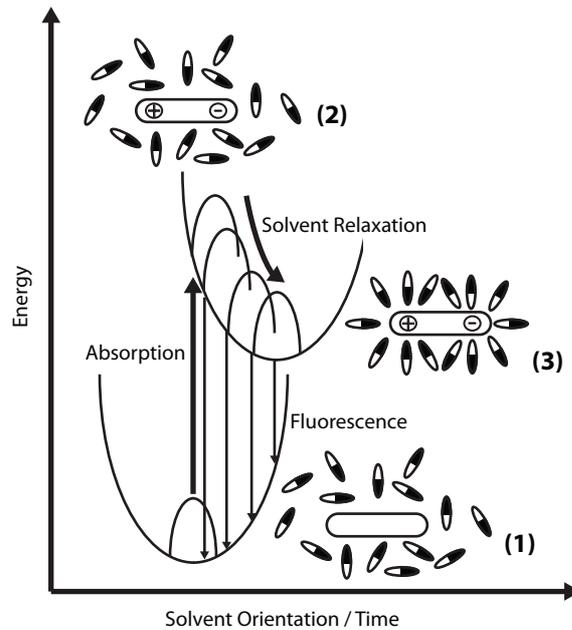


Abb. 2.7: Schematische Erklärung der dynamischen Solvatation (angelehnt an Ref. [84]).

aus dem relaxierten Zustand emittiert wird. Im stationären Fluoreszenzspektrum ist die dynamische Solvatation demnach nicht zu beobachten.

2.3.2 Schwingungsrelaxation

Aus verschiedenen Gründen kann sich ein Molekül in einem höheren Schwingungsniveau befinden, als es die Umgebungstemperatur vorgibt. Die Absorption kann in verschiedenste Schwingungsniveaus erfolgen (siehe Abschnitt 2.1) und auch im Anschluss an einen strahlungslosen Prozess befindet sich das Molekül in der Regel in einem höheren Schwingungsniveau (siehe Abschnitt 2.2). Von diesem ausgehend wird das Molekül unter Abgabe von Energie in seine Gleichgewichtslage zurückkehren. Die Abgabe der Energie verläuft auf zwei Wegen. In einem sehr kurzen Zeitraum (<10 ps) wird sie innerhalb des Moleküls auf andere Freiheitsgrade umverteilt. Zudem kann die Energie auf einer etwas längeren Zeitskala (<100 ps) an die umgebenden Lösungsmittelmoleküle abgegeben werden^[85–87].

3 Experimentelle Methoden

Die experimentelle Analyse der Dynamik und Kinetik ultrakurzer Prozesse stellt eine anspruchsvolle Aufgabenstellung dar. Die Laserspektroskopie bietet, aufgrund der elementaren Eigenschaften von Licht, die Möglichkeit Moleküle sehr schnell in elektronisch angeregte Zustände zu überführen und deren Verhalten im Anschluss zu untersuchen^[52,88]. Dazu müssen Lichtimpulse generiert werden, die zeitlich kürzer sind als der untersuchte Prozess. Aufgrund der Impuls-Bandbreiten-Korrelation können die Impulse nicht beliebig kurz (aber sehr kurz) sein^[89]. Mit der Generierung von Attosekundenimpulsen^[90,91] lassen sich selbst die schnellsten chemischen Prozesse untersuchen. Damit chemische Prozesse stattfinden können, müssen sich die Wahrscheinlichkeitsdichten von Elektronen und Atomkernen verändern. Aus der Schwingungsspektroskopie ist bekannt, dass Schwingungen zwischen den Kernen im Bereich von ~ 100 bis 4000 cm^{-1} liegen^[92]. Die daraus resultierenden Periodendauern geben demnach eine untere Zeitskala für chemische Prozesse von einigen Femtosekunden vor. Die meisten für die Molekülkinetik relevanten Prozesse sind nicht schneller als einige hundert Femtosekunden. Zeitaufgelöste Messungen werden demzufolge häufig mit Laserimpulsen mit einer zeitlichen Breite von ~ 100 fs durchgeführt.

3.1 Experimentelle Aufbauten

3.1.1 Transiente Absorptionsspektroskopie

Die transiente Absorptionsspektroskopie (eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus findet sich in der Arbeit von Laimgruber et al.^[93], sowie in Ref^[43,94]) beruht auf dem Anrege-Abfrage Prinzip. Dazu werden zwei Laserimpulse benötigt, welche in den Experimenten dieser Arbeit von einem Libra-Laser/Verstärker-System (basierend auf einem Ti:Sa-Kristall) der Firma Coherent erzeugt werden. Die Laserimpulse haben eine Zentralwellenlänge von 800 nm mit einer spektralen Breite von ~ 12 nm und einer zeitlichen Dauer von ~ 100 fs. Die Wiederholrate beträgt 1 kHz. Der energiereiche Laserimpuls wird durch die Verwendung eines Strahlteilers (ST1, Abb. 3.1) in zwei Impulse geteilt. Der eine Impuls wird benötigt, um die Probe anzuregen, der zweite um die Absorption zeitlich verzögert zur Anregung abzufragen. Experimentell ist dies folgendermaßen gelöst (vgl. dazu Abb. 3.1):

Der Abfrageimpuls wird auf eine konzentrisch rotierende, 5 mm dicke CaF_2 -Platte^[95-97] (die konzentrische Rotation sorgt für ein möglichst gleichbleibendes Signal ohne die CaF_2 -Platte zu beschädigen) fokussiert um ein Superkontinuum zu erzeugen^[98-100]. Die Eigenschaften des so erzeugten breitbandigen Impulses lassen sich durch mehrere Einstellmöglichkeiten ändern. Durch eine Kombination aus $\lambda/2$ -Platte und Polarisator (AB2)^[88] kann die Intensität des eintreffenden Impulses sehr genau eingestellt werden. Eine Blende (B1) sorgt dafür, dass Größe und Form in der Fokalebene angepasst werden können. Mit einer in Strahlrichtung variablen Linse (L4, +150 mm) kann die Position des Fokus innerhalb der CaF_2 -Platte verändert werden. Ziel ist es, ein möglichst stabiles Superkontinuum zu erhalten, welches dabei einen möglichst breiten Spektralbereich abdeckt. Restliches Licht der Fundamentalen wird mit einem dünnen hochreflektiven dichroitischen Spiegel (HR1) entfernt und der Strahl über einen sphärischen Spiegel (FS1, +200 mm) auf die Probe fokussiert. Ein dünner Drahtgitterpolarisator (P1) sorgt dafür, dass das "Weißlicht" über den gesamten Spektralbereich dieselbe Polarisation aufweist. Die Menge an Material im Strahlengang wird ausgehend von der Weißlichterzeugung so gering wie möglich gehalten um den Konsequenzen der Dispersion^[100] entgegenzuwirken. Dispersion ist die Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex. Daraus resultieren Unterschiede in der Gruppengeschwindigkeit elektromagnetischer Strahlung mit unterschiedlichen Frequenzen^[88]. Bestandteile im infraroten Bereich werden die Probe schneller erreichen als Bestandteile im ultravioletten Bereich.

Der nicht von der Probe absorbierte Anteil wird anschließend über zwei Linsen (L5, L6, +150 mm) in einen Spektrographen eingekoppelt. Bei den Linsen handelt es sich um Sonderanfertigungen – bestehend aus je einer CaF_2 - und Quarzlinse – der Firma Lens-optics. Diese sind UV-durchlässig (Transmission >87%) und fungieren als Achromat (Fokal-Verschiebung 400 - 460 nm <0,05 mm), damit spektrale Verschiebungen bei der Fokussierung auf den Spalt des Spektrographen vermieden werden. Im Spektrographen wird das Licht über ein Gitter^[88] (HORIBA Jobin Yvon, 100 Linien) spektral aufgespalten und mittels einer Diodenzeile (Hamamatsu S3902-512Q, 512 Pixel, 0,5 mm Höhe) detektiert. Das breitbandige Spektrum in Kombination mit der breitbandigen Detektion erlaubt die simultane Messung des Absorptionsspektrums von ~ 300 - 780 nm. Ein 400 nm Langpassfilter befindet sich direkt vor dem Bereich der Diodenzeile, der den langwelligen Spektralbereich detektiert, um die zweite Beugungsordnung des kurzwelligen Abfragelichts herauszufiltern.

Der Anregeimpuls kann über zwei verschiedene Arten generiert werden. So können durch Frequenzverdopplung, bzw. -verdreifachung^[89,100,101] (Summenfrequenzerzeugung aus 800 und 400 nm) der Fundamentalen Laserimpulse mit 400 und 266 nm erzeugt werden. Weitere Anregungswellenlängen sind mittels eines nichtlinearen optisch parametrischen Verstärkers

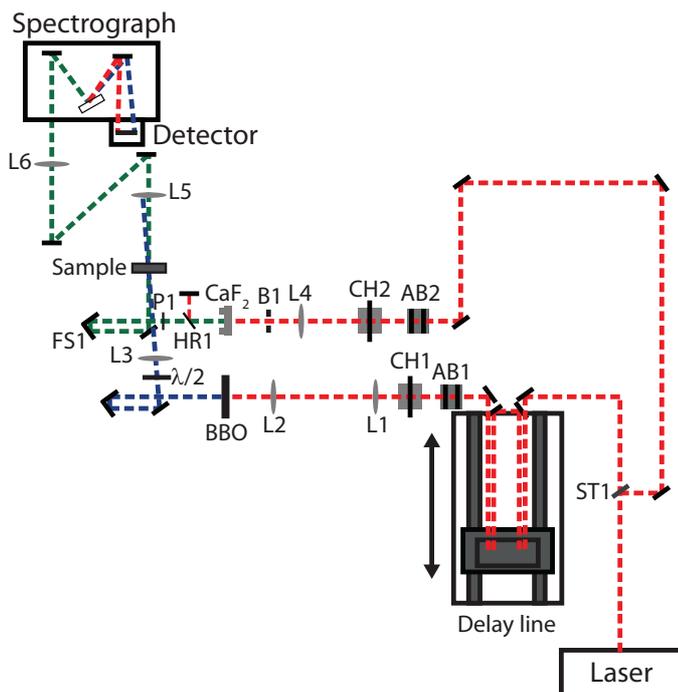


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten transienten Absorptionsexperiments. Der Strahlengang ist als gestrichelte Linie dargestellt, die Fundamentale ist rot, frequenzverdoppeltes Anregungslicht blau und das breitbandige Weißlicht grün.

(NOPA)^[102] zugänglich. Dazu wurde der TOPAS-White der Firma Light Conversion verwendet. In diesem wird ein Teil des einfallenden Laserimpulses frequenzverdoppelt und mit dem restlichen, kleineren Anteil mittels Superkontinuumerzeugung ("Weißlicht") ein spektral sehr breiter Impuls erzeugt^[103]. Anschließend treffen diese beiden Impulse in einem nichtlinearen Kristall zusammen und der intensivere frequenzverdoppelte Impuls verstärkt die gleichzeitig ankommenden Bestandteile des "Weißlichtes". Aufgrund der spektralen Breite unterliegt dieser großer Dispersion, so dass die einzelnen Frequenzen je nach zurückgelegter Wegstrecke zu einem anderen Zeitpunkt am Kristall ankommen. Über eine Verzögerungsstrecke und den Kristallwinkel kann die zu verstärkende Wellenlänge ausgewählt werden. So können Impulse mit einer Zentralwellenlänge von 490 – 750 nm und einer zeitlichen Dauer von ~ 30 fs erzeugt werden. Frequenzverdopplung erlaubt die Anregung von Molekülen im Bereich von 245 – 375 nm.

Vor der Frequenzvervielfachung wird der Impuls (die Fundamentale bzw. der vom TOPAS-White generierte Impuls) jedoch über eine optische Verzögerungsstrecke geleitet, wodurch die zurückgelegte Strecke um bis zu ~ 1 m ($\hat{=} \sim 4 \cdot 33$ cm, der Strahl passiert die Verzögerungsstrecke durch einen Höhenversatz insgesamt vier mal) variiert werden kann. Das entspricht, aufgrund der Verknüpfung von Strecke und Zeit durch die Lichtgeschwindigkeit, ~ 3300 ps. Im Falle der längst möglichen Wegstrecke, ist der Aufbau so ausgelegt, dass Anrege-

und Abfrageimpuls zeitgleich die Probenposition erreichen. Eine kürzere zurückzulegende Strecke des Anregimpulses führt dazu, dass dieser zeitlich früher als der Abfrageimpuls ankommt. Damit kann je nach eingestellter Wegstrecke die Absorption bei einer definierten Zeit nach der Anregung gemessen werden. Mehrere Messungen dieser Art bei unterschiedlichen Wegstreckendifferenzen ergeben dann ein transientes Differenzabsorptionsspektrum $\Delta A(\lambda, t)$. Nach Passieren der Verzögerungsstrecke wird der Anregimpuls über ein Teleskop – bestehend aus zwei Linsen (L1,+750 mm, L2,-150 mm, 600 mm Abstand, 1:5 Abbildung) – verkleinert, in einem BBO-Kristall (Beta-Barium-Borat) frequenzverdoppelt, und über eine weitere Linse (L3,+200 mm) auf die Probe fokussiert. Nicht konvertiertes Licht der Fundamentalen wird durch drei dichroitische Spiegel unterdrückt. Die Polarisation der Anregung wird mittels einer $\lambda/2$ -Platte so gedreht, dass sie im Winkel von $54,7^\circ$ zu der des Abfrageimpulses steht. Mit diesem so genannten „magischen Winkel“ kann ein Signalbeitrag der zeitabhängigen Rotationsdiffusion verhindert werden, welcher für nicht kugelförmige Moleküle ansonsten die Messung stört^[52]. Moleküle mit einer asymmetrischen Geometrie haben eine Vorzugsrichtung für die Absorption elektromagnetischer Strahlung. Mit dem Anregungsimpuls werden im Besonderen die Moleküle angeregt, deren Vektor des Übergangsdipolmoments (siehe Gleichung 2.4) parallel zum elektronischen Feld des Anregungsimpulses gerichtet ist. Nun vergeht Zeit bis zur erneuten Absorption (Abfrage) und die Moleküle unterliegen in dieser Zeit der Rotationsdiffusion. Dadurch entsteht eine zeitabhängige Änderung des Absorptionssignals, die einem Zerfall, basierend auf einem Übergang, sehr ähnlich ist. Der magische Winkel zwischen den beiden Polarisationsrichtungen sorgt nun dafür, dass die Anzahl der angeregten, zur Abfrage orientierten Moleküle zu jedem Zeitpunkt gleich ist. Der Strahlengang der Anregung trifft zudem in einem kleinen geometrischen Winkel zu dem Abfrageimpuls auf der Probe auf, so dass er anschließend geblockt werden kann und die Detektion nicht stört.

Analog zur stationären Absorption wird das Differenzabsorptionssignal über ein modifiziertes Lambert-Beersches Gesetz^[4,49] bestimmt

$$\Delta A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \Delta \epsilon(\lambda) \cdot c^* \cdot d. \quad (3.1)$$

$I_0(\lambda)$ beschreibt in diesem Fall nicht die detektierte Lichtmenge ohne Probe, sondern ohne Anregung der Probe. Die Intensität, die nach Anregung der Probe detektiert wird, wird mit $I(\lambda)$ bezeichnet. $\Delta \epsilon(\lambda)$ ist der molare Differenzabsorptionskoeffizient, der eine von experimentellen Bedingungen befreite und damit gut vergleichbare Größe darstellt. Zusammen mit der Konzentration der angeregten Moleküle c^* und der Schichtdicke d der Probe kann die Absorptionsdifferenz ΔA berechnet werden. Da das Rauschen zum großen Teil von Schwankungen des Weißlichts verursacht wird, erhält man ein rauschärmeres

Differenzabsorptionsspektrum $\Delta A(\lambda)$, wenn die Detektion von I_0 und I sehr zeitnah geschieht. Erreicht wird dies mittels eines „Choppers“ (CH1, 3501 Optical Chopper der Firma New Focus). Hierbei handelt es sich um eine schnell rotierende Scheibe, die zu gleichen Teilen Aussparungen und Material hat. Ist der „Chopper“ mit der Wiederholrate des Lasers richtig synchronisiert, wird jeder zweite Anregungsimpuls geblockt. $I_0(\lambda)$ und $I(\lambda)$ werden so im Abstand von nur 1 ms gemessen. Ein weiterer „Chopper“ (CH2) im Strahlengang der Abfrage kann über die isolierte Messung des gestreuten Anregungslichtes dessen Signalbeiträge entfernen. Durch den Einsatz eines zweiten „Choppers“ wird das Signal des gestreuten Anregungsimpulses isoliert detektiert. Dessen Signalbeitrag $I_{ex}(\lambda)$ wird dabei von $I(\lambda)$ subtrahiert, so dass sich aus Gleichung 3.1

$$\Delta A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda) - I_{ex}(\lambda)} = \Delta \epsilon(\lambda) \cdot c^* \cdot d \quad (3.2)$$

ergibt.

3.1.2 Schmierbild-Kamera

Die Schmierbild-Kamera^[89,104,105] (Hamamatsu, C5680-24C) am Institut für Biomolekulare Optik der LMU München unter Leitung von Professor Zinth wird mit einem CPA 2001 Laser/Verstärker-System der Firma Clark betrieben. Der Aufbau wird zur Messung zeitaufgelöster Fluoreszenz verwendet. Der Laser hat eine Zentralwellenlänge von 775 nm mit einer Pulsdauer von ~160 fs und einer Wiederholrate von 1 kHz. Der Aufbau einer Schmierbild-Kamera ist in Abb. 3.2 schematisch dargestellt. Der kurzpulsig Laser regt ein Molekül zur Fluoreszenz an, welche mittels eines Achromaten ($f = 80$ mm, Bernhard Halle Bachfl. GmbH, OUV4.20) eingesammelt wird. Mittels zweier Polarisatoren wird der Polarisationswinkel zwischen dem anregenden Strahl und der Fluoreszenz auf den magischen Winkel (siehe Abschnitt 3.1.1) eingestellt. Die emittierte Fluoreszenz wird dann mittels eines weiteren Achromaten ($f = 75$ mm, Edmund Optics) in einen Spektrographen (Princeton Instruments, Acton Series SP2356) eingekoppelt und das Licht spektral aufgespalten. Dadurch wird die spektrale Information in eine horizontale, räumliche Information umgewandelt. Dieses Licht trifft auf eine Photokathode (Hamamatsu, C5680-24 C) und generiert so Photoelektronen. Diese sind weiterhin räumlich aufgespalten und bewahren die spektrale Information. Senkrecht zum Photoelektronenstrahl befinden sich zwei Umlenkplatten, die den Strahl in vertikaler Richtung ablenken können. Das anliegende Potential dieser Platten wird kontinuierlich verändert, so dass frühe Elektronen eine kleinere Ablenkung erfahren als späte. Detektiert werden die Elektronen aus einer Kombination von einem zweidimensionalen Phosphorschirm und einer zweidimensionalen

CCD, die die entstehenden Photonen detektiert. So ergibt sich ein zweidimensionales Bild mit der Wellenlänge auf der x-Achse und der Zeit auf der y-Achse.

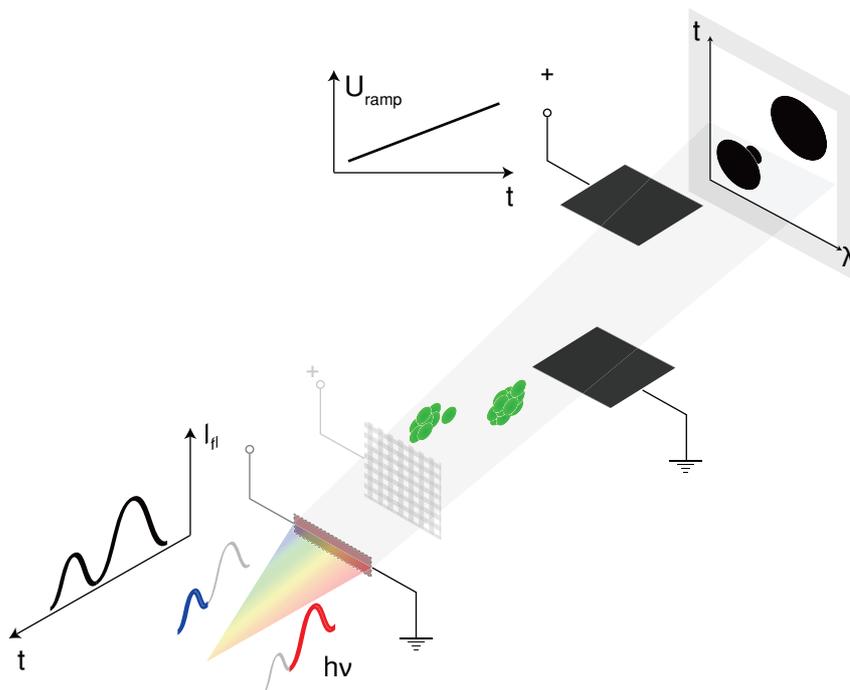


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der Schmierbildkamera (entnommen aus Ref.^[104]). Das einfallende Licht (links unten) wird spektral aufgespalten und über eine Photokathode in Elektronen umgewandelt. Diese werden durch Umlenkplatten zudem zeitabhängig in vertikaler Richtung abgelenkt. Rechts oben ist die Detektion der Signale skizziert. Der zuerst ankommende langwellige (rote) Anteil wird dabei in die rechte obere Ecke des Phosphorschirms gelenkt, der später ankommende kurzwellige (blaue) Anteil in die linke untere Ecke.

Damit die Zeitabhängigkeit richtig wiedergegeben wird, muss die Potenzialänderung linear und mit der Anregung synchron sein. Dazu wird die Kamera mit dem Triggersignal des Lasers synchronisiert. So können Zeitaufösungen von ~ 10 ps erreicht werden, die durch elektronisches Flackern ("jitter")^[106] begrenzt sind. Experimentell wird die Zeitaufösung aber zusätzlich durch die Anzahl der Pixel der CCD-Zeile bestimmt. Der Abstand zwischen den einzelnen Zeitpunkten ist aufgrund des kontinuierlich ansteigenden Potentials zwischen den Umlenkplatten linear und große Messzeiträume bedingen eine schlechte Zeitaufösung.

3.1.3 Kerr-Schalter

Der Kerr-Schalter^[89,104,107–109] beruht auf dem "Öffnen eines optischen Tores" unter Ausnutzung des optischen Kerr-Effekts^[88,110] und erhielt daher seinen Namen. Wie die Schmierbildkamera (siehe Abschnitt 3.1.2) wird auch der Kerr-Schalter verwendet um zeitaufgelöste

Fluoreszenzmessungen durchzuführen. Schematisch ist der Aufbau in Abb. 3.3 dargestellt. Analog der transienten Absorption (siehe Abschnitt 3.1.1) werden durch einen Strahlteiler zwei synchronisierte Laserimpulse für das Experiment bereitgestellt und der Anregeimpuls in eine zur Grundzustandsabsorption des Moleküls passende Wellenlänge konvertiert und auf die Probe fokussiert. Das damit erzeugte Fluoreszenzlicht wird mit einem rein reflektiv arbeitenden Cassegrain-Objektiv (Davin 5002-000, Al beschichtet, 15fache Vergrößerung, $f=13,41$, $NA=0,5$) unter hoher numerischer Apertur eingesammelt. Das eingesammelte Licht wird mit einem weiteren Cassegrain-Objektiv auf ein optisches Medium (Quarzglas, optisches Tor) fokussiert (Fokusedurchmesser $\sim 100 \mu\text{m}$) und anschließend durch ein drittes Objektiv wieder kollimiert. Vor und hinter dem Tor befindet sich je ein Polarisator. Diese sind zu einander um 90° gedreht und lassen so im Idealfall kein Licht passieren. Der erste Polarisator definiert die Polarisationsrichtung des Fluoreszenzlichtes – zur Maximierung des Kerr-Effekts 45° zum Schaltimpuls – und der zweite dient, indem er das durchkommende Licht auslöscht, als Analysator. Trifft ein weiterer intensiver Impuls (der Schaltimpuls) auf das optische Tor (Fokusedurchmesser: $120 \mu\text{m}$), wird es aufgrund des Kerr-Effekts für die Anwesenheitsdauer des Schaltimpulses doppelbrechend und ändert die Polarisation von gleichzeitig eintreffendem Fluoreszenzlicht. Das nun elliptisch polarisierte Licht^[88] kann zum kleinen Teil den Analysator passieren und nach Einkopplung in einen Spektrographen (Shamrock SR-303i-B) mit einer CCD (iDus DU420A-Bu) detektiert werden. Die zeitliche Information wird über die Wegstreckenänderung des Schaltimpulses gewonnen. Durch Messungen bei verschiedenen Positionen kann ein vollständiges zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum erhalten werden (siehe Abb. 3.3 unten). Ein Optisch-Parametrischer-Verstärker (OPA)^[111] generiert aus der Fundamentalen des Lasers einen Schaltimpuls mit einer zeitlichen Dauer von ~ 80 fs und mit bis zu $15 \mu\text{J}$ Energie. Ein Schaltimpuls mit einer Zentralwellenlänge von ~ 1200 nm wurde gewählt, damit gestreutes Anregungslicht die Spektren, auch bei besonders langwelliger Fluoreszenz, nicht beeinträchtigt und Mehrphotonenprozesse unwahrscheinlicher werden^[110]. Durch die Kombination des zeitlich kurzen Schaltimpulses und des durch den TOPAS (siehe einleitender Abschnitt, Kapitel 3) generierten zeitlich auch kurzen Anregungsstrahls, lassen sich Zeitaufösungen < 200 fs erreichen.

Im Vergleich zu anderen Techniken (z.B. der Schmierbild-Kamera oder Auf-Konvertierung^[89]) zeigt der Kerr-Schalter klare Vor- und Nachteile. Für kurze und sehr kurze Fluoreszenzzerfallszeiten ist der hier verwendete bestens geeignet. Die Zeitaufösung wird durch die Länge der beteiligten Laserimpulse, sowie die im Strahlengang befindlichen Materialien bestimmt. Wird größtenteils reflektiv gearbeitet sind sehr gute Zeitaufösungen möglich. Zudem kann die gesamte spektrale Breite des Fluoreszenzspektrum simultan erfasst werden. Ein großer Nachteil der Methode ist aufgrund der kleinen Signalhöhen die große Anfälligkeit für

Rauschbeiträge. Besonders problematisch ist dabei das Rauschen des Untergrundes^[112,113]. Polarisatoren sind nicht ideal, was bedeutet, dass auch bei gekreuzter Anordnung ein gewisser Prozentsatz der Fluoreszenz durch den Analysator und damit auf den Detektor gelangt.

Je größer die Fluoreszenzquantenausbeute ist, desto größer ist auch das Signal, dass bei geschlossenen Polarisatoren gemessen wird. Häufig befinden sich strahlende Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Moleküle in einer ähnlichen Größenordnung (siehe Tab. 2.1). Demzufolge ist die Fluoreszenzquantenausbeute vor allem von der Fluoreszenzlebensdauer abhängig. Die Lebensdauer kann je nach Molekül und Umgebung um mehrere Größenordnungen variieren (<100 fs bis ~ 10 ns^[52,54]). Eine lange Lebensdauer bewirkt demnach ein hohes Untergrundsignal. Das gemessene Signal allerdings hängt im wesentlichen von der strahlenden Geschwindigkeitskonstante ab. Das Signal zu Untergrund-Verhältnis ist also für kurzlebige Fluorophore gut und wird schlechter je länger die Fluoreszenzlebensdauer ist. Die Schwankungen des Untergrundsignals sind wiederum proportional zur Größe des Untergrunds, so dass diese dadurch bei langlebigen Fluorophoren deutlich größer als das zu messende Signal sein können. Schwankungen des Untergrunds werden zu großen Teilen durch die Schwankungen des Lasers verursacht. Wird für beide Strahlen – den Anregungs- und Schaltimpuls – ein kleiner Teil des Lichtes auf eine Referenzdiode gebracht, können die Laserschwankungen korrigiert werden. Zudem gibt es aufgrund der Fresnel-Koeffizienten^[114] bedingt durch die Struktur der Cassegrain-Objektive Bereiche – senkrecht zur Strahlrichtung – die besser und schlechter polarisiert sind^[115]. Durch den Einsatz einer Maske, die die schlecht polarisierten Bereiche entfernt, kann der Untergrund reduziert werden^[109]. Das Signal wird dabei zwar auch verringert, aber weniger stark als der Untergrund und gerade bei langlebigen Molekülen verbessert sich das Signal zu Rausch Verhältnis. Mit Hilfe dieser Verbesserungen können Zerfälle bis einige 100 ps untersucht werden. Für längere Zerfälle sind Aufbauten, wie die Schmierbild-Kamera (siehe Abschnitt 3.1.2), besser geeignet.

3.2 Auswerteverfahren

Zeitaufgelöste Messungen, im Besonderen die transiente Absorptionsspektroskopie, liefern eine Vielzahl von Daten, die es zu interpretieren gilt. Während bei der zeitaufgelösten Fluoreszenz nur ein Vorgang – eventuell mit mehreren Zerfällen – beobachtet wird, überlagern sich in der transienten Absorption positive Beiträge, wie die Absorption verschiedener transientser Spezies und negative Beiträge, wie dem Grundzustandsausbleichen und der stimulierten Emission. Aus der Menge an überlagerten Signalen sollen kinetische Übergänge mit den zugehörigen Zerfallszeiten extrahiert werden und unter zu Hilfenahme auch anderer

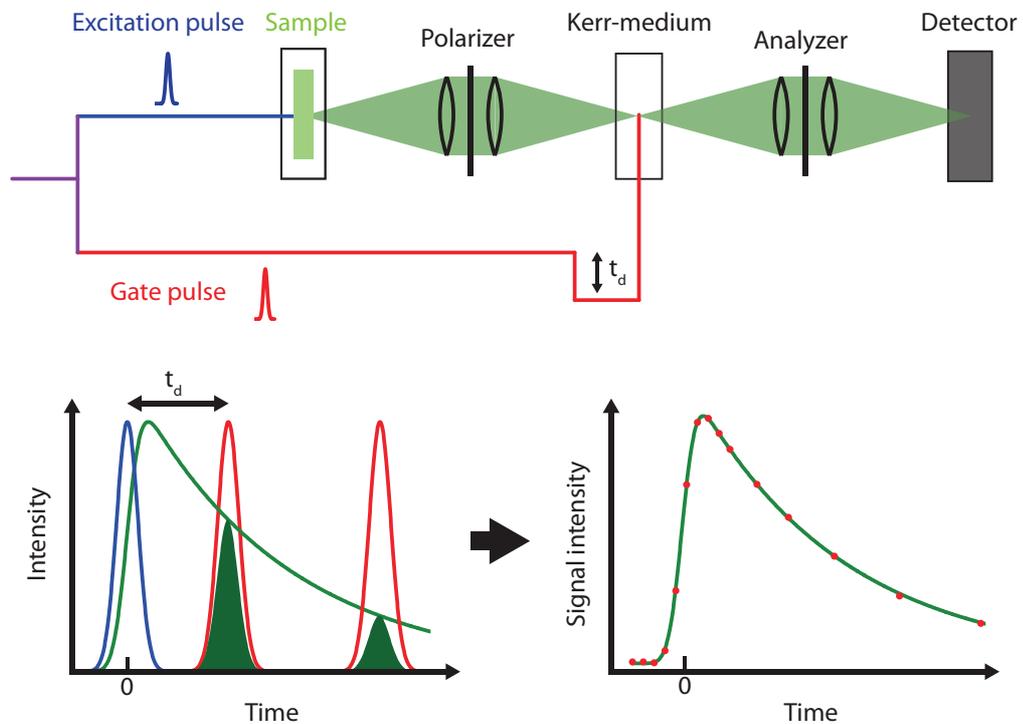


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Kerr-Schalters (angelehnt an Ref. ^[104]). Der Aufbau benötigt zwei Laserimpulse, einen zur Anregung der Probe (blau) und einen zum öffnen des Tors (Schaltimpuls, rot). Die Verzögerungszeit t_d zwischen den beiden Strahlen definiert den Zeitpunkt der Abfrage. Links unten sind die Laserimpulse für zwei Situationen eingezeichnet. So definiert in jedem Fall die Anregung (blau) den Beginn des fluoreszierenden Zerfalls und der Schaltimpuls (rot) den Zeitpunkt der Fluoreszenzabfrage (hier für zwei verschiedene Zeitpunkte dargestellt). Der reale Fluoreszenzzerfall ist links unten als grüne Linie dargestellt. Die roten Impulse deuten das Zeitintervall der Toröffnung an und die grün unterlegte Fläche das erhaltene Signal. Rechts unten ist das Integral des Signals für jeden Messpunkt als rote Punkte und die daraus interpolierte Kurve grün dargestellt.

Methoden ein klares Bild der Vorgänge nach Anregung erzeugt werden. Mittels der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen und häufig verwendeten multiexponentiellen Anpassung können solche Daten extrahiert werden. Diese Methode eignet sich allerdings nur für kinetische Übergänge und kann Vorgänge wie das Schwingungskühlen, Wellenpaketsdynamik und Solvatationseffekte, wie in Abschnitt 4.3.1 erörtert, nur bedingt beschreiben. Zudem können aufgrund der erwähnten Überlagerungen vorhandene Prozesse eventuell nicht erkannt werden. Diese können dann aber unter Umständen durch die in Abschnitt 3.2.2 geschilderte Auswertemethode analysiert werden.

3.2.1 Globale Analyse mittels multiexponentieller Anpassung

Diese globale Analyse beschreibt die Untersuchung aller experimenteller Daten mit einem multiexponentiellen Ansatz^[116–120]. Das bedeutet, dass der vollständige Datensatz $S(\lambda, t)$ – Signalhöhe bei allen Zeiten und Wellenlängen – durch eine gegebene Anzahl i monoexponentieller Zerfälle beschrieben wird. Die $1/e$ -Zeit τ_i der Zerfälle deckt dabei die zeitliche Komponente ab. Die spektralen Bestandteile werden durch dem Zerfall zugehörige Spektren, sogenannte Amplitudenspektren $\Delta A_i(\lambda)$ (engl. Decay Associated Spectra, DAS), beschrieben. Bei diesen handelt es sich, anders als bei den Speziesspektren^[120] (SAS, Species Associated Spectra), in der Regel nicht um das Spektrum eines spezifischen Zustandes, sondern um eine Kombination der Spektren der an dem beschriebenen Prozess beteiligten Spezies. Aus der Summe aller Amplitudenspektren $\Delta A_i(\lambda)$ mit den zugehörigen Zerfallszeiten τ_i kann der Datensatz $S(\lambda, t)$, wie in Gleichung 3.3, rekonstruiert werden

$$S(\lambda, t) = IRF \otimes \sum_i \Delta A_i(\lambda) e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (3.3)$$

Durch die Faltung der Spektren \otimes mit der Apparatefunktion (IRF, Instrument Response Function) wird die endliche Zeitauflösung mit einbezogen. Die Apparatefunktion wiederum beschreibt die Faltung des Anregungsimpulses mit dem Abfrageimpuls und somit die schnellstmögliche Antwort des Systems. Ist die genaue Struktur und zeitliche Dauer der Impulse bekannt, lassen sich durch Entfaltung auch Zerfallszeiten deutlich kürzer als die IRF bestimmen.

Im Zuge der Anpassung werden abwechselnd die Amplitudenspektren über eine lineare Regression^[121] und die Zerfallszeiten über einen Levenberg-Marquardt-Algorithmus^[122] genähert bis das Abstandskquadrat konstant ist. Diese Kombination ist notwendig damit die Anpassung nicht in beliebige lokale Minima hineinläuft und dort verbleibt, sondern das globale Minimum gefunden wird. Je größer die Anzahl der Amplitudenspektren ist umso kleiner ist das Abstandskquadrat zu den Messwerten. Durch eine unendliche Anzahl

könnte eine perfekte Anpassung erzielt werden. Allerdings kann nur eine begrenzte Anzahl wirklichen Zerfällen zugeordnet werden, alle weiteren sind physikalisch nicht sinnvoll. Die Anzahl der Zerfälle ist so klein wie möglich zu halten und der geübte Experimentator kann im Allgemeinen gut erkennen, ob weitere Zerfälle zur Beschreibung notwendig sind. In schwierigen oder unklaren Fällen kann zudem auf die Hauptkomponentenanalyse^[123,124] zurückgegriffen werden. Über eine Zerlegung von Daten in Hauptkomponenten und der damit einhergehenden Datenreduktion lassen sich die relevanten Komponenten und insbesondere deren Anzahl eines Systems ermitteln. In dieser Arbeit wurde nicht auf das Verfahren zurückgegriffen und es wird deswegen nicht tiefgreifender behandelt.

Zur Anwendung dieser Methode, wie auch zur komfortablen Betrachtung der Spektren aller zeitaufgelöster Messungen wurde das auf IDL (Interactive Data Language, Exelis VIS) beruhende, am Institut für Biomolekulare Optik der LMU München unter Leitung von Professor Zinth entwickelte, Programmpaket Z20 verwendet. Selbstgeschriebene Routinen bereiten die Rohdaten unter aller notwendigen Korrekturen (z.B. Zeitnullpunkt) auf die Verwendung in diesem Programm vor. Zur Anpassung wird folgendermaßen vorgegangen. Die bereits empirisch ermittelte Apparatefunktion und eine Zeit ("Offset", τ_∞) viel größer als die maximale Messdauer (3,3 ns) wird für die Anpassung vorgegeben und festgehalten. Aus den Zeitverläufen kann eine ungefähre Anzahl an benötigten Zeitkonstanten abgelesen werden. Nun wird der späteste Zerfall isoliert betrachtet, indem alle vorherigen Messpunkte ausgenommen werden. Dies funktioniert nur, wenn ein ausreichend langer Zeitunterschied zu dem nächst früheren Zerfall gegeben ist. Ansonsten müssen beide Zerfälle gleichzeitig betrachtet werden. Nun wird zusätzlich zum "Offset" eine weitere Zeitkonstante (eine grob mit dem Auge abgelesene Zeit wird vorgegeben) für die Anpassung erlaubt. Passt sich die Anpassung gut an die experimentellen Daten an, wird die Zeit festgehalten und ein früherer Zeitbereich mit in die Anpassung hereingenommen. So werden stetig Zeitkonstanten addiert bis das komplette Spektrum abgedeckt ist. Wenn sich das Spektrum mit einer möglichst kleinen Anzahl an Amplitudenspektren gut nachbilden lässt, ist der Anpassungsvorgang beendet.

3.2.2 Integration stimulierter Emission

Im einleitenden Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass unter bestimmten Umständen Prozesse nicht von der multiexponentiellen Anpassung erfasst werden. In Abschnitt 4.3.5 wird ein solcher Prozess mit Hilfe der spektralen Integration der stimulierten Emission für alle Messpunkte untersucht. Dazu muss wie in Gleichung (3.4) beschrieben die Frequenzabhängigkeit der stimulierten Emission durch die Division von $\tilde{\nu}$ berücksichtigt werden und dann für jeden Messpunkt $\Delta A(\tilde{\nu}, t)$ über den beobachteten Wellenzahlbereich ($\tilde{\nu}_{min}$

bis $\tilde{\nu}_{max}$) integriert werden^[125]

$$I(t) = \int_{\tilde{\nu}_{min}}^{\tilde{\nu}_{max}} \frac{\Delta A(\tilde{\nu}, t)}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}. \quad (3.4)$$

Bandenformen (bzw. Positionen) können sich innerhalb einer zeitaufgelösten Messung durch einige Prozesse (z.B. Schwingungskühlen), die aber keinem Zerfall eines Zustandes zuzuordnen sind, ändern. Ist dies der Fall sollte sich zwar die Form, aber nicht das Integral der Bande ändern. Das Integral ändert sich wenn Population verschoben wird, wie es beim Übergang zwischen zwei Zuständen der Fall ist. Wenn die Integration für den Bereich der stimulierten Emission durchgeführt wird, kann die Änderung der Singulettpopulation isoliert von überlagernden Prozessen betrachtet werden. Schwierigkeiten bereiten der Auswertung vor allem starke spektrale Überlagerungen mit transienten Absorptionsbanden im betrachteten Bereich.

3.3 Experimentelle Parameter und weitere verwendete Geräte

Im Folgenden werden die für alle weiteren Messungen gültigen Parameter und Herangehensweisen zusammengetragen, so dass in den späteren Kapiteln nur noch die individuell angepassten Parameter beschrieben werden. Die Messungen mit dem Kerr-Schalter-Aufbau wurden von Ramona Mundt, die vom Schmierbildkameraaufbau von Gerald Ryseck und die mit der Nanosekundenanlage von Laura Buschhaus durchgeführt.

Stationäre UV-VIS-Absorption

Die Absorptionsspektren (Abb. 4.5, 5.1 und 6.1) wurden mit einem Lambda 19 Zweikanal-Absorptionsspektrographen der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Dazu wurde eine 1 mm Quarzglasküvette der Firma Hellma Analytics verwendet. Die Konzentrationen lagen bei ~2-3 mmol/l und die optischen Dichten bei ~1,5-2 im Maximum der langwelligsten Bande. Die Temperaturabhängigkeit wurde mit Hilfe eines Julabo Paratherm FT1 Umwälzthermostats, sowie einem zum Absorptionsspektrometer passenden, selbstkonstruierten Kupferhalter untersucht.

Stationäre Fluoreszenz

Zur Messung der stationären Fluoreszenz wurde auf das FluoroLog-3 Fluoreszenzspektrometer der Firma HORIBA Scientific zurückgegriffen. Die Messung erfolgte unter orthogonaler Geometrie ohne den Einsatz von Polarisatoren. Für alle Spektren wurde der Lösungsmitteluntergrund – vor allem aufgrund vorhandener Ramanbanden – abgezogen und es wurde auf die spektrale Sensitivität des Aufbaus korrigiert^[126]. Die Messungen wurden in 1 cm Küvetten (Hellma Analytics) und zur Vermeidung innerer Filter Effekte mit einer kleinen optischen Dichte von $\sim 0,05$ bei der Anregungswellenlänge durchgeführt^[52]. Ein selbstgebauter Einsatz für das Spektrometer mit Anschluss an einen Umwälzthermostaten erlaubt die Messung von Temperaturabhängigkeiten. Damit Effekte, die nicht auf die Temperatur zurückzuführen sind, ausgeschlossen werden können, wurde die erste Messung stets am Ende der Messreihe wiederholt. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden nicht absolut, sondern im Vergleich zu einer Referenzsubstanz mit einem Absorptionsspektrum ähnlicher spektraler Lage bestimmt. Dazu müssen Probe und Referenz unter gleichen Bedingungen, also idealerweise direkt hintereinander gemessen werden. Für TX wurde dazu Coumarin 102 in Ethanol mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von $0,95$ ^[52] und für Anthrachinon, Phenothiazin und deren Derivate Coumarin 1 in Acetonitril ($\phi_{fl} = 0,62$)^[127] verwendet. Die Quantenausbeute ϕ_{fl} wurde aus dem integrierten Signal der Fluoreszenzspektren $\int I(\lambda)d\lambda$, der optischen Dichte OD der beiden Substanzen (annähernd gleiche, sowie kleine optische Dichte erlaubt die Verwendung der optischen Dichte anstelle des Anteils des absorbierten Lichtes $1 - 10^{-OD}$) und der Brechungsindizes n des Lösungsmittels entsprechend Gleichung 3.5 berechnet

$$\phi_{fl} = \phi_{fl,ref} \cdot \frac{\int I(\lambda)d\lambda}{\int I_{ref}(\lambda)d\lambda} \cdot \frac{OD_{ref}}{OD} \cdot \frac{n^2}{n_{ref}^2}. \quad (3.5)$$

Alle mit einem $_{ref}$ versehenen Werte beziehen sich auf die Referenzsubstanz.

Femtosekunden transiente Absorption

Die mit der transienten Absorptionsspektroskopie untersuchten Proben hatten eine Konzentration von $\sim 2-3$ mmol/l, was bei einer Schichtdicke der Küvette von $500 \mu\text{m}$ einer optischen Dichte von $\sim 0.5-1$ bei der Anregungswellenlänge entspricht. Die genauen Werte sind in Kapitel 4, 5 und 6 im Kontext der jeweiligen Messung aufgeführt. Die Küvettenhalterung ist aus Kupfer gefertigt und kann mit Anschluss des Julabo Paratherm FT1 Umwälzthermostat temperiert werden, so dass auch in der transienten Absorption temperaturabhängige Messungen möglich sind (siehe Abschnitt 4.3.6). Das Vorratsvolumen betrug stets 20-25 ml, wodurch eine messbare Akkumulation eventueller Photoprodukte im

Messzeitraum vermieden wurde. Die Probe wurde stetig aus dem Vorratsgefäß mit einer Magnetkupplungspumpe durch den Probenraum gepumpt, so dass für jeden Anregeimpuls eine frische Probe bereitsteht. Die Messungen bestanden aus 2 (temperaturabhängige Messungen) oder 4 "Scans", zu je 164 Messpunkten. Die Verzögerungsstrecke wurde für den ersten "Scan" von kurzen zu langen Verzögerungszeiten verfahren, für den zweiten dann in die andere Richtung usw.. Für jeden Messpunkt wurde 20 mal über 100 ms für jede "Chopper"-Stellung gemittelt ($4 \cdot 100 \cdot 20 = 8000$ ms). Die Messpunkte wurden linear (75 Schritte) von -2 bis 1 ps relativ zum Zeitnullpunkt und von dort an exponentiell (89 Schritte) bis 3300 ps gewählt. Kinetische Zerfälle sind exponentiell und eine logarithmische Aufnahme kann diese trotz kleinerem Zeitaufwand (im Vergleich zu linearen Schritten) gut abbilden. Für die frühen Zeiten wurde dennoch eine lineare Zeitachse gewählt, damit das Verhalten am Zeitnullpunkt besser charakterisiert werden kann und somit die Zeitnullpunktskorrektur und Interpretation sehr früher Zeiten ermöglicht wird. Die korrekte Justage der Verzögerungsstrecke wurde vor jeder Messung mittels einer Messung von Xanthon in Ethanol überprüft. Xanthon weist ein starkes transientes Absorptionssignal und eine schnelle Triplettbildung auf. Dieser Triplettzustand bleibt ab ~ 100 ps über den kompletten restlichen Messzeitraum bestehen^[128]. Bei korrekter Justage wird sich demnach ein gleichbleibendes Plateau über den Messbereich von ~ 100 bis 3300 ps ausbilden. Sollte Xanthon und das zu untersuchende Molekül nicht bei der gleichen Wellenlänge absorbieren, muss zwischen den Messungen der BBO-Kristall (siehe unten) gewechselt werden. Vor und nach jeder Messung wird stets ein stationäres Absorptionsspektrum aufgenommen damit zum einen die genaue Konzentration in der Probe bekannt ist, aber auch damit Veränderungen im Laufe einer Messung, z.B. durch Photoproduktbildung, identifiziert werden können. Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeiten waren mehrere Messungen an einem Tag nötig und die Messung bei Raumtemperatur wurde im Anschluss an die letzte reguläre Messung reproduziert, so dass weitere Effekte außer der Temperaturabhängigkeit ausgeschlossen werden können.

Die Zeitaufösung (Apparatefunktion, siehe Abschnitt 3.2.1) beträgt ~ 200 fs für Messungen mit der Frequenzverdoppelten der Fundamentalen und ~ 160 fs für Messungen mit der Frequenzverdoppelten der mit dem TOPAS generierten Impulse. Eine Zeitnullpunktskorrektur ist notwendig, da aufgrund der spektralen Breite des Abfrageimpulses die einzelnen Frequenzbestandteile zu unterschiedlichen Zeiten die Probe erreichen (siehe Abschnitt 3.1.1). Die Zeitnullpunktskorrektur wird mit Hilfe des optischen Kerr-Effektes in dem reinen Lösungsmittel (ohne gelöste Probe) durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1.3). Vor den Spektrographen, aber hinter der Probe wird dazu ein Polarisator so in den Strahl eingebracht, dass er den Abfrageimpuls auslöscht. Kommt der Anregeimpuls nun gleichzeitig mit dem Abfrageimpuls an der Probe an, macht er diese doppelbrechend, der Abfrageimpuls wird

elliptisch polarisiert und kann den Polarisator passieren. Eine Messung die den kompletten linearen Bereich abdeckt, kann so die Ankunft jeder Frequenz des Abfragelichts an der Probenposition in Abhängigkeit der Verzögerungszeit detektieren. Mit diesen Daten kann auf die Dispersion korrigiert und der Zeitverlauf jeder Frequenz so auf dieselbe zeitliche Position gebracht werden.

In jeder Messung gibt es Beiträge (Zweiphotonenabsorption, Kreuzphasenmodulation^[129,130]) im Bereich des Zeitnullpunktes die nicht von der Absorption der gelösten Substanz her-rühren. Deswegen wurde zusätzlich stets das reine Lösungsmittel gemessen, damit diese Signale unabhängig von dem Probensignal aufgezeichnet werden können. Werden die Anregungsbedingungen gleich gehalten, stehen im reinen Lösungsmittel mehr Photonen zur Erzeugung von Zeitnullpunktssignalen zur Verfügung, als es mit gelöster Probe der Fall wäre. Da die Probe je nach Konzentration einen unterschiedlich großen Anteil der Photonen absorbiert, muss das Signal des reinen Lösungsmittels, entsprechend der optischen Dichte in der Probe mit $\left(\frac{1-10^{-OD}}{2,3 \cdot OD}\right)$, skaliert werden^[129].

Für die Frequenzverdopplung der Anregungsimpulse wurden Einkristalle aus Beta-Barium-Borat verwendet. In diesen werden Frequenzen verdoppelt, die der Phasenanpassungsbedingung genügen^[88]. Dazu wird für jede gewünschte Wellenlänge ein anderer Winkel zwischen Strahl und Kristallordnung benötigt. TX wurde bei 370 und 400 nm angeregt (siehe Kapitel 4), Anthrachinon, Phenothiazin und deren Derivate bei 330 nm (siehe Kapitel 5). Dafür wurden folgende BBOs benötigt: Für 330 nm ein Kristall der unter einem Winkel von 36,1° geschliffen ist, für 370 nm einen mit 31,7° und für 400 nm einen mit 29,2°. Die Dicke der Kristalle betrug 0,5 bzw. 1 mm. Die vorhandenen Kristalle weisen nicht immer den benötigten Winkel auf, lassen sich aber durch Verkippen ihrer Achse in den richtigen Winkel zum Strahl bringen. Die korrekte Ausgangswellenlänge wurde stets mit einem Red Tide USB650UV-Spektrometer der Firma Ocean Optics überprüft. Die Energie der Anregung betrug für alle Messungen 1 µJ und die Fokusbildung am Probenort ~25-40 µm für die Abfrage und ~100-150 µm für die Anregung. Aufgrund der nicht einheitlichen Fokusbildung sind die Signalhöhen nur innerhalb eines Messtages direkt vergleichbar.

Schmierbild-Kamera

Die Energie der Anregungsimpulse betrug im Experiment 10 nJ bei einer Fokusgröße von 60 µm am Probenort. Der Eingangsschlitz des Spektrographen wurde auf 20 µm gesetzt, was zu einer spektralen Auflösung von ~3 nm führt. Die relative Polarisationsrichtung zwischen Anregungs- und Emissionsstrahl wurde mittels zweier Polarisatoren auf den magischen Winkel eingestellt. Es wurden 10⁵ Bilder mit einer Aufnahmerate von 150 Hz

für jede Messung gemittelt und alle Daten auf die spektrale Empfindlichkeit des Aufbaus korrigiert. Die Schichtdicken der Quarzglasküvetten betragen 200 μm für die Messung von TX in Methanol und 500 μm für TX in Trifluoroethanol (Die Messung in unterschiedlich dicken Küvetten diente dem Ausschluss geometrischer Effekte). Wie in der transienten Absorption handelt es sich auch in diesem Fall um eine Durchflußküvette mit beschriebener Funktionsweise. Damit die beiden weit getrennten Zeitkonstanten des TXs (siehe Abschnitt 4.3.1) aufgelöst werden können, mussten aufgrund der linearen Zeitaufnahme (siehe Abschnitt 3.1.2) je zwei Messungen durchgeführt werden. Eine im Zeitbereich bis 400 ps mit einer daraus resultierenden Zeitauflösung von ~ 13 ps und eine weitere mit 20 ns Zeitbereich und einer Zeitauflösung von ~ 200 ps. Die optische Dichte der Proben betrug bei der Anregungswellenlänge von 388 nm 0,2 für TX in Methanol und 0,5 für TX in Trifluoroethanol.

Kerr-Schalter

Der Anregungsstrahl wird mit einer Linse (+100 mm) auf die Probe fokussiert. Die Probe wird mit einer Peristaltikpumpe (PD 5001 mit SP-Standard-Pumpenkopf, Ismatec) stetig von einem Vorratsgefäß durch eine Küvette mit 500 μm Dicke und zurück gepumpt. Als Kerr-Medium fungiert Quarzglas, das sich aufgrund verschiedener Faktoren – obwohl es Materialien mit größerem Kerr-Effekt (nicht-Linearität) gibt – als am besten geeignet herausgestellt hat. Flüssigkeiten und Gase sind aufgrund von Orientierungseinflüssen der Moleküle für Messungen im Femtosekundenbereich nicht geeignet, da diese die Zeitauflösung verschlechtern^[107,131]. Quarzglas zeigt eine geringe Dispersion, Eigenfluoreszenz und Mehrphotonenabsorption^[107,132]. Dadurch ist der Untergrund deutlich kleiner als bei anderen Materialien mit größerem Kerr-Effekt und das Signal zu Rausch-Verhältnis ist besser. Die Dicke des Kerrmediums wurde mit 1,2 mm danach ausgewählt, dass der Kerr-Effekt möglichst groß ist und gleichzeitig möglichst wenig Verdreifachte des Schaltimpulses erzeugt wird.

Die Proben werden zur Signalmaximierung mit einer möglichst hohen optischen Dichte bei der Anregungswellenlänge – begrenzt durch die Löslichkeit der Substanz – angesetzt. Die Anregungsenergie betrug für alle Messungen $\sim 0,8$ μJ und die des Schaltimpulses $\sim 10,5$ μJ . Das Polarisatorpaar (Moxtek wire-grid UBB01, 0,7 mm Dicke) hat einen Kontrast von $\sim 300 - 600$. Die Messungen wurden über einen Zeitbereich von 20 ps in Cyclohexan und 800 ps in Acetonitril durchgeführt. Es wurden 40 lineare (bis 5 ps) und 40 logarithmische Aufnahmepunkte für TX in Acetonitril gewählt und über 10 s gemittelt. Für TX in Cyclohexan wurden aufgrund der kürzeren Zerfallszeit 60 lineare (bis 3 ps) und 20 logarithmische Schritte gewählt und über 5 s gemittelt.

Nanosekunden transiente Absorption

Der für die Messungen im Bereich von Nano- bis Mikrosekunden (siehe Abschnitt 6.2.2) verwendete Aufbau^[133] der Firma Applied Photophysics verwendet die Frequenzvervierfachte (266 nm) eines Nd:YAG-Lasers (Innolas) zur Probenanregung. Der Anregungsimpuls hat eine Energie von 40 mJ bei einer spektralen Breite von 20 ns, einem Durchmesser von 1 cm und einer Wiederholrate von 1 Hz. Der Anregungsstrahl wird unfokussiert durch eine 1 cm Quarzglasküvette geleitet. Der Abfragestrahl steht im rechten Winkel dazu, damit die Detektion von gestreutem Anregungslicht so gering wie möglich gehalten wird. Zur Abfrage wird eine gepulste Xenonlampe mit 150 W Leistung bei einer Dauer von 1,5 ms verwendet. Nutzbar ist dabei ein Signalplateau über einen Zeitraum von 400 μ s. Das Abfragelicht wird nach spektraler Aufspaltung durch einen Gittermonochromator mit einem Photomultiplizierer (R928, 250-800 nm) aufgenommen und mit einem Oszilloskop (Agilent Infinium) digitalisiert. Die zeitliche Komponente entsteht durch die kontinuierliche Aufnahme des Oszilloskops, dessen Ausleserate die maximale Zeitauflösung (\sim 15 ns) definiert und 500 Messpunkte erfassen kann. Die Zeitverläufe werden jeweils einzeln bei einer definierten Wellenlänge aufgenommen und dann zu einem Spektrum zusammengefügt. Die Zeitverläufe wurden über 10 Messungen gemittelt. Die spektrale Auflösung betrug 1 nm und es wurden Spektren im Abstand von 5 nm aufgenommen. Im Gegensatz zu den anderen Aufbauten wird hier die Probe nicht umgepumpt, sondern aufgrund der hohen Laserleistung und der damit verbundenen Bildung von Photoprodukten nur durch gepumpt und dann entsorgt. Dazu sind größere Probenvolumina von \sim 100 ml notwendig.

Chemikalien

Für die im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde eine Vielzahl verschiedener Chemikalien verwendet. Die Lösungsmittel waren alle, wenn nicht anders angegeben von spektroskopischer Reinheit und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt: Wasser (Chromatographische Reinheit, VWR), 2,2,2-Trifluoroethanol (\geq 99%, Sigma Aldrich), Methanol (\geq 99,9%, Merck), Ethanol (\geq 99,9%, Merck), 2-Propanol (Chromatographische Reinheit, \geq 99,9%, Fluka Analytcs), Chloroform (\geq 99%, Acros Organics), Dichlormethan (\geq 99,7%, Alfa Aesar), Dimethylsulfoxid (\geq 99,5%, VWR), Acetonitril (\geq 99,9%, AppliChem), 1,4-Dioxan (\geq 99,5%, Sigma Aldrich), Aceton (\geq 99%, Acros Organics), Tetrahydrofuran (\geq 99,9%, Merck), und Cyclohexan (\geq 99%, Acros Organics).

Im Zuge der Untersuchungen zu TX (\geq 97%, Sigma Aldrich) wurde 1-Methylnaphthalin (\geq 97%, Acros Organics) und 5-Amino-2-nitrobenzotrifluorid (\geq 98%, Fluka Analytcs) eingesetzt (siehe Abschnitt 4.3.4 und 4.3.1).

Für den zweiten Teil der Arbeit kamen einige Derivate von Anthrachinon und Phe-

nothiazin zum Einsatz. Zum Teil sind diese kommerziell erhältlich: 9,10-Anthrachinon (AQ, $\geq 99,8\%$, Fluka Analytcs), 2-Methylanthrachinon (AQM, $\geq 95\%$, Sigma Aldrich), 2-Ethylanthrachinon (AQE, $\geq 97\%$, Sigma Aldrich), 2-Chloroanthrachinon (AQCl, $\geq 97\%$, Sigma Aldrich), 2-(Chloromethyl)anthrachinon (AQMC, $\geq 98\%$, Sigma Aldrich), und 2-(Hydroxymethyl)anthrachinon (AQMO, $\geq 97\%$, Sigma Aldrich). Die weiteren Derivate wurden von Dr. Sarah Bay aus der Arbeitsgruppe von Prof. Müller der organischen Chemie an der Uni Düsseldorf synthetisiert^[40,43]: Anthrachinon-2-carbaldehyd (AQC), N-hexylphenothiazin (H-PT), N-(tert-butyl)-2-(N-((10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methyl)acetamido)propanamid (PT-Ugi), N-(tert-butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(N-isopropylacetamido)acetamid (AQ-Ugi) und N-(tert-butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(N-((10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl) methyl)acetamido)acetamid (sb078).

4 Interkombination und verzögerte Fluoreszenz von Thioxanthon

4.1 Bekanntes zur Photophysik des Thioxanthon

Die Photophysik und -chemie des Thioxanthon war und ist Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Bereits in den 70er Jahren des vorherigen Jahrhunderts ist die auffällige Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Lösungsumgebung beschrieben worden^[134]. Mit steigender Polarität und insbesondere Protizität des Lösungsmittels steigt die Fluoreszenzquantenausbeute stark an (siehe Abb. 4.6). Analog zur Fluoreszenzquantenausbeute steigt zudem auch die Fluoreszenzlebensdauer^[135]. Weiterhin verschieben sich das Absorptions- und Emissionsmaximum zu kleineren Frequenzen (positive Solvatochromie) und der Stokes-Shift wird größer^[83]. Zu dem Phänomen der starken Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz gibt es einige unterschiedliche Interpretationen.

Dalton und Montgomery^[134] haben ein Modell entwickelt, nachdem TX nach Anregung nur die Möglichkeit des fluoreszierenden Zerfalls und der Interkombination hat. Sie konnten eine Abhängigkeit der strahlenden Geschwindigkeitskonstante k_{rad} vom Lösungsmittel als Grund für die Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz ausschließen, da Berechnungen ausgehend vom Absorptionsspektrum zeigen, dass diese sich wenig ändert. Aufgrund dessen wurde eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Interkombination k_{isc} gefolgert. Sie postulierten folgendes Energieschema. Anregung erfolgt in den $^1\pi\pi^*$ -Zustand und TX geht von dort über Interkombination in den $^3n\pi^*$ - oder den tieferliegenden $^3\pi\pi^*$ -Zustand. Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, hängt die Geschwindigkeitskonstante der Interkombination stark davon ab, ob sich der Orbitalcharakter ändert^[73,136]. Die Interkombination wird somit, wenn energetisch möglich, in den $^3n\pi^*$ -Zustand erfolgen. Es ist bekannt, dass die Lage der energetischen Zustände aromatischer Carbonyle von der Lösungsmittelpolarität (-protizität) stark beeinflusst wird^[137]. Aufgrund der Elektronendichteverteilung angeregter Zustände destabilisieren polar protische Lösungsmittel $n\pi^*$ -Zustände und heben somit ihre energetische Lage, im Vergleich zu weniger protischen

(bzw. polaren) Lösungsmitteln, an. $\pi\pi^*$ -Zustände werden hingegen stabilisiert und somit energetisch abgesenkt^[138]. Der ${}^3n\pi^*$ -Zustand ist dadurch je nach Lösungsumgebung besser oder schlechter vom ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand aus zu erreichen, was zu einer Änderung der Geschwindigkeitskonstante der Interkombination führt und dadurch die Fluoreszenzlebensdauer und -quantenausbeute beeinflusst.

Lai und Lim^[139] postulierten hingegen einige Jahre später, dass diese Abhängigkeit nicht von der Interkombination, sondern von einem weiteren Prozess, der inneren Konversion vom angeregten Singulett in den Grundzustand herrührt. Mittels Nanosekunden transien-ter Absorption konnten sie unter der Annahme, dass der Absorptionskoeffizient der dominanten Triplett-Bande vom Lösungsmittel nicht beeinflusst wird, zueinander relative Triplettquantenausbeuten für verschiedene Lösungsmittel und Temperaturen bestimmen. Aus den erhaltenen Werten konnten sie keine Korrelation zwischen der Fluoreszenz- und Triplettquantenausbeute erkennen. Neuere Experimente mittels "Thermischer Linsen"-Spektroskopie zeigen, dass die Triplettquantenausbeute sehr wohl mit der Fluoreszenzquantenausbeute korreliert und einem klaren Trend mit der Protizität/Polarität des Lösungsmittels folgt^[140]. Basierend auf den ihnen zu der Zeit zugänglichen Erkenntnissen, nahmen Lai und Lim^[139] an, dass die innere Konversion vom angeregten Singulett in den Grundzustand der hauptverantwortliche Prozess der Lösungsmittelabhängigkeit ist.

Da der ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand mit steigender Polarität/Protizität abgesenkt und der ${}^1n\pi^*$ -Zustand angehoben wird, ist der Abstand zwischen den beiden Zuständen umso größer, je protischer das Lösungsmittel ist. Den Effekt dieses Abstandes auf die Fluoreszenzquantenausbeute haben Lai und Lim^[139] mit dem „proximity effect“^[141,142] erklärt. Dieser besagt, dass wenn – wie es in aromatischen Carbonylen häufig der Fall ist – der tiefst liegende ${}^1n\pi^*$ - und ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand energetisch nah sind, der Tiefere der beiden einen sehr effizienten strahlungslosen Zerfall in einen tieferen Zustand (z.B. den Grundzustand) vollzieht (siehe Abb. 4.1). Der Grund hierfür ist vermutlich eine direkte Konsequenz der vibronischen Kopplung (siehe Abschnitt 2.2.1) zwischen den beiden Zuständen, die in einer Energie- und Geometrieverzerrung resultiert. Berechnungen^[142] zeigen, dass bei genügend kleiner Energiedifferenz zwischen den Zuständen, die vibronisch aktive Mode die für die Deaktivierung bedeutendste sein kann. Der Effekt sollte umso größer sein, desto größer der energetische Abstand zwischen dem initialen und finalen Zustand ist^[143].

Konkurrierend zu dem Übergang in den Grundzustand kann Interkombination stattfinden. Der S_1 - S_0 Abstand ist allerdings bedeutend größer als der S_1 - T_1 Abstand und der „proximity effect“ ist demnach größer für den Übergang zum Grundzustand (siehe Abb. 4.1). Nun wird wie bereits erwähnt mit steigender Polarität/Protizität der ${}^1n\pi^*$ -Zustand angehoben und der ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand abgesenkt und somit der Abstand zwischen diesen beiden Zuständen vergrößert. Umso größer dieser Abstand ist, desto kleiner ist der „proximity effect“ (siehe

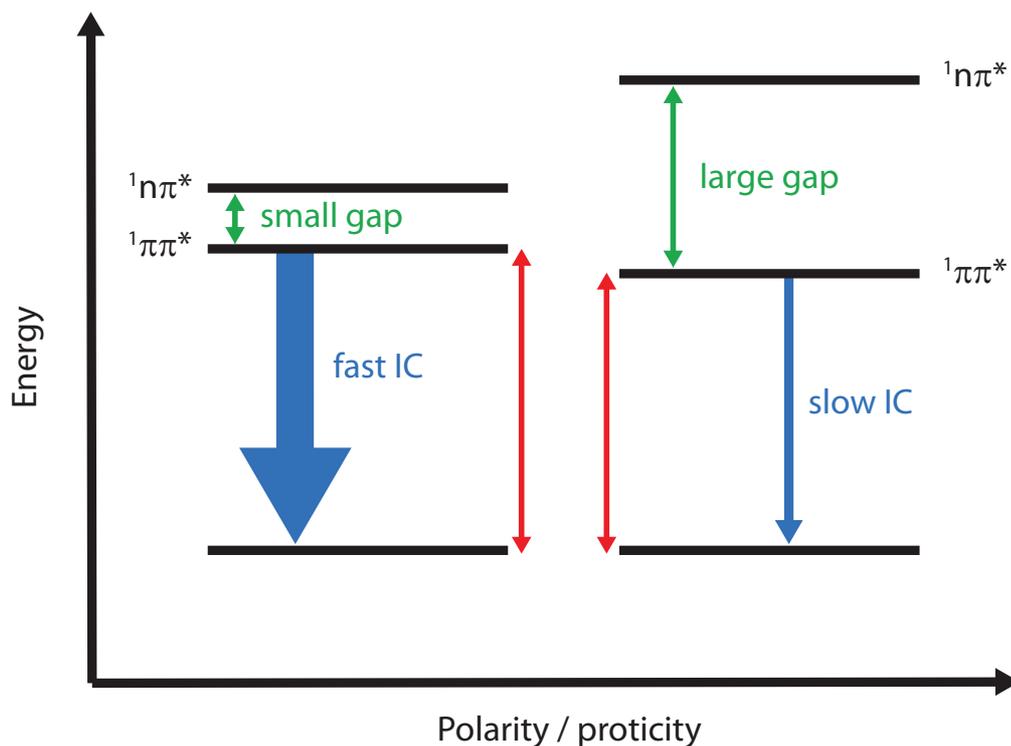


Abb. 4.1: Schematische Beschreibung des „proximity effects“. Je kleiner der Abstand zwischen den angeregten Singulettzuständen (grün) und je größer der Abstand zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand (rot) ist, desto schneller ist die innere Konversion in den Grundzustand (blau).

Abb. 4.1). Somit ist die nicht-strahlende Geschwindigkeitskonstante in polaren/protischen Lösungsmitteln klein, wodurch die Lebensdauer des Singulettzustandes und somit die Fluoreszenzlebensdauer lang und folglich die Fluoreszenzquantenausbeute groß ist.

Mit der Entwicklung kurzpulsiger Laser und den daraus resultierenden Spektroskopiearten wurde es möglich ultraschnelle Prozesse wie die innere Konversion oder Interkombination auch direkt experimentell zu verfolgen. Im Jahr 2000 haben Ley et al. ihre – mittels Pikosekunden Absorptionsspektroskopie erhaltenen – Ergebnisse zur Photophysik des TXs in N-Methylformamid und 2-Propanol veröffentlicht^[9]. Dabei beobachteten sie zwei Absorptionsbanden, eine bei ~620 nm, die der Absorption des tiefsten ($^3\pi\pi^*$) Triplett-Zustandes zugeordnet wurde und eine bei ~700 nm. Die Letztere zerfällt mit derselben Zeitkonstante, mit der die Erste zunimmt. Zudem korreliert die Zeitkonstante mit der Fluoreszenzlebensdauer, so dass dieser der Zerfall des $^1\pi\pi^*$ - und die Bildung des $^3\pi\pi^*$ -Zustandes zugeordnet wurde. Zur Erklärung ihrer Ergebnisse wurde ein 4-Niveau-Schema vorgeschlagen (siehe Abb. 4.2).

Anregung kann demnach je nach Anregungswellenlänge in den $^1\pi\pi^*$ - oder mit energiereicherer Strahlung in den $^1n\pi^*$ -Zustand erfolgen. Vom $^1n\pi^*$ -Zustand kann TX entweder durch Interkombination direkt in den tiefst liegenden ($^3\pi\pi^*$) Triplett- ($k_{isc,2}$) oder mittels innerer

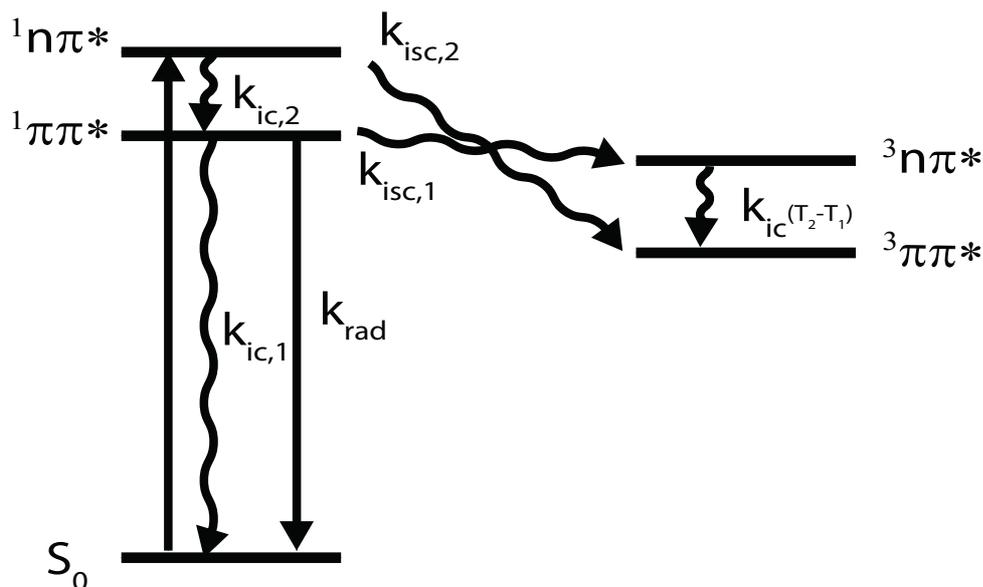


Abb. 4.2: 4-Niveau-Schema der Vorgänge in angeregtem TX nach Ley et al.^[9]. Innerhalb dieser Arbeit wird im Sinne der Übersichtlichkeit auf die Konvention, dass es in Zustandsdiagrammen korrekter Weise nur horizontale oder vertikale Übergänge (siehe Abb. 2.1) gibt, verzichtet. Die Übergänge werden durch diagonale Pfeile beschrieben und beinhalten sowohl den elektronischen Übergang, als auch die Schwingungsrelaxation.

Konversion in den $^1\pi\pi^*$ -Zustand ($k_{ic,2}$) übergehen. Von dem $^1\pi\pi^*$ -Zustand können weitere Übergänge entweder durch den strahlenden Zerfall (k_{rad}) oder wie bereits beschrieben ("proximity effect") durch innere Konversion in den Grundzustand ($k_{ic,1}$) stattfinden oder es folgt die El-Sayed erlaubte Interkombination in den $^3n\pi^*$ -Zustand ($k_{isc,1}$). Von dort kann dann der finale $^3\pi\pi^*$ -Zustand über innere Konversion erreicht werden ($k_{ic(T_2-T_1)}$). Die inneren Konversionen ($k_{ic,2}$ und $k_{ic(T_2-T_1)}$), sowie der $^1n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$ -Übergang ($k_{isc,2}$) sollen dabei sehr schnell ablaufen und die Interkombination vom $^1\pi\pi^*$ - in den $^3n\pi^*$ -Zustand ($k_{isc,1}$) der für die Fluoreszenzlebensdauer bestimmende Schritt sein. Die beiden beteiligten Zustände sind in polaren, protischen Lösungsmitteln näher beieinander und der Übergang zwischen diesen sollte entsprechend dem Energielücken-Gesetz (siehe Abschnitt 2.2.2) schneller sein. Dass das Gegenteil der Fall ist wird mit dem inversen Energielücken-Effekt begründet^[144-146]. Wenn zwei Zustände nahe bei einander sind, kann der Effekt der Zustandsdichte den des Wellenfunktionsüberlapps überwiegen und die Geschwindigkeit wird größer, je weiter die beiden Zustände von einander getrennt sind. Ausgehend von diesem Modell haben Krystkowiak et al. die Kinetik genauer untersucht und das Modell für aprotische Lösungsmittel bestätigt^[147]. Für protische Lösungsmittel ist dieses Modell jedoch nicht ausreichend. Es wurde vorgeschlagen, dass sich im angeregten Zustand ein Komplex über die Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel bildet und die

Kinetik durch die Bildung dieses Komplexes bestimmt wird.

Ferner wurde das photophysikalische Verhalten TXs von Pandey und Umapathy^[148,149] mit zeitaufgelöster Ramanspektroskopie im Nanosekundenbereich untersucht. Der Fokus wurde dabei auf 2 Banden gelegt, welche aufgrund von Sauerstoff-Löschexperimenten dem Triplettzustand zugeschrieben werden konnten^[148]. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass das Signalverhältnis dieser Banden sich mit der Polarität ändert^[149]. Zudem unterscheiden sich die Zerfallszeiten der beiden Banden. Aus diesem Grund wurde postuliert, dass die Banden zwei unterschiedlichen Triplettzuständen ($^3\pi\pi^*$ und $^3n\pi^*$) zugehörig sind. Im Zuge dessen wurden die beiden Banden der CO-Streckschwingung je einem der Triplettzustände neu zugeordnet. Diese Schwingung hat für einen Zustand mit $\pi\pi^*$ -Charakter aufgrund der Elektronenverteilung eine Frequenz nahe der CO-Doppelbindungsfrequenz^[150] (siehe Molekülorbitale in Ref.^[26]). Aus diesem Grund konnte die zu höheren Wellenzahlen verschobene Bande dem $^3\pi\pi^*$ -Zustand und die zu kleineren Wellenzahlen verschobene dem $^3n\pi^*$ -Zustand zugeordnet werden.

In einer kombinierten theoretischen und experimentellen Studie haben Angulo et al. erneut Augenmerk auf die Photophysik von TX in aprotisch-polaren und unpolaren Lösungsmitteln gelegt^[151]. Mittels Femtosekunden transientser Absorption im spektralen Bereich von 500 - 750 nm wurden Spektren in Acetonitril, Tetrahydrofuran, *n*-Dibutylether und Cyclohexan aufgenommen. Der spektrale Bereich schließt große Teile der Absorption der angeregten Zustände mit ein, lässt aber das Grundzustandsausbleichen und insbesondere die stimulierte Emission außen vor, so dass diese Informationen nicht in die Interpretation mit einfließen konnten. Aufgrund der nun deutlich besseren Zeitauflösung als bei den bisherigen Arbeiten, konnten zwei Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden. Der schnellere Prozess (Geschwindigkeitskonstante im Bereich von 8-183 ns⁻¹) wurde der Interkombination zwischen dem primär angeregten $^1\pi\pi^*$ - und dem $^3n\pi^*$ -Zustand zugewiesen, der langsamere Prozess hingegen der inneren Konversion zwischen dem $^1\pi\pi^*$ - und $^1n\pi^*$ -Zustand (4-32 ns⁻¹). Von dort aus kann mittels einer konischen Durchschneidung Deaktivierung zum Grundzustand stattfinden. Die sehr kleinen Fluoreszenzquantenausbeuten beruhen auf der schnellen Interkombination und dem Übergang in den $^1n\pi^*$ -Zustand, welcher aufgrund einer leicht erreichbaren konischen Durchschneidung (siehe Abschnitt 2.2) zugänglich sein soll. Angesichts der Stabilisierung des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes (und der Destabilisierung der $n\pi^*$ -Zustände) sei diese Durchschneidung in polaren Lösungsmitteln deutlich schlechter zu erreichen und wirke der Depopulation des strahlenden $^1\pi\pi^*$ -Zustandes entgegen.

Zumindest in polaren Lösungsmitteln zeigte sich in der Arbeit von Wöll et al. ein anderes Bild^[27]. Dabei wurde eine photolabile Schutzgruppe untersucht, deren potentiell Anwendungsgebiet in dem Schutz der Hydroxyfunktion von Thymidin bei der photolithographischen Synthese von DNA-Chips liegt. TX fungiert als intramolekulare Antenne und gibt

die absorbierte Energie an die Schutzgruppe weiter, so dass diese abgespaltet wird^[16,27,152] (siehe Abb. 4.3). Es wurden dazu mehrere Moleküle mit unterschiedlicher Anzahl an Kohlenstoffatomen (Linkerlänge) zwischen TX und der Schutzgruppe untersucht. Mittels dieser Moleküle sollte die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Triplett-Energietransfers, zwischen TX und der Schutzgruppe, von dem Abstand zwischen den beiden Gruppen untersucht werden^[27]. Dazu wurde in Methanol der Zeitverlauf bei 600 nm – dem Maximum der Absorption des $^3\pi\pi^*$ -Zustandes von TX – für verschiedene Linkerlängen betrachtet. Die Triplettenergie sollte umso schneller transferiert werden, desto kürzer die Linkerlänge ist. Erwartungsgemäß wurde eine starke Abhängigkeit der Triplettlebensdauer von der Linkerlänge beobachtet^[153]. Umso kürzer der Abstand ist, desto schneller nimmt das Triplett-Absorptionssignal ab. Erstaunlicherweise wurde allerdings noch ein weiterer Effekt beobachtet: Die initiale Amplitude ist mit kürzerer Linkerlänge kleiner und die Fluoreszenzquantenausbeute sinkt. Diese Beobachtung legt nahe, dass es zu einem Singulettenergie transfer kommt. Wegen der energetischen Lage der Singulettzustände scheint das aber ausgeschlossen zu sein. Zur weiteren Untersuchung dieses ungewöhnlichen Verhaltens wurden Femtosekunden transiente Absorptionsmessungen an 2-Ethylthioxanthon mit und ohne Zugabe eines Triplettlöschers (1-Methylnaphthalin) in hoher Konzentration durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Signatur des TX-Tripletts mit Zugabe des Löschers erwartungsgemäß deutlich schneller verschwand als ohne diesen. Allerdings verschwand zusätzlich die Signatur der stimulierten Emission. Auch in diesem Fall ist der Singulett-Zustand des Löschers energetisch nicht zugänglich. Analog zu Untersuchungen des strukturell nah verwandten Xanthons^[128,154] (anstelle des Schwefels befindet sich hier Sauerstoff) wurde dieses Verhalten der verzögerten Fluoreszenz zugeschrieben. Befinden sich der $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand in annähernd isoenergetischer Lage, stellt sich durch schnelle Interkombination sowohl in Hin- als auch Rückrichtung zwischen den Zuständen ein Gleichgewicht ein und TX kann gleichzeitig fluoreszieren und als Triplettenergiedonor fungieren. Dieses Gleichgewicht wird so lange Bestand haben, bis beide Zustände entvölkert wurden. Damit ist die Fluoreszenzlebensdauer nicht wie bisher angenommen von der Geschwindigkeit der Interkombination oder der inneren Konversion zwischen dem $^1\pi\pi^*$ - und dem Grundzustand abhängig, sondern vorwiegend von der Geschwindigkeit der inneren Konversion zwischen dem $^3n\pi^*$ - und dem tieferliegenden $^3\pi\pi^*$ -Zustand.

Einen Überblick über die quantenchemisch berechnete energetische Lage relevanter angeregter Zustände von TX in Abhängigkeit der Molekülgeometrie, sowie der adiabatischen Energien für Lösungsumgebungen verschiedener Polarität (und Protizität) wird in theoretischen Abhandlungen von Rai-Constapel et al. gegeben^[26,138]. Daraus lassen sich Aussagen über mögliche Übergänge und die ungefähren Geschwindigkeitskonstanten machen. So zeigt sich, dass der $^3\pi\pi^*$ -Zustand in allen Lösungsmitteln der tiefste angeregte

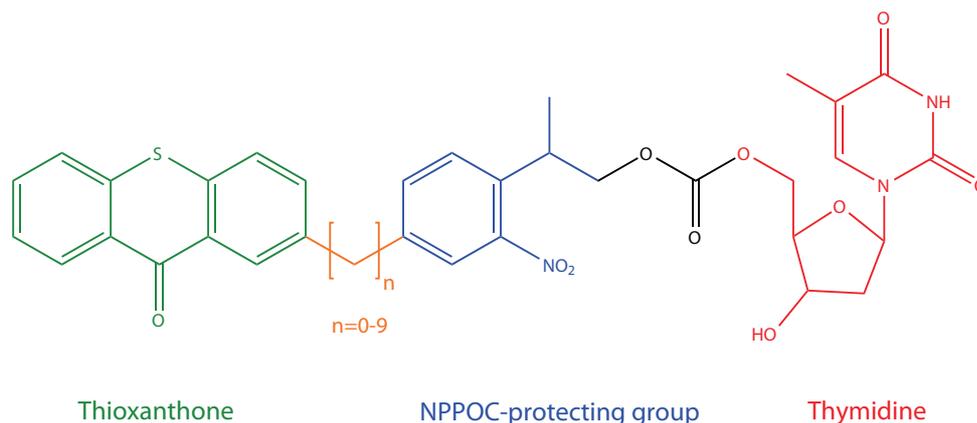


Abb. 4.3: Chemische Struktur der photolabilen Schutzgruppe. TX (grün) fungiert als Triplett-Sensibilisator für die 2-(2-nitrophenyl)propoxycarbonyl-Gruppe (NPPOC, blau) zum Schutz der Alkoholgruppe des Thymidins (rot). Die Verbindung (orange) zwischen dem TX und der Schutzgruppe ist unterschiedlich lang gewählt.

Zustand ist (siehe Abb. 4.4) und dass sich das Molekül aller Voraussicht nach, wenn es nicht vorher in den Grundzustand übergeht, diesen besetzen wird. Zudem werden einige Erkenntnisse aus bisherigen Arbeiten untermauert. So wird der $^1\pi\pi^*$ -Zustand mit steigender Polarität/Protizität so stabilisiert (und der $^1n\pi^*$ -Zustand destabilisiert), dass er in Acetonitril energetisch noch leicht oberhalb des $^1n\pi^*$ -Zustandes liegt, in Methanol hingegen bereits der tiefste Singulett-Zustand ist. Gleiches gilt für den Abstand zwischen $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand. In Acetonitril liegt der $^3n\pi^*$ - unterhalb des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes. In Methanol sind sie nahezu isoenergetisch und in dem noch protischeren Wasser bzw. Trifluoroethanol befindet sich der $^3n\pi^*$ - oberhalb des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes. Das bedeutet für die von Wöll et al. aufgestellte Theorie der verzögerten Fluoreszenz^[27], dass diese aufgrund der isoenergetischen Lage zumindest in Methanol effizient ablaufen sollte. Somit unterstützen die quantenchemischen Rechnungen die experimentellen Befunde. In aprotischen und unpolaren Lösungsmitteln ist das Bild nicht so klar. Der Übergang in den $^3n\pi^*$ -Zustand ist sehr wahrscheinlich, aber je nach energetischer Lücke wird die Rückreaktion nicht mehr möglich sein und es bildet sich kein Gleichgewicht aus. Für protischere Lösungsmittel als MeOH ist die Interkombination zum $^3n\pi^*$ -Zustand aufgrund der energetischen Lage bereits fraglich. Abgesehen von der Bestätigung der verzögerten Fluoreszenz und Ermittlung des kinetischen Schemas für TX in Methanol, ist auch das Verhalten in mehr oder weniger polaren (protischen) Lösungsmitteln Inhalt der folgenden Abschnitte.

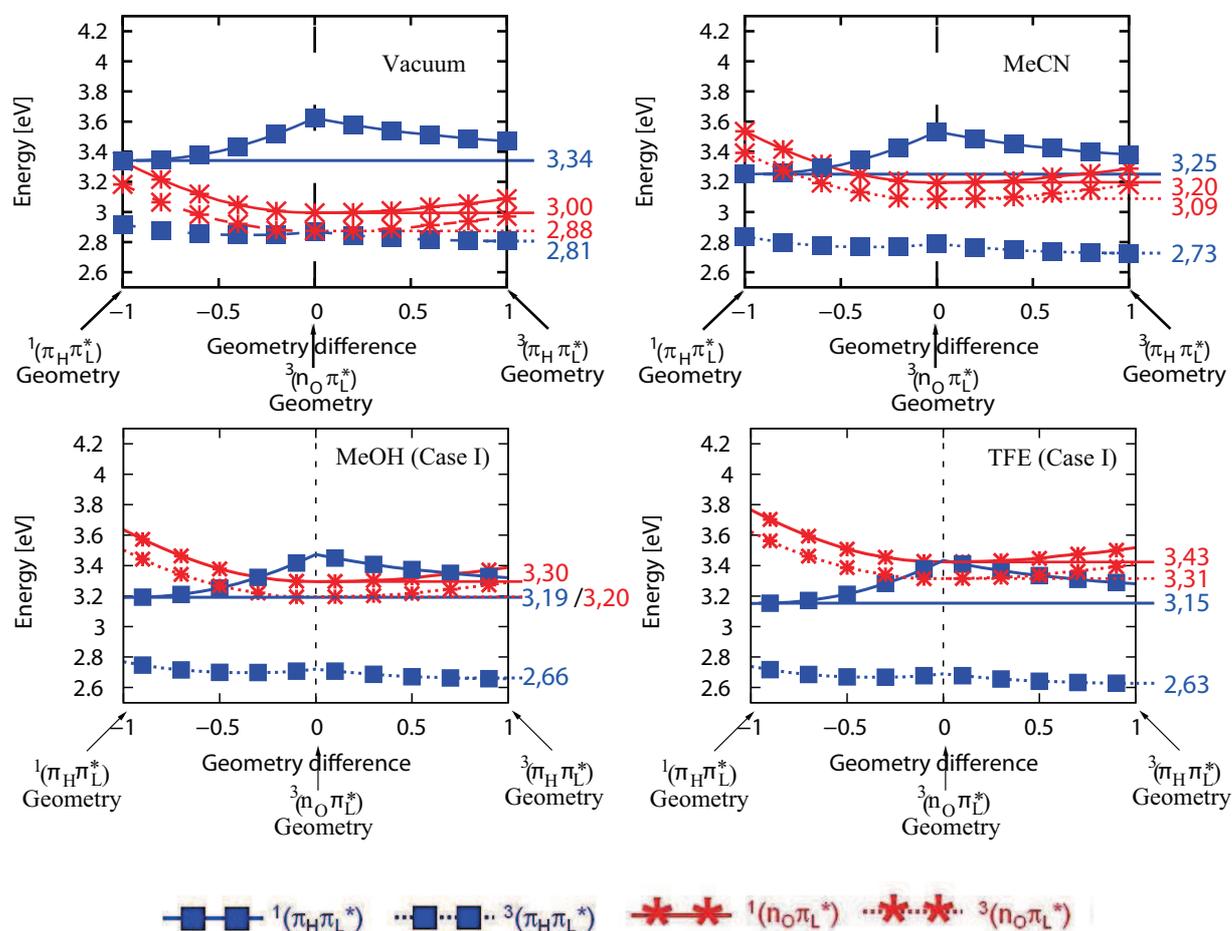


Abb. 4.4: Profil der DFT/MRCI Anregungsenergien entlang eines linear interpolierten Pfads zwischen der $^1\pi\pi^*$ - und $^3\pi\pi^*$ -Minimumsgeometrie für TX in Vakuum, MeCN, MeOH und TFE. Die Abbildung entstammt leicht modifiziert den Ref. [26,138]. Die $\pi\pi^*$ -Zustände sind durch blaue Linien mit quadratischen Symbolen gekennzeichnet, die $n\pi^*$ -Zustände durch rote Linien mit sternförmigen Symbolen. Singulettzustände haben durchgezogenen Linien, Triplettzustände gestrichelte Linien. Die adiabatischen Energie sind rechts des jeweiligen Graphens hinzugefügt.

4.2 Stationäre Messungen

Zur Untersuchung des photophysikalischen Verhaltens wurden zuallererst stationäre Absorptions- und Fluoreszenzmessungen von TX in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel sind nachfolgend nach ihrer Protizität/Polarität sortiert. Nicht geeignet zu Sortierung ist die Permittivität (siehe Tab. 4.1), da diese die Polarität aber nicht die Protizität berücksichtigt. Statt dessen wurde dafür der ET30-Wert^[155] verwendet. Dieser beruht auf der Stärke der negativen solvatochromatischen Verschiebung eines Pyridinium-N-phenol-betain Farbstoffes (Reichardt-Farbstoff) in dem jeweiligen Lösungsmittel und wird in kcal/mol angegeben. Damit ergibt sich folgende Reihenfolge: Wasser, 2,2,2-Trifluoroethanol (TFE), Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH), 2-Propanol, Acetonitril (MeCN), Dimethylsulfoxid (DMSO, stationäre Spektren der Bachelorarbeit von Steffen Pfeiffer entnommen), Aceton, Dichlormethan (DCM), Chloroform, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Cyclohexan.

Tab. 4.1: Physikalische Daten der verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Brechungsindex ^[156,157]	Permittivität ^[156,158]	ET30-Wert ^[155]
Wasser	1,333	78,36	63,1
2,2,2-Trifluoroethanol	1,331	27,68	59,8
Methanol	1,328	32,66	55,4
Ethanol	1,361	24,55	51,9
2-Propanol	1,377	19,92	48,4
Acetonitril	1,344	35,94	45,6
Dimethylsulfoxid	1,479	46,45	45,1
Aceton	1,359	20,56	42,2
Dichlormethan	1,424	8,93	40,7
Chloroform	1,446	4,89	39,1
Tetrahydrofuran	1,407	7,58	37,4
Dioxan	1,422	2,21	36,0
Cyclohexan	1,426	2,02	30,9

Der Übersichtlichkeit halber werden hier die Spektren nur für einige ausgewählte, im weiteren Verlauf der Arbeit relevante Lösungsmittel dargestellt. In einigen dieser Lösungsmittel wurde zudem die Temperaturabhängigkeit der Kinetik untersucht. Im Folgenden sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengetragen. Der Fokus wurde dabei besonders auf TFE, MeOH, MeCN und Cyclohexan gelegt. TFE wurde dabei als „Ersatz“ für Wasser verwendet^[26]. Wasser bietet sich aufgrund seiner besonderen Bedeutung und hohen Protizität als Vertreter der protisch polaren Lösungsmittel an, löst TX allerdings nur sehr schlecht. Optische Dichten, die für zeitaufgelöste Messungen nötig sind, können in Wasser nicht erreicht werden. Die starke elektronenziehende Eigenschaft der Fluoratome, die sich in TFE

am vom Alkohol weitest entfernten Kohlenstoffatom befinden, ziehen die Elektronendichte vom Alkohol-Wasserstoff weg und erhöhen so die Protizität. Dadurch weist TFE eine ähnliche Protizität wie Wasser auf, was sich auch in der Fluoreszenzquantenausbeute von TX widerspiegelt (siehe Abb. 4.6 und Tab. 4.2).

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von TX in den Lösungsmitteln Trifluoroethanol, Methanol, 2-Propanol, DMSO, Acetonitril, Aceton und Cyclohexan sind in Abbildung 4.5 aufgetragen. Der maximale Absorptionskoeffizient liegt für alle Lösungsmittel bei $\sim 6000 - 7000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die Signalhöhe der Fluoreszenz unterscheidet sich erheblich für die verschiedenen Lösungsmittel, ist hier aber auf das Maximum des jeweiligen Absorptionsspektrums normiert.

Es ist eine positive Solvatochromie (Bathochromie) sowohl für die Absorption, als auch die Emission erkennbar, wobei diese für die Emission deutlich stärker ausgeprägt ist. Das berechnete Dipolmoment von TX ist im angeregten Singulettzustand ($^1\pi\pi^*$ im Vakuum $5,47 \text{ D}^{[25]}$) etwa doppelt so groß wie im Grundzustand (im Vakuum $2,71 \text{ D}^{[25]}$). Aufgrund seines großen Dipolmoments wird der $^1\pi\pi^*$ -Zustand mit steigender Polarität stabilisiert. Dadurch verringert sich der Energieabstand und die Absorption verschiebt sich zu größeren Wellenlängen^[49]. Für die Emission tritt ein weiterer Effekt – die dynamische Solvation (siehe Abschnitt 2.3.1) – auf. Die Relaxation des Lösungsmittels führt zu einer weiteren energetischen Absenkung. Da die Relaxation meistens deutlich schneller ist als die Emission (für TX in polaren Lösungsmitteln), entstammt der Hauptanteil der Emission aus dem relaxierten $^1\pi\pi^*$ -Zustand. Der Absorptionsprozess hingegen ist sehr schnell ($\sim 10^{-15} \text{ s}^{[52]}$), so dass das Lösungsmittel nicht relaxieren kann. Demzufolge sind der Effekt der Lösungsmittelpolarität auf die Absorptionsspektren weniger stark ausgeprägt als auf die Fluoreszenzspektren.

Die Absorptions- und Emissionsbanden weisen je eine schwach ausgeprägte Schulter auf, die auf die Schwingungsprogression (siehe Abschnitt 2.1) zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den Banden in polaren Lösungsmitteln, in denen die Struktur aufgrund von Bandenverbreiterungseffekten verwaschen ist, ist sie im Absorptionsspektrum von Cyclohexan klarer zu erkennen (siehe Abb. 4.5 unten).

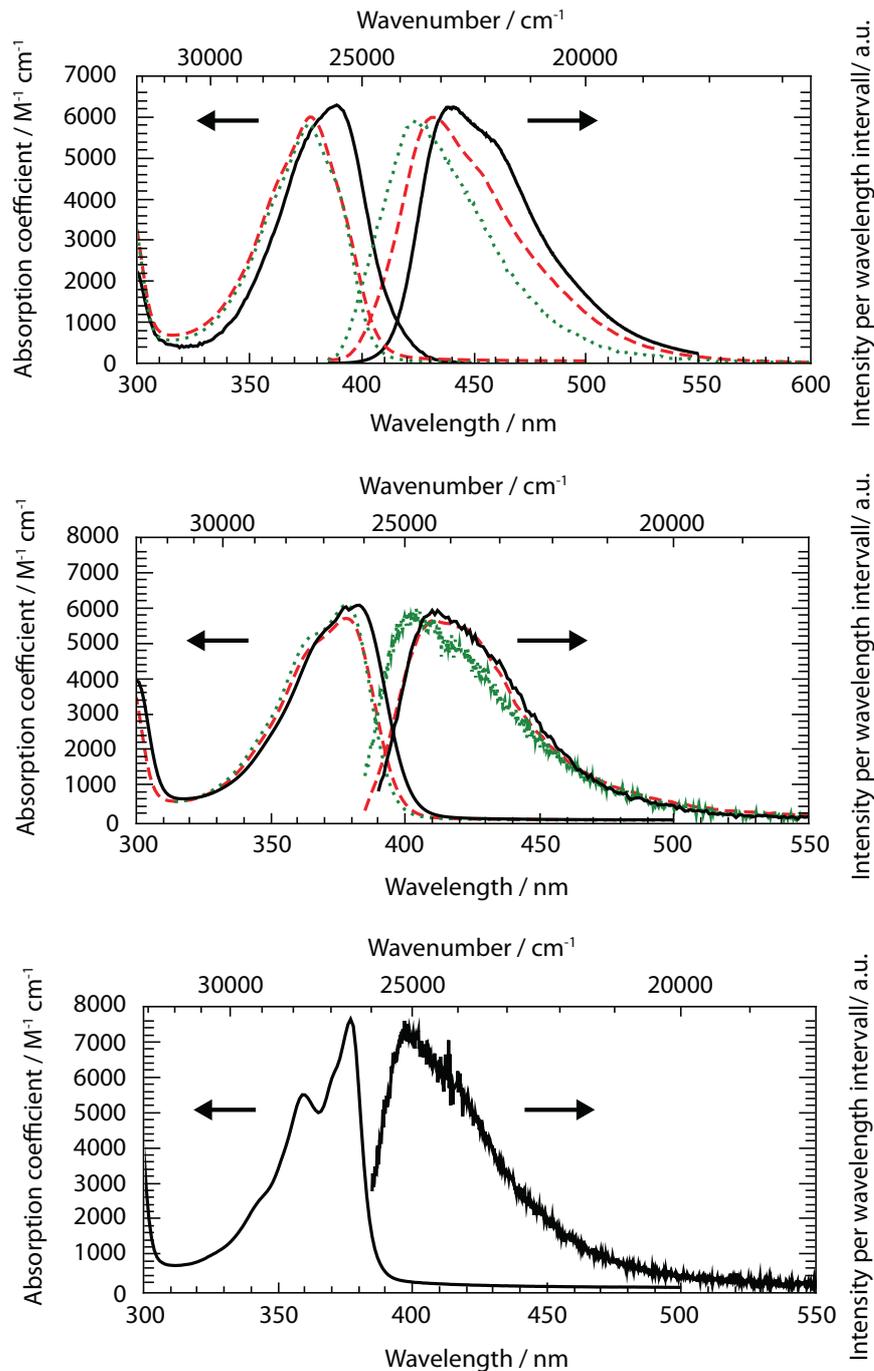


Abb. 4.5: Die stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren TXs in den protisch polaren Lösungsmitteln TFE (schwarze durchgezogene Linien), MeOH (rote gestrichelte Linien) und 2-Propanol (grüne gepunktete Linien) sind in der obersten Abbildung dargestellt. In der Mitte befinden sich die Spektren in den aprotisch polaren Lösungsmitteln DMSO (schwarze durchgezogene Linien), MeCN (rote gestrichelte Linien) und Aceton (grüne gepunktete Linien). Unten sind die Spektren in Cyclohexan dargestellt. Die Fluoreszenz wurde jeweils entsprechend dem jeweiligen maximalen Absorptionskoeffizienten skaliert. Das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Fluoreszenzspektrums in Cyclohexan resultiert aus der kleinen Fluoreszenzquantenausbeute.

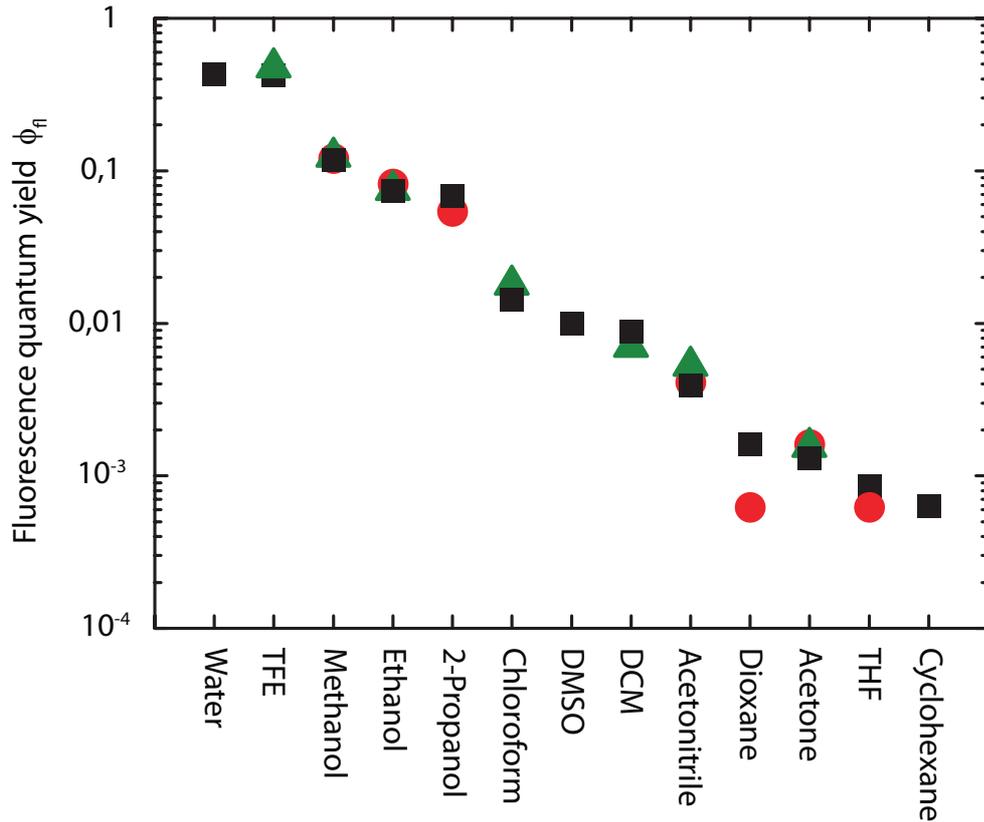


Abb. 4.6: Fluoreszenzquantenausbeute des TXs in Abhängigkeit des Lösungsmittels bei Raumtemperatur. Schwarze Quadrate symbolisieren die in dieser Arbeit erhaltenen Messwerte, rote Kreise^[135] und grüne Dreiecke^[134] Literaturwerte.

Die starke Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute (siehe Abschnitt 3.3) ist in der Literatur bereits häufig erörtert worden (siehe Abschnitt 4.1). Die in dieser Arbeit ermittelten Werte passen mit den Literaturwerten im Allgemeinen sehr gut zusammen (siehe Abb. 4.6, logarithmische Auftragung). Sie skalieren deutlich mit der Polarität und insbesondere Protizität des Lösungsmittels. So ist die Fluoreszenzquantenausbeute in Trifluoroethanol um ~ 4 Größenordnungen höher als in Cyclohexan. Dass die Protizität eine übergeordnete Rolle spielt wird am Beispiel von MeCN, MeOH und TFE deutlich. Obwohl die Dielektrizitätskonstante (siehe Tab. 4.1) von MeCN ($\epsilon = 36$) in etwa so groß ist wie die von MeOH ($\epsilon = 33$) und die von TFE ($\epsilon = 28$) sogar bedeutend kleiner ist, unterscheiden sich die Fluoreszenzquantenausbeuten erheblich.

Mittels einer Strickler-Berg-Analyse (siehe Abschnitt 3.3) wurde in den beiden am intensivsten untersuchten Lösungsmitteln, TFE und MeOH, aus den stationären Spektren die strahlende Geschwindigkeitskonstante k_{rad} ermittelt. Mit $\sim 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ in beiden Lösungsmitteln sind diese wie in der Literatur^[134] beschrieben kaum lösungsmittelabhängig. Die Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die Literaturwerte^[134]. Experimentell (siehe Abschnitt 2.1) wurde aus der Fluoreszenzlebensdauer für Methanol ein Wert von

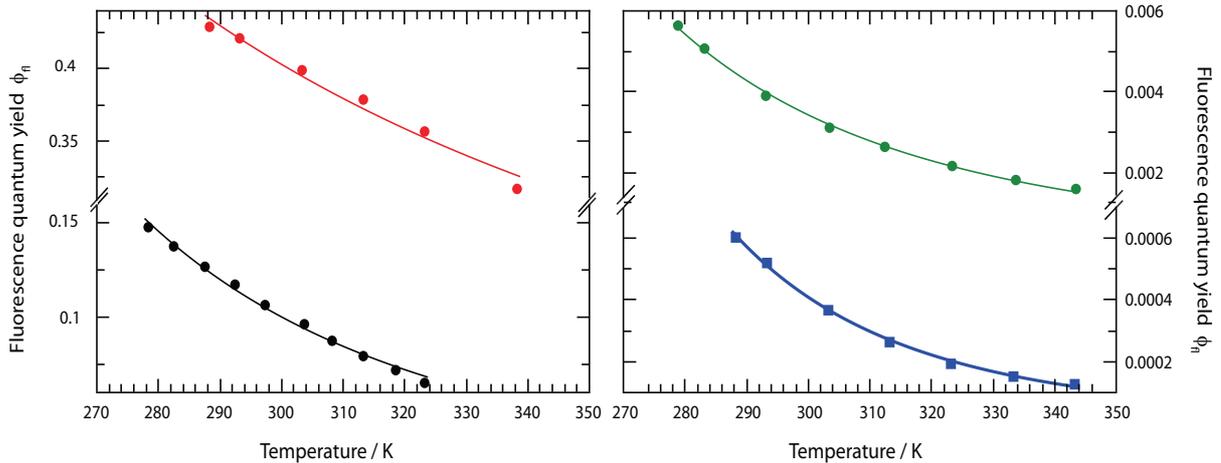


Abb. 4.7: Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Temperatur für TX in TFE (rot), MeOH (schwarz), MeCN (grün) und Cyclohexan (blau). Die Punkte beschreiben die Messwerte, die Linien einen Fit basierend auf der Arrheniusgleichung.

$4,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ^[147] und theoretisch ein Wert von $5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ^[138] gefunden. Aus den mit der Strickler-Berg-Analyse erhaltenen Werten ergibt sich in Kombination mit der Fluoreszenzquantenausbeute eine Fluoreszenzlebensdauer von 10 ns in TFE und 3 ns in Methanol. Diese Werte stimmen gut mit den gemessenen Fluoreszenzlebensdauern überein (7,3 ns in TFE und 2,1 ns in MeOH)^[134].

Des Weiteren wurden in den Lösungsmitteln TFE, MeOH, MeCN und Cyclohexan temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Auf der linken Seite in Abbildung 4.7 sind Fluoreszenzquantenausbeuten in den beiden protisch polaren Lösungsmitteln, auf der rechten Seite in den anderen beiden Lösungsmitteln gegen die Temperatur in Kelvin aufgetragen. Eine klare Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute mit der Temperatur ist für alle Lösungsmittel zu erkennen. Die durchgezogenen Linien basieren auf der Arrheniusgleichung und liefern folgende apparente Aktivierungsenergien: 0,048 eV in TFE, 0,136 eV in MeOH, 0,166 eV in MeCN und 0,253 eV in Cyclohexan. Deutlich und nicht unbedingt erwartet ist, dass die Aktivierungsenergien mit der Polarität/Protizität abnehmen. Eine ausführlichere Betrachtung findet sich in Abschnitt 4.3.7. Um einen Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Absorption auf die Fluoreszenzquantenausbeute ausschließen zu können, wurden auch die Absorptionen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Es hat sich gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit deutlich geringer ist als für die Emission und zudem mit der Temperaturabhängigkeit der Dichte korreliert. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden für TX in MeOH, MeCN und Cyclohexan auf diese Absorptionsänderung korrigiert. Für TX in TFE wurde keine temperaturabhängige Absorptionsmessung aufgenommen und die Daten demnach nicht korrigiert. Eine Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der

Tab. 4.2: Aus den stationären Messungen erhaltene spektroskopische Werte bei Raumtemperatur. Die Löslichkeit in Wasser war so gering, dass kein Absorptionskoeffizient ermittelt werden konnte.

	$\varepsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{Abs,max}$	$\lambda_{Fl,max}$	$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	ϕ_{fl}	E_{S_1}/eV
Wasser	–	387	451	3670	0,43	2,97
TFE	6290	389	440	3080	0,42	2,97
MeOH	6000	377	432	3430	0,12	3,06
EtOH	6250	377	428	3160	0,074	3,10
2-Propanol	5860	377	423	2880	0,068	3,10
Chloroform	6410	382	409	1730	0,014	3,13
DMSO	6080	382	414	2020	0,010	3,14
DCM	6530	381	413	2030	0,009	3,15
MeCN	5710	378	413	2240	0,004	3,15
Dioxan	6200	377	403	1710	0,0016	3,19
Aceton	6100	378	403	1640	0,0013	3,19
THF	6440	378	398	1330	0,0009	3,22
Cyclohexan	7640	377	407	1950	0,0006	3,23

Dichte^[159] zeigt allerdings, dass der Einfluss mit einer Verringerung der Dichte von 1,6% im betrachteten Temperaturbereich klein genug ist um vernachlässigt werden zu können.

Die relevanten, aus den stationären Spektren erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.2 zusammengetragen. Wie auch in Abbildung 4.5 zu sehen, folgt der maximale Absorptionskoeffizient ε keinem Trend. Die Wellenlänge der maximalen Absorption $\lambda_{Abs,max}$ verschiebt sich mit steigender Polarität/Protizität im Mittel etwas zu längeren Wellenlängen hin, wobei diese Verschiebung von Verbreiterungseffekten unterlegt ist. Die Wellenlänge der maximalen Fluoreszenz $\lambda_{Fl,max}$ wird deutlich langwellig verschoben, was sich in einem Anstieg des Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ verdeutlicht. Auch hier gibt es Unstetigkeiten, die wiederum zum Teil in der Bandenform begründet liegen. Die starke Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{fl} (siehe Abb. 4.6) wird hier nochmal anhand der absoluten Werte verdeutlicht. So emittieren in Wasser und TFE über 40% aller angeregten TX-Moleküle Fluoreszenzlicht. In Cyclohexan sind es gerade einmal 0,06%. Absorption und Fluoreszenz sind aufgrund der Regel von Kasha (siehe Abschnitt 2.1) zu einander verschoben und das adiabatische Minimum des angeregten Zustandes wird sich zwischen der energetischen Position der Maxima beider Spektren befinden. Die adiabatische Energie E des tiefsten angeregten Singulett-Zustandes S_1 kann über den Schnittpunkt zwischen dem Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ermittelt werden^[49,104]. Dazu müssen die Spektren auf die Frequenzabhängigkeit korrigiert, auf eine Frequenzachse aufgetragen und das Fluoreszenzspektrum auf das Maximum des Absorptionskoeffizienten skaliert werden. Die erhaltenen Werte zeigen erwartungsgemäß (Destabilisierung des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes) einen klaren Anstieg mit sinkender Polarität/Protizität^[137,138].

4.3 Zeitaufgelöste Messungen in protisch polaren Lösungsmitteln

Stationäre Messungen geben durch Struktur und Lage der Banden einen ersten Einblick in das Verhalten der angeregten Zustände. Genauere Informationen ergeben sich aus zeitaufgelösten Messungen. Insbesondere ist der Zeitbereich von einigen 100 fs bis einigen Nanosekunden von Interesse, da die Fluoreszenz auf einer Zeitskala ≤ 10 ns erfolgt. Konkurrierende Prozesse wie die Interkombination finden demnach im selben Zeitbereich statt. Im Folgenden werden die Messergebnisse – erhalten mittels transientser Absorptions- und zeitaufgelöster Fluoreszenz-Techniken, die den besagten Zeitbereich abdecken – von TX in Lösungsmitteln verschiedener Polarität/Protizität aufgezeigt und diskutiert.

4.3.1 Transiente Absorptionsmessungen

Aufbau und Funktionsweise des Femtosekunden transiente Absorption-Aufbaus ist in Abschnitt 3.1.1 und 3.3 beschrieben. Zur Untersuchung des Verhaltens in protisch polaren Lösungsmitteln wurde TX in TFE, MeOH und 2-Propanol bei 400 nm angeregt. Das führt nach Abbildung 4.5, sowie Kenntnis der energetischen Lagen der angeregten Zustände (siehe Tab. 4.2 und Abb. 4.4) zu einer Anregung in den niedrigsten Singulett-Zustand ($^1\pi\pi^*$) mit wenig Überschussenergie. Es findet dadurch kaum initiale Schwingungsrelaxation statt und Übergänge zu höheren angeregten Singulett-Zuständen werden vermieden, so dass die Interpretation des Spektrums erleichtert wird. Die Konzentration der Lösungen wurde wenn möglich (Löslichkeit und Absorptionskoeffizient) so gewählt, dass deren optische Dichte bei der Anregungswellenlänge bei $\sim 0,5$ OD liegt. Dadurch ist zum Einen eine ausreichende Absorption des Anregeimpulses und damit transiente Signalstärke gewährleistet. Zum Anderen ist die optische Dichte im Maximum der Absorptionsbande aber auch nicht so hoch, dass der Abfrageimpuls im Bereich der stationären Absorption zu stark abgeschwächt wird und das Grundzustandsausbleichen vollständig beobachtet werden kann. Die Konzentrationen betragen in TFE $2,35 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (OD=0,48), in MeOH $3,85 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (OD=0,66) und in 2-Propanol $3,82 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (OD=0,26). Die zeitaufgelösten Spektren bei Raumtemperatur sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Das Grundzustandsausbleichen liegt passend zur stationären Absorption (siehe Abb. 4.5) bei < 400 nm und bleibt für alle Lösungsmittel über den gesamten Messbereich bestehen. Die stimulierte Emission zeigt eine deutliche Verschiebung zu größeren Wellenlängen im ~ 10 ps Bereich und zerfällt mit einer in jedem Lösungsmittel unterschiedlichen Zeit. Es wird deutlich, dass die Fluoreszenzlebensdauer mit steigender Protizität zunimmt. Das passt sehr gut zu den bereits aus der Literatur bekannten Beobachtungen der Fluoreszenzlebensdauer und -quantenausbeute

(siehe Abschnitt 4.1). Zeitgleich mit der stimulierten Emission zerfällt auch die mit ③ nummerierte Bande. Deutlich wird dies vor allem bei Betrachtung der Zeitverläufe ① und ③ in dem linken Teil der Abbildung. Dabei fällt zudem auf, dass der Zeitverlauf ② einen zeitlich passenden Anstieg aufweist. Auch die transienten Spektren im rechten Teil der Abbildung verdeutlichen dieses Verhalten. Das Spektrum bei 0,5 ps ist für alle Lösungsmittel qualitativ sehr ähnlich. Gleiches gilt für das Spektrum bei 10 ps. Hier fällt zudem die zum Spektrum bei 0,5 ps verschobene Position der stimulierten Emission auf. Das späte Spektrum bei 1000 ps zeigt deutliche Unterschiede zwischen den Lösungsmitteln. In TFE ist von den beiden langwelligen Absorptionsbanden die langwelligere ③ stärker ausgeprägt. Die kürzerwellige Bande ② ist umso dominanter, desto weniger polar das Lösungsmittel ist. Somit spiegelt sich das zeitliche Verhalten auch in den transienten Spektren klar wieder. Das beobachtete zeitlich-spektrale Verhalten von TX in MeOH reproduziert das aus der Literatur^[27] sehr gut.

Entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 3.2.1 wurde basierend auf den Daten in Abbildung 4.8 eine multiexponentielle Anpassung, mit einer möglichst kleinen Anzahl an Zerfallszeiten, durchgeführt. Die resultierenden Amplitudenspektren und zugehörigen Zerfallszeiten sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Von links nach rechts sind die Spektren von TX in TFE, MeOH und 2-Propanol abgebildet. Für die Beschreibung der jeweiligen Daten sind je mindestens drei Zerfallszeiten τ_{1-3} und der Offset nötig. Die Zerfallszeit τ_3 für TX in TFE wurde der Messung mit der Schmierbildkamera entnommen, da diese einen deutlich größeren Zeitbereich abdecken und die lange Zeit genauer bestimmen kann. Dazu wurde die Zeit im Rahmen der multiexponentiellen Anpassung fixiert. Der resultierende Fit beschrieb die Daten gleich gut wie eine Anpassung mit variabler Zerfallszeit.

Qualitativ ähneln sich zumindest die unteren drei Amplitudenspektren stark. Das erlaubt die Annahme, dass in allen drei Lösungsmitteln die gleichen Übergänge statt finden. Das Offsetspektrum ΔA_∞ entspricht dem Spektrum des am Ende der Messung verbleibenden Zustandes. Für alle drei Lösungsmittel ist aus der Literatur – gemessen mit Nanosekunden transientser Absorption – ein Spektrum des ${}^3\pi\pi^*$ -Zustandes (rote gestrichelte Linie) bekannt. Das Spektrum von TX in MeOH^[27] stimmt mit dem Offsetspektrum der Femtosekunden transienten Absorption sehr gut überein. Sowohl die charakteristische Bande bei ~ 600 nm, als auch das Grundzustandsausbleichen ist in beiden Fällen gleich ausgeprägt. Auch für die anderen Lösungsmittel gibt das Literaturspektrum^[83,161] die Absorptionsbande bei ~ 600 nm gut wieder. Der ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand (energetisch tiefst-liegender Triplet^[26,138]) ist demnach in allen protischen Lösungsmitteln, im Rahmen der erreichbaren maximalen Messzeit, der final einzig bevölkerte angeregte Zustand.

Nachdem der Endzustand bekannt ist, stellt sich die Frage nach dem Weg dorthin. Mit einer Zerfallszeit im Nanosekundenbereich (7,6 ns in TFE, 2,4 ns in MeOH und 1,5 ns

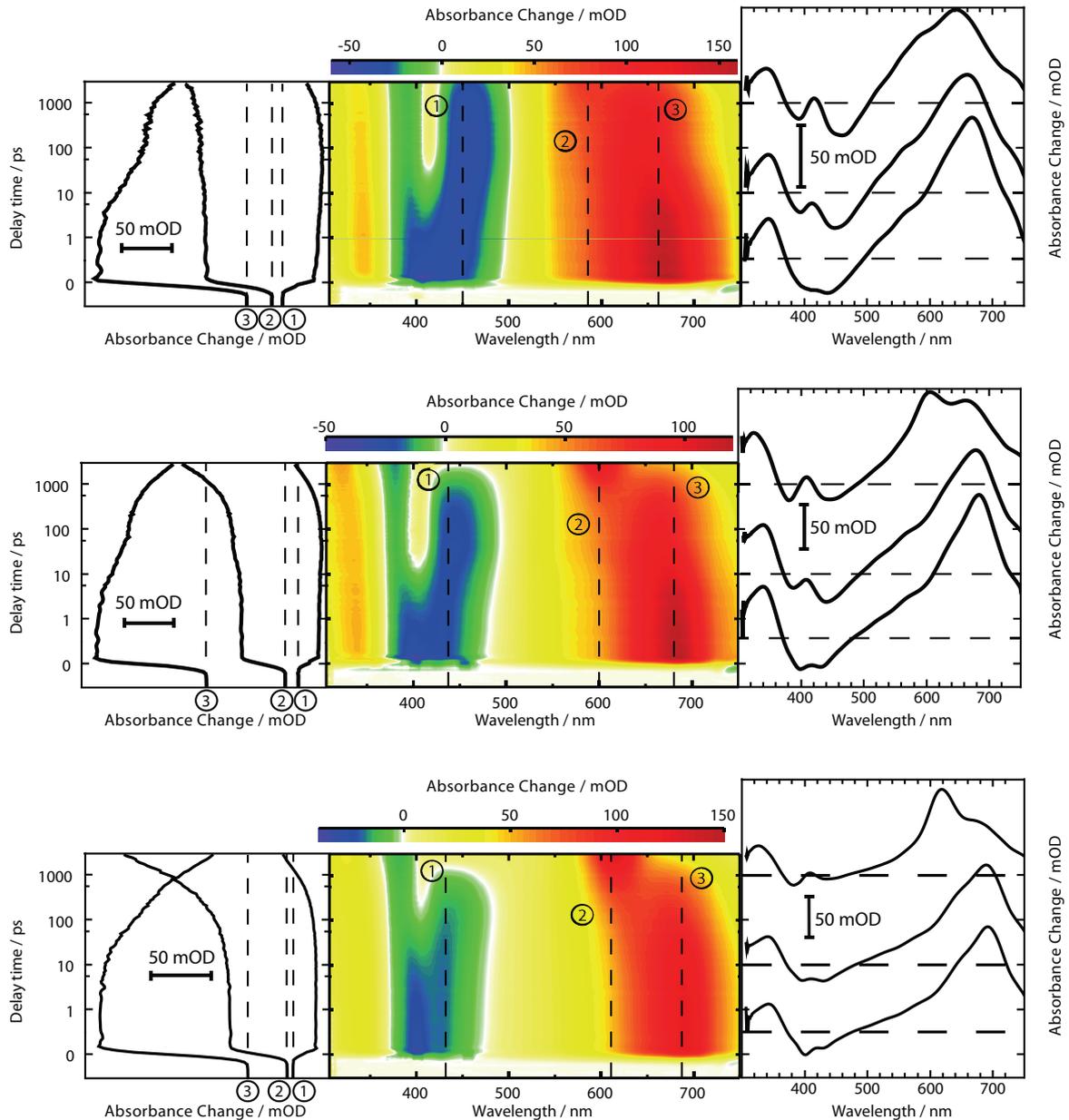


Abb. 4.8: Transiente Absorptionsspektren von TX in TFE (oben), MeOH (mittig) und 2-Propanol (unten) bei Raumtemperatur von 21°C (zum Teil entnommen aus Ref. ^[160]). Die Anregungswellenlänge lag bei 400 nm. Die jeweils mittige Konturdarstellung gibt einen Überblick der gesamten Messung. Die transienten Spektren bei 0,5, 10 und 1000 ps sind rechts und die Zeitverläufe bei den nummerierten Wellenlängen links dargestellt. Die Wellenlänge auf der x-Achse ist gegen die Verzögerungszeit auf der y-Achse aufgetragen. Die Daten sind wie gemessen aufgetragen, das bedeutet die y-Achse ist bis 1 ps linear und von dort an logarithmisch. Die Signalstärke ist durch die Farbkodierung gegeben. Die Legende befindet sich oberhalb der Abbildung und zeigt, dass starke negative Absorptionsänderungen blau und positive rot gefärbt sind. Kleinere Absorptionsänderungen sind abgestuft in grün, gelb und orange dargestellt. Der Nulldurchgang ist in weiß hervorgehoben.

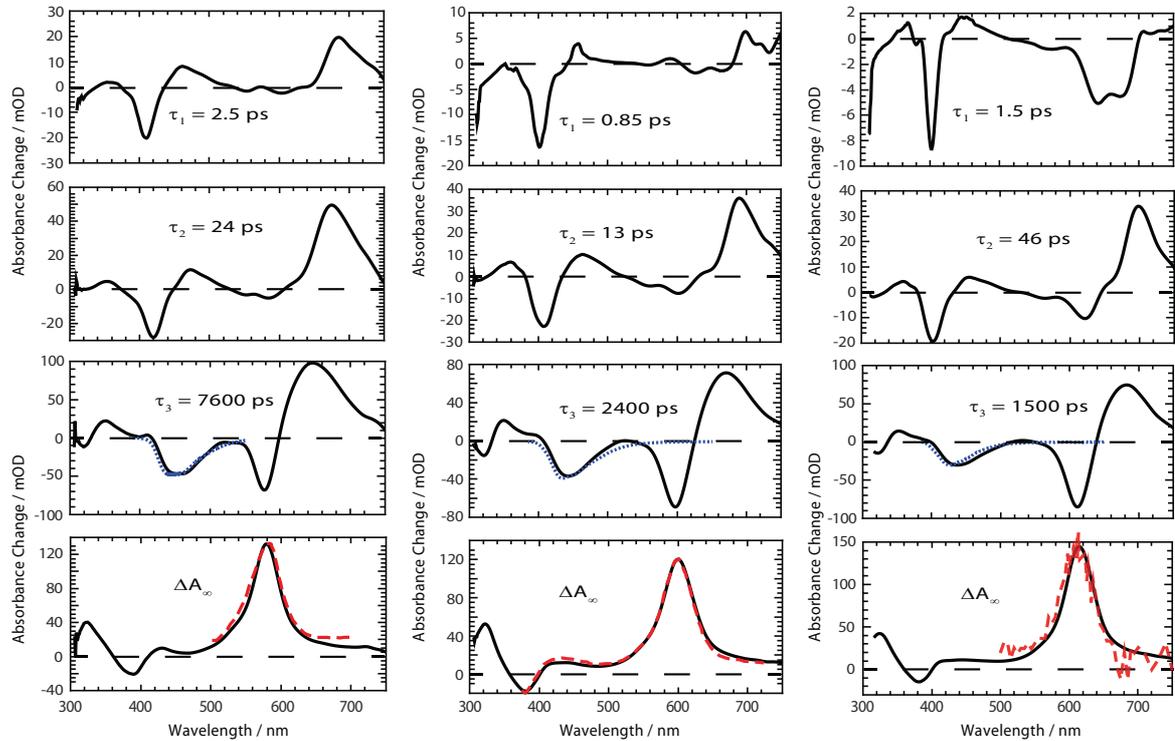


Abb. 4.9: Amplitudenspektren von TX in TFE (links), MeOH (mittig) und 2-Propanol (rechts) (zum Teil entnommen aus Ref.^[160]). Die Anpassung beruht auf den transienten Absorptionsspektren in Abbildung 4.8. Die entsprechenden Zerfallszeiten sind den Spektren hinzugefügt. Die multiexponentielle Anpassung bedingt eine Zeitkonstante für jedes Amplitudenspektrum. Dem Offsetspektrum wird eine sehr große Zeitkonstante zugewiesen, die im Rahmen der Messzeit als unendlich behandelt werden kann. Triplettenspektren aus der Literatur wurden mittels des Programms g3data^[162] digitalisiert und den Offsetspektren als rot gestrichelte Linie hinzugefügt (in TFE^[83] nach 2 μ s, in MeOH^[27] nach 20 ns und in 2-Propanol^[161] nach 2 μ s). Die umgerechnete stationäre Fluoreszenz ist mit -1 multipliziert als blau gepunktete Linie zu sehen.

in 2-Propanol) wird der ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand besetzt. Die Bildung des Zustandes wird, durch die negative Bande an derselben spektralen Position wie die Absorptionsbande des ${}^3\pi\pi^*$ -Zustandes, beschrieben. Mit derselben Zeitkonstante ist zudem der Zerfall (positives Signal) einer ausgeprägten und spektral breiten Bande im etwas längerwelligen Bereich zu beobachten. Die Herkunft dieser Bande ist aus den bisher gezeigten Daten nicht zu erkennen, es wird sich aber im Verlauf dieser Arbeit zeigen, dass es sich hierbei vorwiegend um die Absorption des ${}^1\pi\pi^*$ -Zustandes handelt. Als weitere deutliche Signatur ist eine negative Bande im Bereich >400 nm zu beobachten. Diese Bande ist für alle drei Lösungsmittel mit der auf die Frequenzabhängigkeit korrigierten und skalierten stationären Fluoreszenz (siehe Abb. 4.9, blau gepunktet) – multipliziert mit -1 – unterlegt. Unter Berücksichtigung der Überlagerung durch Absorptionsbanden passen die Spektren sehr gut zu einander. Die erhaltenen Zerfallszeiten entsprechen denen der Fluoreszenzlebensdauern (7,3 ns in TFE^[134], 2,55 ns in MeOH^[135] und 1,3 ns in 2-Propanol^[134]). Folglich zerfällt die stimulierte Emission mit der Zeitkonstante τ_3 .

Schwieriger zu interpretieren sind die ersten beiden Amplitudenspektren. Das zweite (τ_2) ist bei allen drei Lösungsmittel recht ähnlich und zeigt insbesondere vier Merkmale. Das ist zum Einen ein negatives Signal bei ~ 400 nm an das sich ein positives Signal bei höheren Wellenlängen anschließt. Die Signatur könnte sowohl Entstehung und Zerfall von Zuständen beschreiben, als auch eine spektrale Verschiebung, die sich durch den Zerfall der Bande bei einer und die Entstehung bei einer leicht verschobenen Wellenlänge ausdrückt. Die spektrale Verschiebung wird durch die dynamische Änderung der energetischen Lage der betrachteten Zustände und damit der energetischen Abstände zwischen den Zuständen hervorgerufen. Dass es sich hierbei um die spektrale Verschiebung der stimulierten Emission handelt wird in Abschnitt 4.3.3 deutlich gemacht. Es zeigt sich, dass diese Verschiebung durch die dynamische Solvation (siehe Abschnitt 2.3.1) hervorgerufen wird. Analog zu der Verschiebung im kurzwelligen Bereich des Spektrums befindet sich eine ähnliche Signatur im langwelligen Bereich, die auch auf die dynamische Solvation zurückzuführen ist. In TFE ähnelt das erste Amplitudenspektrum dem zweiten über den gesamten Spektralbereich stark, so dass angenommen werden kann, dass es sich hierbei um eine weitere Komponente der dynamischen Solvation handelt. Für die anderen beiden Lösungsmittel ist die Signatur im kurzwelligen Bereich der im zweiten Amplitudenspektrum sehr ähnlich, im längerwelligen Bereich unterscheiden diese sich jedoch deutlich. Erklärungsansätze dazu werden in Abschnitt 4.3.5 und 4.4 gegeben. Zusammenfassend besagen die Amplitudenspektren für alle drei Lösungsmittel, dass die Bildung des ${}^3\pi\pi^*$ -Zustandes mit dem Zerfall der Fluoreszenz und damit mit dem Zerfall des ${}^1\pi\pi^*$ -Zustandes einhergeht. Die von Wöll et al.^[27] durchgeführten Löschemperimente (siehe Abschnitt 4.1 und 4.3.4) erfordern, dass ein Gleichgewicht zwischen dem ${}^1\pi\pi^*$ - und ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand herrscht, so dass

das TX gleichzeitig Triplettenergie übertragen und fluoreszieren kann. Allerdings ist die Gleichgewichtseinstellung von der dynamischen Solvatation überlagert und kann nicht direkt beobachtet werden.

4.3.2 Bestimmung der Triplettquantenausbeute

Aufgrund der Tatsache, dass der ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand als isolierte Spezies vorliegt, lässt sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz (siehe Gleichung 3.1) unter Berücksichtigung der Triplettquantenausbeute ϕ_T die Differenzabsorption des Offsetspektrums $\Delta A_\infty(\lambda)$ berechnen

$$\Delta A_\infty(\lambda) = \phi_T \cdot \Delta \varepsilon_T(\lambda) \cdot c^* \cdot d. \quad (4.1)$$

Durch Umstellung der Gleichung kann ϕ_T aus dem gemessenen $\Delta A_\infty(\lambda)$ bestimmt werden. Das erweist sich in der Praxis allerdings als nicht trivial, da die Ermittlung der Parameter $\Delta \varepsilon_T(\lambda)$ (Differenzabsorptionskoeffizient des Triplettzustandes) und $c^* \cdot d$ (Konzentration initial angeregter Moleküle und effektive Schichtdicke) schwierig ist.

Zur Bestimmung der Differenz des Absorptionskoeffizienten $\Delta \varepsilon_T(\lambda) = \varepsilon_T(\lambda) - \varepsilon_G(\lambda)$ ist die Kenntnis über den Absorptionskoeffizienten des Grundzustandes $\varepsilon_G(\lambda)$ und den des Triplets $\varepsilon_T(\lambda)$ notwendig. In der spektralen Region des Grundzustandsausbleichens kann die Differenz über den negativen Absorptionskoeffizienten des Grundzustandes $-\varepsilon_G(\lambda)$ bestimmt werden. Dies ist allerdings nur gültig, wenn die Absorption des angeregten Zustandes in dem Bereich vernachlässigbar ist. Damit das gewährleistet werden kann, wurde das Absorptionsspektrum des Grundzustandes ($\cdot - 1$) und das des Amplitudenspektrums $\Delta A_\infty(\lambda)$ gemeinsam aufgetragen und überprüft, dass sich die Bande im Bereich maximalen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon_{G,max}$ nicht unterscheidet (siehe als Beispiel einer gemeinsamen Auftragung die Messung in Abb. 4.10). Die resultierende Amplitude des Grundzustandsausbleichens (*engl.* Groundstatebleach, GSB) errechnet sich damit zu

$$\Delta A_{GSB} = -\phi_T \cdot \varepsilon_{G,max} \cdot c^* \cdot d. \quad (4.2)$$

Anders als in der stationären Spektroskopie, wo die Konzentration des Moleküls durch die Einwaage genau bestimmt und die Schichtdicke bekannt ist, ist die Bestimmung der Konzentration angeregter Molekülen c^* und der effektiven Schichtdicke d deutlich anspruchsvoller. Das Produkt dieser Größen wurde durch Messung einer Referenzsubstanz unter gleichen Anregungsbedingungen bestimmt. Die Referenzsubstanz sollte ein ausgeprägtes Grundzustandsausbleichen aufweisen. Verwendet wurde 5-Amino-2-nitrobenzotrifluorid (ANBF), da es schon zu frühen Zeiten ein gut ausgebildetes, im Maximum nicht über-

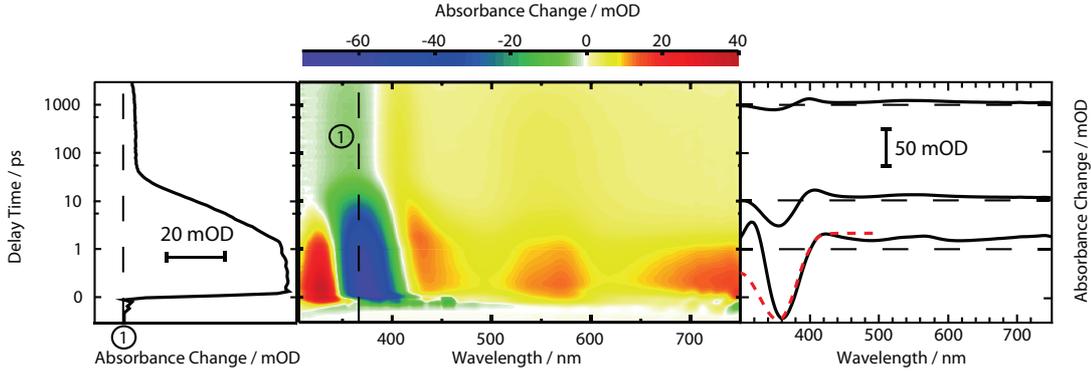


Abb. 4.10: Transientes Absorptionsspektrum von ANBF in MeCN bei Raumtemperatur. Die Anregungswellenlänge lag bei 400 nm. Die mittige Konturdarstellung gibt einen Überblick der gesamten Messung. Die transienten Spektren bei 1, 10 und 1000 ps sind rechts und der Zeitverlauf bei der nummerierten Wellenlänge (365 nm) links dargestellt. Zu dem transienten Spektrum bei 1 ps ist das stationäre Absorptionsspektrum (rot gestrichelt) skaliert hinzugefügt.

lagertes Grundzustandsausbleichen $\Delta A_{GSB,r}$ zeigt (siehe Abb. 4.10). Es hat dort einen maximalen Absorptionskoeffizienten von $\varepsilon_{G,max,r} = 3600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Die Höhe des Ausbleichens errechnet sich somit folgendermaßen:

$$\Delta A_{GSB,r} = -\varepsilon_{G,max,r} \cdot c^* \cdot d. \quad (4.3)$$

Da unter gleichen experimentellen Bedingungen (Impulsenergie, Fokusbereich und Absorption bei der Anregungswellenlänge) die Anzahl beobachteter Moleküle $c^* \cdot d$ in beiden Messungen gleich ist, können Gleichung 4.2 und 4.3 zu

$$\phi_T = \frac{\Delta A_{GSB}}{\Delta A_{GSB,r}} \cdot \frac{\varepsilon_{max,r}}{\varepsilon_{max}} \quad (4.4)$$

zusammengefasst werden. In einer kürzlich erschienenen Publikation^[163] wurde dieselbe Methodik unter Verwendung von *trans*-Stilben in Acetonitril als Referenz verwendet. *trans*-Stilben eignet sich gut, da es ausführlich mit Femtosekunden transienter Absorption untersucht^[164] wurde und ein früh sichtbares von transienter Absorption unbeeinflusstes Grundzustandsausbleichen zeigt.

Ferner kann $c^* \cdot d$ über die genaue Bestimmung der Messparameter berechnet werden. Dazu muss besonderes Augenmerk auf die Größe des Anrege- und Abfragefokusses, sowie die Energie des Anregungsimpulses gelegt werden. Sind diese Werte bekannt, kann mit der Kenntnis über die Absorptionskoeffizienten bei Anregungs- und Detektionswellenlänge (ε_{max}) $c^* \cdot d$ und somit die Tripletquantenausbeute ϕ_T bestimmt werden. Ein Vergleich

der beiden Methoden zeigt, dass diese innerhalb eines Fehlers von 5% gleiche Werte erzeugen. Die ermittelte Quantenausbeute beträgt für TX in MeOH 0,6 und ist damit im Einklang mit dem durch Thermische Linsen Spektroskopie erhaltenen Literaturwert von $0,56 \pm 0,08$ ^[140]. Für TX in TFE ergibt sich ein Wert von 0,55 der auch in guter Übereinstimmung mit den aus anderen Methoden erhaltenen Werten ist^[139,140,147]. Für die Messung in 2-Propanol wurden die Impulsparameter nicht ausreichend genau bestimmt, so dass die Triplettquantenausbeute auf diesem Wege nicht bestimmt werden kann.

4.3.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen mit der Schmierbild-Kamera

Zeitaufgelöste Fluoreszenztechniken haben den Vor- und Nachteil, dass mit ihnen ausschließlich die Fluoreszenz beobachtet werden kann. Dadurch wird diese Information isoliert von überlagernden Beiträgen gewonnen und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen bieten somit eine hervorragende Ergänzung zur transienten Absorption. Insbesondere in diesem Fall, in dem mit der transienten Absorption eine Aussage über den initialen Zerfall des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes schwierig ist, bietet die zeitaufgelöste Fluoreszenz wertvolle Informationen. Die Messungen von TX in TFE (oben) und MeOH (unten) sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Zeitauflösung hängt von der gesamten Messzeit ab und die maximale Zeitauflösung ist bei einem Zeitbereich bis 400 ps gegeben (siehe Abschnitt 3.1.2 und 3.3). Diese Zeitauflösung ist mit ~ 12 ps ausreichend um die Zerfallszeit τ_2 aufzulösen. Die Zerfallszeit τ_3 wurde in einer zweiten hier nicht gezeigten Messung (bis 20 ns) bei ansonsten gleichen Bedingungen bestimmt. Deutlich wird, in TFE mehr als in MeOH, dass eine Verschiebung der Bande mit einer kurzen Zeitkonstante sichtbar ist. Die Emission verschiebt sich aufgrund der dynamischen Solvation von kleineren zu größeren Wellenlängen, also zu kleineren Energien hin (siehe Abschnitt 2.3.1). Dies spiegelt sich auch in den Zeitverläufen wieder, die sich im linken Teil der Abbildung befinden. Der Zeitverlauf ① im kurzwelligen Bereich der Bande zeigt einen initialen Abfall, der Zeitverlauf ② im Zentrum der Bande weder Abfall noch Anstieg und der dritte ③ im langwelligen Bereich der Bande einen Anstieg. Die Verschiebung drückt sich zudem bei der Betrachtung transientser Spektren, zu Beginn der Messung (10 ps) und nach 100 ps, aus. Im rechten Teil der Abbildung sind transiente Spektren bei je 10 und 100 ps dargestellt. Die Fluoreszenzmaxima sind besonders in TFE deutlich zu einander verschoben.

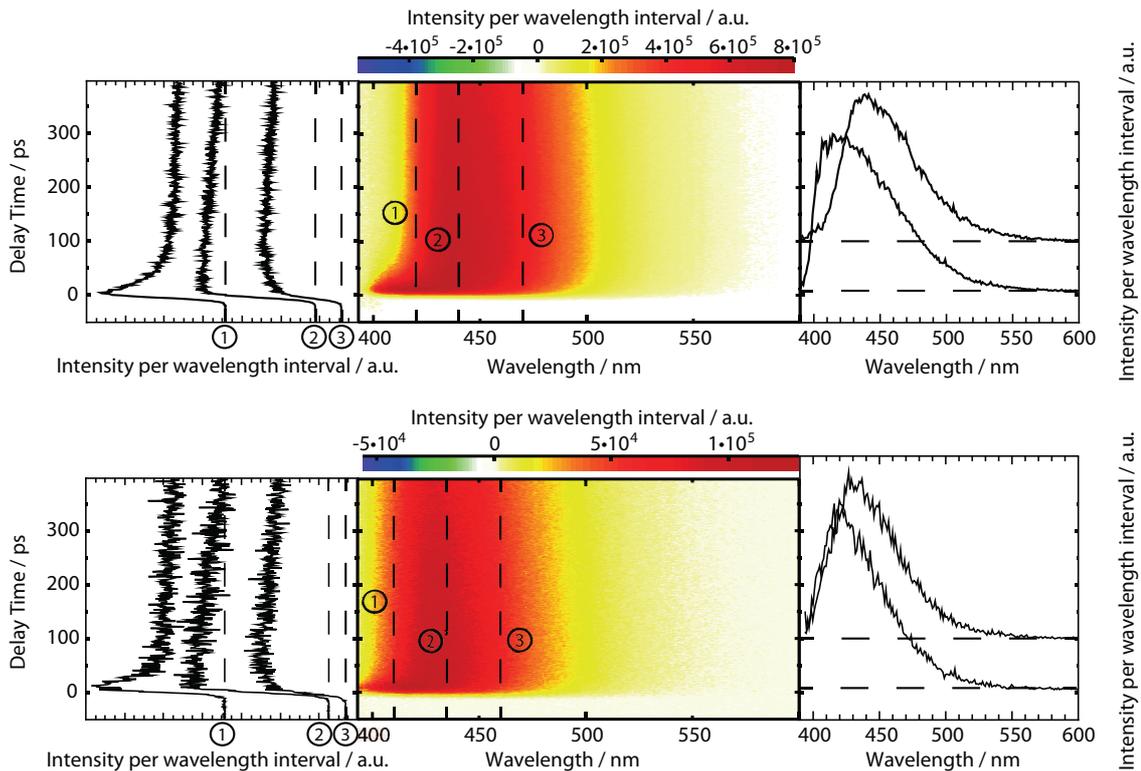


Abb. 4.11: Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren von TX in TFE (oben) und MeOH (unten) bei Raumtemperatur (20°C) (entnommen aus Ref. ^[160], Messung durchgeführt von Dr. Gerald Ryseck). Die Messungen wurden mit der Schmierbildkamera aufgenommen, wobei die Anregungswellenlänge 388 nm betrug. Die jeweils mittige Konturdarstellung gibt einen Überblick der gesamten Messung. Der Photonenfluss pro Wellenlängenintervall ist in willkürlichen Einheiten durch die Farbkodierung gegeben. Je intensiver, bzw. dunkler das Rot ist, desto höher ist das Signal. Gelb beschreibt Bereiche kleinerem Signals und der Bereich ohne Signal ist weiß dargestellt. Die transienten Spektren bei 10 und 100 ps sind rechts und die Zeitverläufe bei den nummerierten Wellenlängen links dargestellt.

Analog zur Auswertung der transienten Absorptionsdaten wurden auch die Daten der zeitaufgelösten Fluoreszenz einer multiexponentiellen Anpassung unterworfen. Die erhaltenen Amplitudenspektren sind zusammen mit den Zerfallszeiten in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Zerfallszeit τ_3 wurde in einer zweiten Messung mit einem Zeitfenster bis 20 ns bestimmt und für die globale Anpassung der Daten in Abbildung 4.11 festgesetzt. Die erhaltene Zeitkonstante τ_3 für TX in TFE von 7600 ps konnte aufgrund des längeren Messbereichs bis 20 ns besser als in der transienten Absorption bestimmt werden und wurde deshalb auch, wie in Abschnitt 4.3.1 bereits beschrieben, für die Anpassung der transienten Absorptionsdaten verwendet. Die Zeitkonstante τ_3 für TX in MeOH von 2650 ps passt sehr gut mit dem erhaltenen Wert der transienten Absorption von 2400 ps überein. Gleiches gilt für die Zeitkonstanten τ_2 mit 27 ps (transiente Absorption: 24 ps) und 13 ps (transiente Absorption: 13 ps). Die zu τ_2 gehörigen Amplitudenspektren weisen sowohl eine positive,

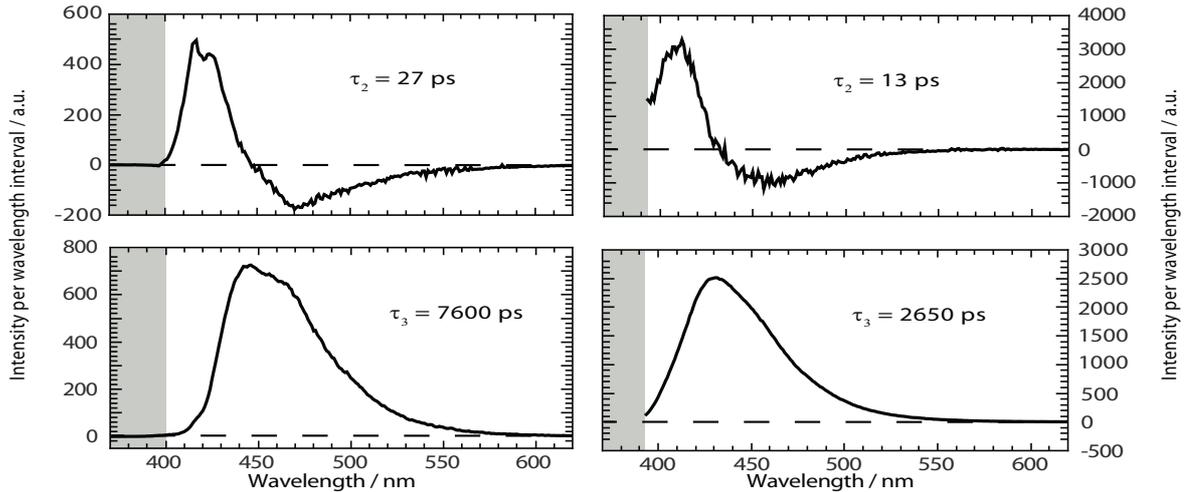


Abb. 4.12: Die Amplitudenspektren von TX in TFE (links) und MeOH (rechts) (entnommen aus Ref.^[160]). Die Anpassung beruht auf den zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren in Abbildung 4.11. Die entsprechenden Zerfallszeiten sind den Spektren hinzugefügt. Die Daten im grau schraffierten Bereich sind aufgrund von geringer Sensitivität bzw. Streulicht der Anregung, nicht zuverlässig. Ein Offsetspektrum ist nicht beigefügt, da die Fluoreszenz in diesem Zeitbereich vollständig auf Null zurückgeht.

wie auch eine negative Komponente auf. Die Signatur ähnelt stark der der Amplitudenspektren der transienten Absorption (siehe Abb. 4.9) und beschreibt eine Verschiebung aufgrund der dynamischen Solvation. Sollte ein Übergang zwischen zwei Zuständen unter Verlust von Fluoreszenzsignal stattfinden, so kann dieser von der spektralen Verschiebung getrennt beobachtet werden indem das Signal über den gesamten Spektralbereich $\Delta A_{fl}(\tilde{\nu})$ – korrigiert auf die Frequenzabhängigkeit der spontanen Emission^[49] (siehe Abschnitt 2.1) – nach folgender Gleichung integriert wird

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta A_{fl}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^3} d\tilde{\nu}. \quad (4.5)$$

Für beide Proben sind die Integrale im Rahmen des Fehlers gleich null. Ein Übergang, wie die Interkombination, würde einen Abfall des Signals hervorrufen, da die Population des Singulettts abnimmt. Demzufolge handelt es sich bei dem Prozess nur um die dynamische Solvation und die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand geht nicht wie bisher vermutet mit τ_2 einher, sondern muss, da hier nicht erfasst, schneller sein.

4.3.4 Einsatz von 1-Methylnaphthalin als Triplettlöcher

Die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand konnte aus den bisher gezeigten Messdaten und Auswertungen nicht nachgewiesen werden, so dass für

TX in MeOH und auch TFE das von Wöll et al.^[27] durchgeführte Löschesperiment mit 1-Methylnaphthalin (1-MN) als Triplettenergieakzeptor^[128,165] wiederholt wurde. 1-MN wurde als Löscher ausgewählt, da die Energie seines tiefsten angeregten Singulettzustandes mit 3,9 eV^[166] erheblich über der des TXs (~3.2 eV) liegt, so dass ein Singulett-Singulett-Energietransfer ausgeschlossen ist. Die Spektren nach Zugabe von 0,5 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ 1-MN sind im Vergleich zu den Messungen ohne Löscher (vgl. Abb. 4.8) in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Beobachtung ist in beiden Fällen qualitativ ähnlich. Das transiente Absorptionssignal der Banden bei ~600 und ~670 nm verschwindet zu langen Verzögerungszeiten. Dadurch wird bestätigt, dass der Triplett tatsächlich gelöscht wird. Zudem wird die Beobachtung von Wöll et al.^[27], dass die Zerfallszeit der stimulierten Emission erheblich herabgesetzt wird, für beide Lösungsmittel reproduziert. Folglich muss für TX in beiden Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen dem Singulett und Triplett vorherrschen. Wird dem Triplett durch den Energietransfer zum 1-MN Population entnommen, wird die Population auf Kosten des Singuletts wieder aufgefüllt und kann nun wiederum einen Energietransfer vollziehen. Das geschieht so lange, bis sowohl der Triplett, als auch der Singulett entvölkert sind. Daher zerfällt die Signatur der transienten Absorption, sei es die vom Singulett- oder Triplett-Zustand, und die der stimulierten Emission gleichermaßen.

Im Zuge des Triplettenergie transfers verschwindet nicht nur die Signatur der TX-Zustände, auch die Signatur des 1-MN-Triplett-Zustandes muss erscheinen. Zur weiteren Analyse wurde auch für die nach Zugabe des 1-MN gemessenen Spektren eine multiexponentielle Anpassung durchgeführt. Die Zugabe des Löschers führt zu einer sehr komplexen Kinetik, da zu der Kinetik des TXs noch die des Löschvorgangs hinzukommt. Der Energietransfer ist umso schneller, desto näher sich die Moleküle sind, so dass hier beruhend auf der Abstandsverteilung eine weitere Kinetik mit einfließt. Beeinflusst wird diese zudem von der Diffusion, da sich die Moleküle dynamisch bewegen und sich die Abstände ändern^[52,167]. Deswegen benötigt die multiexponentielle Anpassung mindestens 6 exponentielle Zerfälle und den Offset. Die Interpretation dieser Zerfälle ist aufgrund der vielen Einflussfaktoren sehr schwierig und wird im Folgenden nicht behandelt. Zur Klärung des Energietransferprozesses sollte zukünftig ein Molekül mit intramolekularer Verknüpfung von TX und 1-MN synthetisiert und untersucht werden.

Erwähnt werden soll an dieser Stelle nur, dass die stimulierte Emission nun mit 76 ps in TFE und 137 ps in MeOH zerfällt. Relevant sind zudem die Offset-Spektren (siehe Abb. 4.14 links), die den finalen Zustand des Systems – im Rahmen der Messzeit – anzeigt und von der Komplexität der Kinetik unbeeinflusst ist. Das Offset-Spektrum in MeOH (Abb. 4.14 links unten) zeigt ganz deutlich das Triplettenspektrum von 1-MN^[168–171] mit der charakteristischen Doppelbande bei ~420 nm. Bei erfolgtem Energietransfer ist dies die erwartete Signatur des Spektrums. Allerdings liegt in TFE eine gänzlich andere Signatur

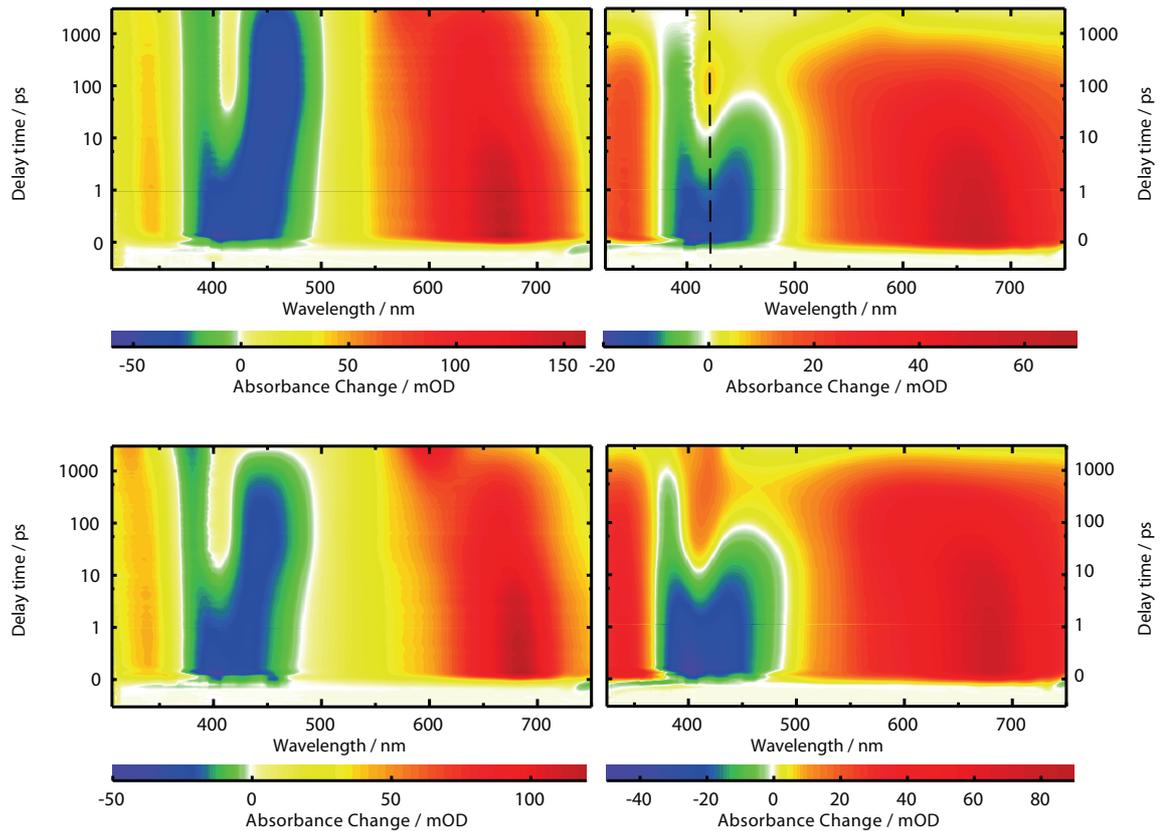


Abb. 4.13: Konturdarstellung der transienten Absorptionsmessungen von TX in TFE (oben) und MeOH (unten), ohne (links) und mit (rechts) Zugabe von $0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ 1-MN als Triplettlöcher (entnommen aus Ref. ^[160]). Die gestrichelte Linie im rechten oberen Spektrum zeigt die Position des Zeitverlaufs in Abbildung 4.14 an.

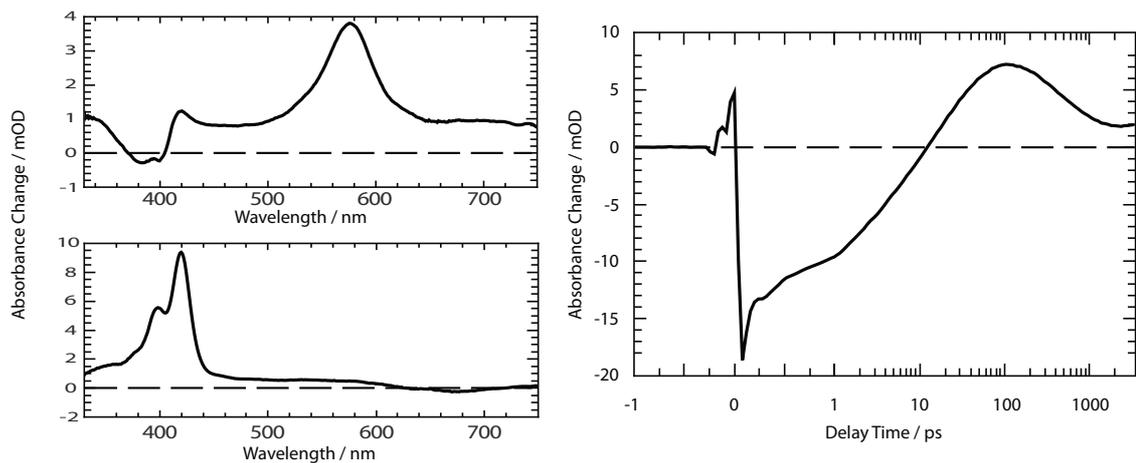


Abb. 4.14: Verhalten von TX unter Zugabe des Triplettlöschers 1-MN. Die Offsetspektren auf der linken Seite zeigen TX unter Zugabe von 1-MN in TFE (oben) und MeOH (unten). Die Anpassung beruht auf den Daten in Abbildung 4.13 rechts (Zugabe von 1-MN zu TX). Auf der rechten Seite befindet sich der Zeitverlauf bei 420 nm für TX in TFE mit zugegebenem 1-MN.

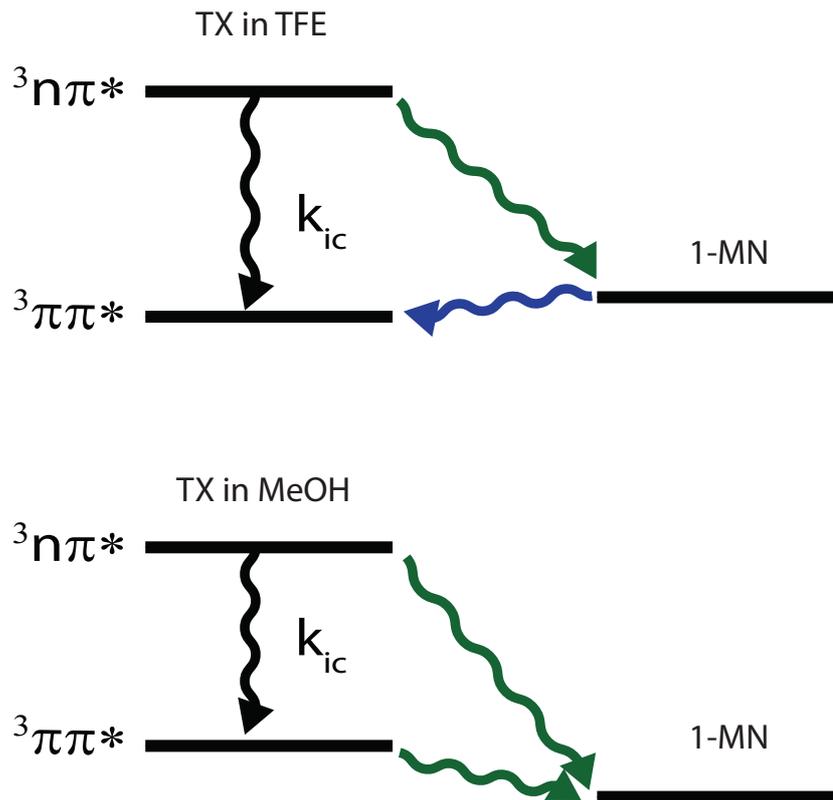


Abb. 4.15: Schematische Darstellung der kinetischen Vorgänge nach Zugabe von 1-MN zu TX in TFE und MeOH. Die Übergänge zum Triplettzustand des 1-MN sind in grün, der Übergang von diesem in den ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand des TXs in TFE in blau dargestellt.

vor (siehe Abb. 4.14 links oben). Hier wird trotz nachweislichem Energietransfer nicht die Signatur des 1-MN-, sondern des TX- ${}^3\pi\pi^*$ -Zustandes (vgl. Abb. 4.9) erhalten. Betrachtung eines Zeitverlaufs im Bereich der charakteristischen 1-MN-Triplett-Bande bei 420 nm in Abbildung 4.14 (rechts) offenbart nach Zerfall der stimulierten Emission einen weiteren Signalanstieg und nachträglichen Abfall. Demzufolge wird der 1-MN-Triplettzustand zwar gebildet, zerfällt dann aber und die Population verbleibt schlussendlich im ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand des TXs (siehe Abb. 4.15). Es ist hinreichend bekannt (siehe Abschnitt 4.1), dass die energetische Lage elektronischer Zustände von der Polarität/Protizität des Lösungsmittels beeinflusst werden. So ist es möglich, dass der ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand sich in MeOH noch energetisch oberhalb des 1-MN-Triplets befindet und von diesem aus nicht zugänglich ist, in TFE allerdings unterhalb des 1-MN-Triplets liegt, so dass die Population des 1-MN – die vormals aus dem ${}^3n\pi^*$ -Zustand des TXs entstammt – auf den ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand des TXs übergehen kann (siehe Abb. 4.15).

Damit konnte die Signatur der Offsetspektren erklärt werden. Allerdings offenbaren diese einen weiteren unerwarteten Effekt. TX hat einen Triplettabsorptionskoeffizienten von $\sim 26000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ^[172] und 1-MN einen von $\sim 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ^[171]. Deswegen sollte sowohl

das nach Zugabe von 1-MN erhaltene Triplettenspektrum von TX (in TFE), als auch das Triplettenspektrum von 1-MN (in MeOH) eine Signalhöhe gleicher Größenordnung wie die Messungen ohne Zugabe des Lösers aufweisen. Das maximale Offsetsignal in Abbildung 4.9 liegt bei ~ 120 mOD (TX in MeOH ohne die Zugabe von 1-MN). Das bedeutet, dass das Signal nach Zugabe mit ~ 10 mOD um einen Faktor ~ 10 zu klein ist. Der Grund für diese Abweichung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden und muss Bestandteil zukünftiger Untersuchungen sein.

4.3.5 Dynamische Solvation und Interkombination

Bereits in Abschnitt 4.3.1 wurde behauptet, dass die Zerfallszeiten τ_1 und τ_2 die dynamische Solvation beschreiben. Im Folgenden soll diese Behauptung untermauert werden. Die zeitliche Dauer der Relaxation ist eine Eigenschaft des Lösungsmittels, weshalb sich definierte Zeiten für die dynamische Solvation ergeben, die unabhängig vom gelösten Molekül sind. Die Kinetik der Relaxation ist sehr komplex und nicht monoexponentiell. Das Verhalten wird dennoch oft genähert mit einer multiexponentiellen Funktion beschrieben. Bagchi und Jana^[84], sowie Horng et al.^[173] haben in ihren Publikationen Zeitkonstanten der Solvation für verschiedene Lösungsmittel zusammengetragen. Für TFE sind keine Werte angegeben. Für Methanol betragen die dominanten Zeitkonstanten 0,28, 3,2 und 15,3 ps, wobei die relativen Amplituden je $\sim \frac{1}{3}$ betragen. Die transiente Absorptionsmessung von TX in MeOH kann im frühen Zeitbereich gut über die zwei Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 (0,85 und 13 ps) beschrieben werden (siehe Abb. 4.9). Dass die in der Literatur der dynamischen Solvation zugeschriebenen Zeitkonstanten gut mit denen für TX übereinstimmen, gibt einen Anhaltspunkt, dass dynamische Solvation stattfindet. Ferner korreliert die Temperaturabhängigkeit der Zerfallszeit τ_2 , wie für die dynamische Solvation zu erwarten^[84], mit der Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Lösungsmittels (siehe Abschnitt 4.3.6, Abb. 4.18).

Die Stokes-Verschiebung für TX in TFE beträgt 3080 cm^{-1} und in MeOH 3430 cm^{-1} (siehe Tab. 4.2). Der intramolekulare (lösungsmittelunabhängige) Beitrag zur Stokes-Verschiebung kann nach Horng et al.^[173] durch die Subtraktion des Stokes-Shift eines nicht polaren Lösungsmittels berücksichtigt werden. In dem unpolaren Lösungsmittel n-Hexan beträgt die Verschiebung 1130 cm^{-1} ^[135], wodurch 1950 cm^{-1} in TFE und 2300 cm^{-1} in MeOH für die dynamische Solvation übrig bleiben. Die Verschiebung innerhalb der ersten ~ 30 ps liegt mit 1100 cm^{-1} in TFE und 700 cm^{-1} in MeOH in einer ähnlichen Größenordnung. Dass die Werte etwas kleiner sind, liegt in dem bereits beschriebenen multiexponentiellen Verhalten der dynamischen Solvation begründet. Ein Teil der Solvation ist schon innerhalb der Apparatefunktion abgeschlossen.

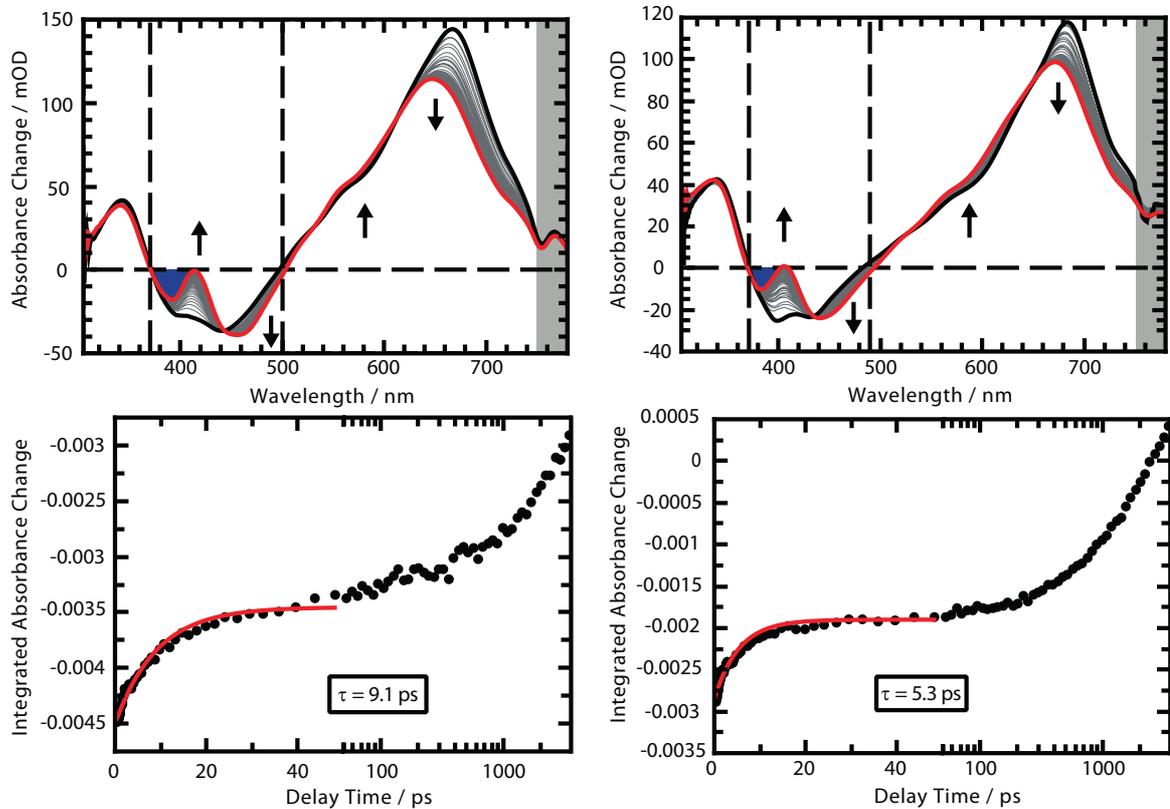


Abb. 4.16: Analyse der spektral integrierten stimulierten Emission als eine Funktion von Wellenzahl und Verzögerungszeit (entnommen aus Ref. ^[160]). Transiente Absorptionsspektren von TX in TFE von 1 ps (schwarz) bis 35 ps (rot) in 1 ps Schritten (grau) sind im linken oberen Graphen dargestellt. Im rechten oberen Graphen sind die entsprechenden Spektren für TX in MeOH von 0,5 bis 20 ps in Schritten von 0,5 ps abgebildet. Die Pfeile zeigen an, ob die Signalhöhe im jeweiligen Bandenbereich mit fortschreitender Verzögerungszeit kleiner oder größer wird. Der grau schraffierte Bereich zwischen 750 und 780 nm unterliegt starken Schwankungen des Weißlichtes und beschreibt nicht den wirklichen Bandenverlauf. Der blaue Bereich zeigt das Grundzustandsausbleichen. Die in den unteren Fenstern befindlichen Graphen geben das Integral der stimulierten Emission für das jeweilige Lösungsmittel und für jeden Messpunkt wieder. Der Integrationsbereich wurde – durch die gestrichelten vertikalen Linien in den oberen Graphen gezeigt – von Nulldurchgang zu Nulldurchgang gewählt. Die x-Achse ist linear bis 50 ps und von da an logarithmisch aufgetragen.

Die dynamische Solvatation hat sich als Hauptverursacher von τ_1 und τ_2 erwiesen und eine andere Auswertemethode für die Untersuchung der Interkombination wird demnach benötigt. Als geeignet hat sich dazu die Integration der stimulierten Emission (siehe Abschnitt 3.2.2) erwiesen, da diese ausschließlich Änderungen des gesamten Emissionssignals registriert. Spektrale Verschiebungen ändern diese nicht. In Abbildung 4.16 oben links sind transiente Spektren von TX in TFE bei 1 (schwarz) und 35 ps (rot) Verzögerungszeit, sowie in 1 ps Schritten dazwischen (grau) dargestellt. Rechts oben sind die entsprechende Spektren für TX in Methanol, angefangen bei 0,5 ps (schwarz) über 0,5 ps Schritten (grau) hin zu 20 ps Verzögerungszeit, abgebildet.

Besonders im Bereich der transienten Absorptionsbanden von $\sim 550 - 750$ nm ist auffällig, dass die Bande im Bereich höherer Wellenlänge deutlich stärker abnimmt als sie im Bereich kleinerer Wellenlänge zunimmt. Eine Änderung der Signalstärke repräsentiert eine Veränderung der Population. Somit deutet sich bereits rein visuell an, dass zusätzlich zur dynamischen Solvatation ein Übergang zu einem anderen Zustand stattfindet. Im Bereich der stimulierten Emission ist derselbe Effekt sichtbar, der vielleicht nicht ganz so ausgeprägt erscheint. Erwartet wird beruhend auf den bisherigen Beobachtungen, dass die Signalabnahme durch den Übergang vom $^1\pi\pi^*$ - zum $^3n\pi^*$ -Zustand hervorgerufen wird. Damit Einflüsse eventueller Absorptionsbanden des entstehenden $^3n\pi^*$ -Zustandes im Bereich der Absorptionsbanden nicht mit einbezogen werden, wurde das Integral (siehe Gleichung 3.4) im Bereich der stimulierten Emission (siehe Abschnitt 3.2.2) bestimmt. In diesem Bereich liegt im wesentlichen die stimulierte Emission vor (siehe Abb. 4.9) und ihre Integration ergibt einen Wert der direkt proportional zur Population des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes ist. Der Integrationsbereich wurde von Nulldurchgang zu Nulldurchgang (siehe gestrichelte vertikale Linien in Abb. 4.16 oben) gewählt.

In diesen Bereich fällt zusätzlich zur stimulierten Emission auch das Grundzustandsausbleichen. Dieses ist über den betrachteten Zeitbereich konstant, da keine Population in den Grundzustand zurückkehrt. Dennoch fügt sie dem Integral einen Offset hinzu, den es zu subtrahieren gilt. Dazu wurde bei einer Zeit (30 ps), bei der das Grundzustandsausbleichen klar von der stimulierten Emission abgegrenzt ist, dessen Integral bestimmt und der Wert von allen anderen Integralen subtrahiert. Die so erhaltenen Werte (schwarze Punkte) sind im unteren Teil der Abbildung 4.16 dargestellt. Sowohl in TFE, als auch in MeOH sind je zwei Abfälle der integrierten stimulierten Emission deutlich zu erkennen. Der zeitlich spätere beruht auf dem Zerfall der stimulierten Emission mit τ_3 (siehe Abschnitt 4.3.1 und 4.3.3). Der kürzere konnte bisher noch nicht beobachtet werden und wird der Interkombination, zwischen dem $^1\pi\pi^*$ - zum $^3n\pi^*$ -Zustand und damit der Gleichgewichtseinstellung, zugewiesen. Die Zerfallszeit τ_{ISC} beträgt 9,1 ps für Thioxanthon in TFE und 5,3 ps in MeOH. Zudem kann aus den unterschiedlichen Werten des Signals vor (I_0) und nach

(I_∞) der Gleichgewichtseinstellung die Gleichgewichtskonstante bestimmt werden. Die Gleichgewichtskonstante ist über die Konzentrationen $[^1\pi\pi^*]$ und $[^3n\pi^*]$ der beteiligten Zustände im Gleichgewicht wie folgt definiert

$$K = \frac{[^3n\pi^*]}{[^1\pi\pi^*]}. \quad (4.6)$$

Die Konzentration des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes ist dabei proportional zu I_∞ , die des $^3n\pi^*$ -Zustandes proportional zu $I_0 - I_\infty$. Damit kann Gleichung 4.6 zu

$$K = \frac{I_0 - I_\infty}{I_\infty} \quad (4.7)$$

umgestellt werden. Die erhaltene Gleichgewichtskonstante bei Raumtemperatur beträgt 0,32 für Thioxanthon in TFE und 0,57 in MeOH.

4.3.6 Temperaturabhängigkeit

Für TX in TFE (siehe Abb. 4.17 oben) und MeOH (siehe Abb. 4.17 unten) wurden transiente Absorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (6 in TFE und 5 in MeOH) zwischen 16° und 58°C in TFE und 15° und 48°C in MeOH aufgenommen. Um systematische Änderungen ausschließen zu können, wurde die Messung bei 20°C im Anschluss an die bei der höchsten Temperatur wiederholt. Die Konturdarstellung für die jeweils tiefste (links) und höchste (mittig) Temperatur ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Besonders auffällig ist die Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer mit steigender Temperatur in MeOH. Dieser Effekt betrifft zudem den Zerfall bei ~680 nm und den Anstieg bei ~600 nm gleichermaßen. Für Thioxanthon in TFE ist die Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer nur sehr schlecht zu erkennen. Das liegt zum Teil daran, dass der Zerfall bedeutend länger als die maximale Verzögerungszeit und somit schlechter zu erkennen ist. Außerdem ist der Temperatureinfluss auf die Fluoreszenzquantenausbeute (siehe Abb. 4.7) für TFE schwächer ausgeprägt als in MeOH. Durch den direkten Einfluss der Fluoreszenzquantenausbeute auf die Lebensdauer ist somit der Effekt in TFE kleiner und schwieriger zu beobachten.

Im rechten Teil der Abbildung sind charakteristische Zeitverläufe herausgestellt. Für die Messung in MeOH wurde die Zentralwellenlänge der Absorptionsbande des ${}^3\pi\pi^*$ -Zustandes gewählt. Da ausreichende Unterschiede in den Zeitverläufen bei unterschiedlichen Temperaturen sichtbar und die Zeitkonstanten gut definiert sind kann so ein klarer Verlauf der späten Zeitkonstante τ_3 mit der Temperatur aufgezeigt werden. Zusätzlich wurde basierend auf der multiexponentiellen Anpassung (rote Linie) eine Extrapolation (blaue gestrichelte Linie) bis 50 ns vorgenommen. In dieser Darstellung ist es offensichtlich, dass die Bande bei höheren Temperaturen schneller ansteigt und die Offset-Amplitude bei höheren Temperaturen größer ist. Eine vergleichbare Darstellung erwies sich für Thioxanthon in TFE als nicht sinnvoll, da aus dieser aufgrund der schlechten Bestimmbarkeit von τ_3 keine Informationen gewonnen werden konnten. Aufgrund dessen sind die Zeitverläufe im Bereich der stimulierten Emission bei 420 nm gezeigt. Es lässt sich, wenn auch schwach, ein etwas schnellerer Anstieg mit τ_3 für die höhere Temperatur erkennen. Offensichtlicher ist die Temperaturabhängigkeit im frühen Zeitbereich. Auch hier fällt das Signal mit höherer Temperatur schneller ab. Von Interesse ist nun im weiteren, welche der Prozesse wie stark temperaturabhängig sind.

Dazu sind die ermittelten photophysikalischen Parameter in Abbildung 4.18 aufgetragen und in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die relative Signaländerung der stimulierten Emission mit der Gleichgewichtseinstellung $\Delta I_{isc} = \frac{I_0 - I_\infty}{I_0}$ (siehe Tab. 4.3, vgl. Abschnitt 4.3.5) und die Zerfallszeit der Gleichgewichtseinstellung τ_{isc} (siehe Tab. 4.3 und Abb. 4.18 oben) zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit für beide Lösungsmittel keine Temperaturabhängigkeit.

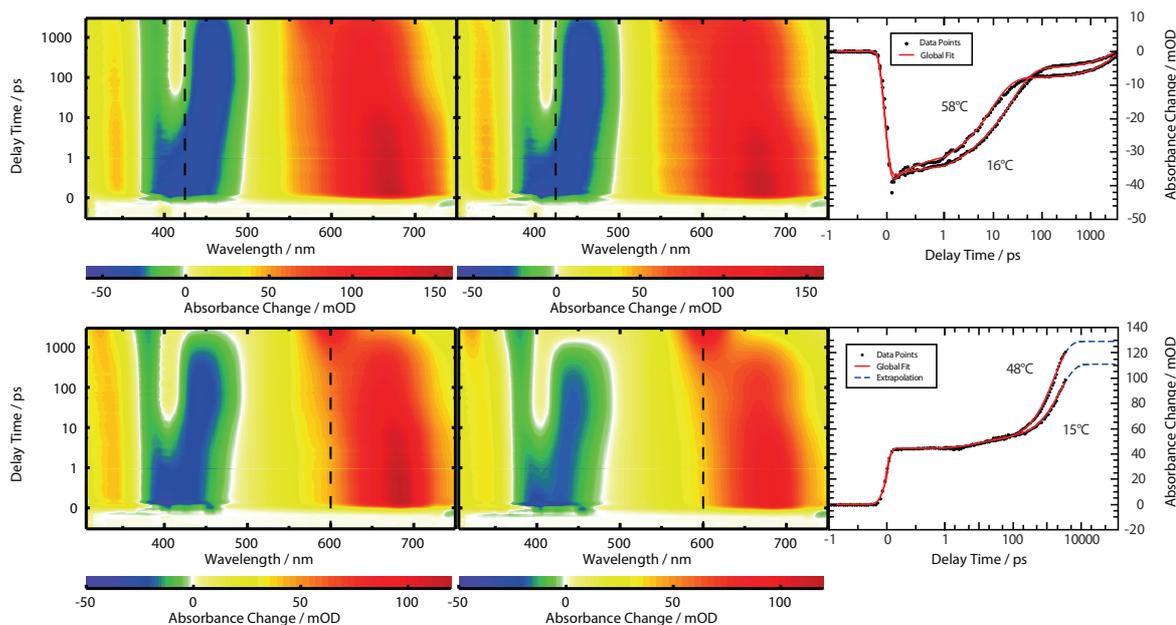


Abb. 4.17: Temperaturabhängigkeit der transienten Absorption von Thioxanthon in TFE (oben) und MeOH (unten) (entnommen aus Ref. [160]). Die Anregungswellenlänge betrug 400 nm. Die Konturdarstellung links bezieht sich je auf die Messung bei der tiefsten (16°C in TFE und 15°C in MeOH), die mittlere Darstellung auf die Messung bei der höchsten (58°C in TFE und 48°C in MeOH) Temperatur. Rechts sind Zeitverläufe bei den durch die gestrichelte Linie angezeigten Wellenlängen abgebildet. Die Punkte repräsentieren die Messwerte, die rote Linie die multiexponentielle Anpassung und die blaue gestrichelte Linie eine Extrapolation basierend auf dieser Anpassung.

Diese Beobachtung stützt die Annahme, dass die Energien der beiden beteiligten Zustände nahe bei einander liegen.

In der zweiten Darstellung von oben ist die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante τ_2 aufgetragen. Aus der Aktivierungsenergie von 0,15 (MeOH) - 0,2 (TFE) eV folgt, dass es sich hierbei um einen aktivierten Prozess handelt. Zudem skaliert die Temperaturabhängigkeit mit der Viskosität (rote Punkte) des jeweiligen Lösungsmittels. Damit wird erneut bestätigt, dass es sich hierbei um die Beschreibung der dynamischen Solvation handelt (siehe Abschnitt 4.3.5), die bekanntermaßen von der Viskosität abhängig ist [173]. Der Wert des präexponentiellen Faktors von 31 (MeOH) - 133 (TFE) ps^{-1} ist zu groß um physikalisch sinnvoll zu sein. Dass dies so ist, ist auf den multiexponentiellen Charakter der dynamischen Solvation zurückzuführen. Weitere Temperaturabhängigkeiten konnten aufgrund der schlechten Bestimmbarkeit von τ_3 in TFE nur für Thioxanthon in MeOH bestimmt werden.

Mit steigender Temperatur wurde zudem bei gleichbleibenden experimentellen Bedingungen ein Anstieg der Offsetamplitude $\Delta A_\infty(\lambda)$ beobachtet. Die Offsetamplitude beschreibt

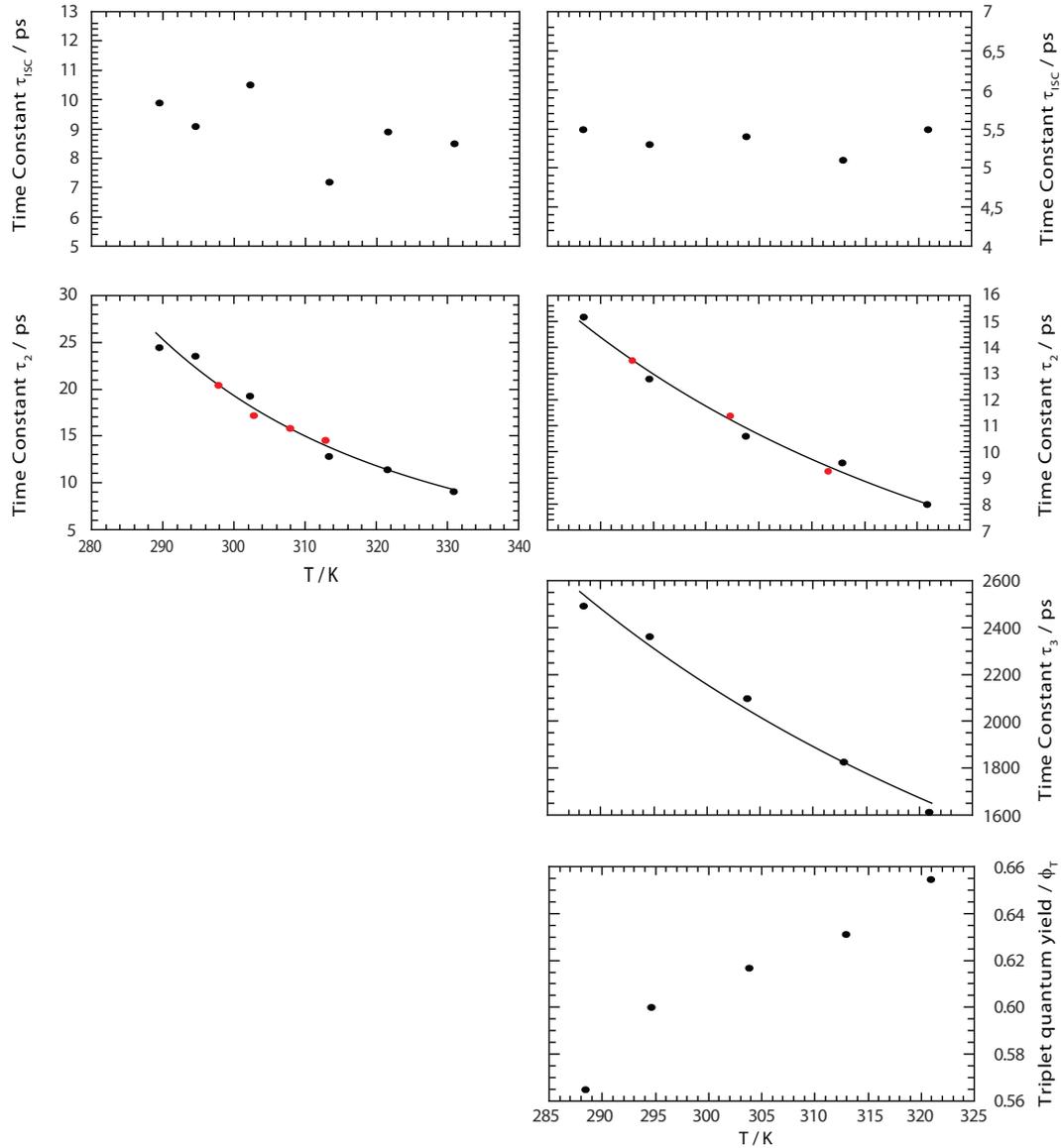


Abb. 4.18: Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten für Thioxanthon in TFE (links) und MeOH (rechts) (zum Teil entnommen aus Ref.^[160]). Die schwarzen Punkte repräsentieren die Messwerte und die Linien einen Fit basierend auf der Arrhenius-Gleichung. Die Literaturwerte der Viskosität (rote Punkte) von TFE^[159] und MeOH^[174] sind keiner y-Achse zugeordnet, relativ zueinander zu betrachten und dienen nur zum Vergleich der Temperaturabhängigkeit von τ_2 und der Viskosität. Die Messwerte für τ_2 (2. von oben) und τ_3 (3. von oben) entstammen einer globalen Analyse (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die Triplettausbeuten (unten) wurden aus den Offset-Amplituden relativ zu der bei Raumtemperatur ermittelt. Die Zeitkonstanten τ_3 und damit die Triplettausbeuten konnten für TFE, zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit, nicht mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden. Die Werte für τ_{ISC} entstammen der spektralen Integration der stimulierten Emission (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Tab. 4.3: Temperaturabhängigkeit der photophysikalischen Parameter von Thioxanthon in TFE und MeOH. Die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{fl} wurde mittels stationärer Spektroskopie ermittelt (siehe Abschnitt 4.2), die Triplettausbeute aus den Offsetamplituden $\Delta A_{\infty}(\lambda)$. Die Zeitkonstanten τ_{1-3} entstammen der globalen Analyse (siehe Abschnitt 4.3.1). Die Zeitkonstante der Gleichgewichtseinstellung τ_{isc} und die relative Signaländerung der stimulierten Emission $\Delta I_{isc} = \frac{I_0 - I_{\infty}}{I_0}$ wurden aus den zeitabhängigen spektralen Integralen erhalten (siehe Abschnitt 4.3.5).

T/K	ϕ_{fl}	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps	τ_{isc}/ps	ΔI_{isc}	ϕ_T
TFE							
288	0,429	2,7	25	–	9,9	0,19	–
293	0,421	2,5	24	7600	9,1	0,19	0,55
303	0,399	1,8	19	–	10,5	0,20	–
313	0,379	1,2	13	–	7,2	0,20	–
323	0,357	0,8	11	–	8,9	0,19	–
331	–	0,5	9	–	8,5	0,22	–
338	0,317	–	–	–	–	–	–
MeOH							
288	0,126	0,8	15	2500	5,5	0,31	0,57
293	0,118	0,9	13	2400	5,3	0,30	0,60
303	0,096	0,9	11	2100	5,4	0,34	0,62
313	0,080	0,7	10	1800	5,1	0,32	0,63
323	0,065	0,4	8	1600	5,5	0,33	0,65

die Anzahl der Moleküle im $^3\pi\pi^*$ -Zustand und kann in die Triplettausbeute ϕ_T umgerechnet werden (siehe Abschnitt 4.3.1). Nachdem dies bereits für die Messung bei Raumtemperatur geschehen ist, können die Quantenausbeuten bei allen weiteren Temperaturen relativ dazu bestimmt werden. Es zeigt sich ein klarer Anstieg der Triplettausbeute mit steigender Temperatur. Gleichzeitig sinkt die Fluoreszenzquantenausbeute (siehe Abb. 4.7 und Tab. 4.3). Es scheint, dass es sich hierbei um konkurrierende Prozesse handelt. Dieses Verhalten wird im folgenden Abschnitt 4.3.7 eingehender behandelt.

4.3.7 Kinetisches Modell

Im Folgenden werden die bisher erhaltenen Erkenntnisse und Daten für Thioxanthon in TFE und MeOH zu einem kinetischen Schema (siehe Abb. 4.19) zusammengefügt. Nach Anregung in den tiefsten Singulettzustand des Thioxanthon stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand in einigen Pikosekunden ein. Dieses Gleichgewicht wird auf einer deutlich längeren Zeitskala entvölkert. Somit können im Zuge der kinetischen Betrachtung die beiden Prozesse einzeln behandelt werden. Die Zerfallszeit τ_{isc} ergibt sich aus der Summe der Hin- (k_{isc}) und Rückgeschwindigkeitskonstante (k_{-isc}) der Gleichgewichtseinstellung

$$K = \frac{k_{ISC}}{k_{-ISC}} \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{\tau_{isc}} = k_{isc} + k_{-isc}. \quad (4.9)$$

Mit der Gleichgewichtskonstante K können durch Kombination von Gleichung 4.8 und 4.9 die Geschwindigkeitskonstanten k_{isc} und k_{-isc} bestimmt werden. Die Werte in Tabelle 4.4 zeigen, dass in beiden Lösungsmitteln die Rückgeschwindigkeitskonstante ein wenig größer als die Hingeschwindigkeitskonstante ist, was dadurch begründet ist, dass der $^3n\pi^*$ -Zustand energetisch oberhalb des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes liegt. In TFE ist der Unterschied größer als in MeOH. Unter der Annahme, dass Entropiedifferenzen vernachlässigt werden können und nur ein Triplett Sub-Zustand (siehe Abschnitt 2.2.2) besetzt wird^[138], kann die adiabatische Energiedifferenz ΔE (>0 , wenn der $^3n\pi^*$ -Zustand energetisch oberhalb des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes liegt) mit

$$K = e^{-\frac{\Delta E}{k_b T}} \quad (4.10)$$

berechnet werden. Es ergibt sich eine Energiedifferenz von 0,028 eV in TFE und 0,014 eV in MeOH. Die beiden Zustände sind demnach tatsächlich in beiden Lösungsmitteln beinahe isoenergetisch. Der $^3n\pi^*$ -Zustand befindet sich in TFE, wie es aus der Theorie (siehe Abschnitt 4.1) – aufgrund der Destabilisierung von $n\pi^*$ -Zuständen in protischen Lösungsmitteln – zu erwarten war, oberhalb des selbigen in MeOH.

Der Anteil an Population im $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand kann über die Gleichgewichtskonstante bestimmt werden. Die Population beträgt entsprechend Gleichung 4.6 im Singulettzustand $\frac{1}{1+K}$ und im $^3n\pi^*$ -Zustand $\frac{K}{1+K}$. Der $^1\pi\pi^*$ -Zustand wird strahlend entvölkert und die strahlende Geschwindigkeitskonstante k_{rad} berechnet sich über den Anteil der

Population im $^1\pi\pi^*$ -Zustand, der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{fl} und der Zerfallszeit der Fluoreszenz τ_3 nach

$$\phi_{fl} = \frac{1}{1+K} \cdot k_{rad} \cdot \tau_3. \quad (4.11)$$

Konkurrierend zum strahlenden Zerfall wird auch der $^3n\pi^*$ -Zustand entvölkert. Dies geschieht vornehmlich über die innere Konversion zwischen den Triplettzuständen. Die Geschwindigkeitskonstante k_{ic} kann über den Anteil der Population im $^3n\pi^*$ -Zustand $\left(\frac{K}{1+K}\right)$, der Triplettquantenausbeute ϕ_T und der Zerfallszeit des Gleichgewichts τ_3 nach folgender Gleichung berechnet werden

$$\phi_T = \frac{K}{1+K} \cdot k_{ic} \cdot \tau_3. \quad (4.12)$$

Eine Betrachtung der Werte der Fluoreszenz- und Triplettquantenausbeute zeigt, dass diese nicht zu eins aufsummieren. Daher muss es einen weiteren Kanal geben. Photoproduktbildung, wie die häufig beobachtete Wasserstoffabstraktion kann ausgeschlossen werden, da in Belichtungsexperimenten keinerlei Produktbildung nachgewiesen werden konnte und die Wasserstoffabstraktion zudem laut der Literatur^[161] auf einer deutlich späteren Zeitskala abläuft. Experimentell kann aufgrund der Gleichgewichtseinstellung nicht bestimmt werden, ob der nötige Übergang in den Grundzustand aus dem $^1\pi\pi^*$ - oder $^3n\pi^*$ -Zustand erfolgt. Im weiteren Verlauf wird für die kinetische Betrachtung angenommen, dass die Interkombination vom $^3n\pi^*$ - in den Grundzustand dominiert. Die Begründung dieser Annahme wird im weiteren Verlauf dieses Abschnittes gegeben. Die Geschwindigkeitskonstante der Depopulation in den Grundzustand $k_{isc,0}$ berechnet sich aus der Quantenausbeute $\phi_{isc,0} = 1 - \phi_{fl} - \phi_T$, dem Anteil der Population im $^3n\pi^*$ -Zustand $\left(\frac{K}{1+K}\right)$ und der Zerfallszeit des Gleichgewichts τ_3 nach folgender Gleichung

$$\phi_{isc,0} = \frac{K}{1+K} \cdot k_{isc,0} \cdot \tau_3. \quad (4.13)$$

Somit ergibt sich das kinetische Schema in Abbildung 4.19.

Die erhaltenen Werte der elementaren Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Temperaturen sind in Tabelle 4.4 zusammengetragen und werden im Folgenden diskutiert. Es zeigt sich für die strahlende Geschwindigkeitskonstante k_{rad} eine – wenn überhaupt – kleine Temperaturabhängigkeit, die die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute nicht annähernd erklären kann. Eine Strickler-Berg-Auswertung^[54] für Thioxanthon in MeOH liefert einen Wert von $\sim 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, der etwas kleiner ist als der hier ermittelte Wert von $\sim 7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Der Grund für diese Abweichung konnte nicht gefunden werden, kann aber

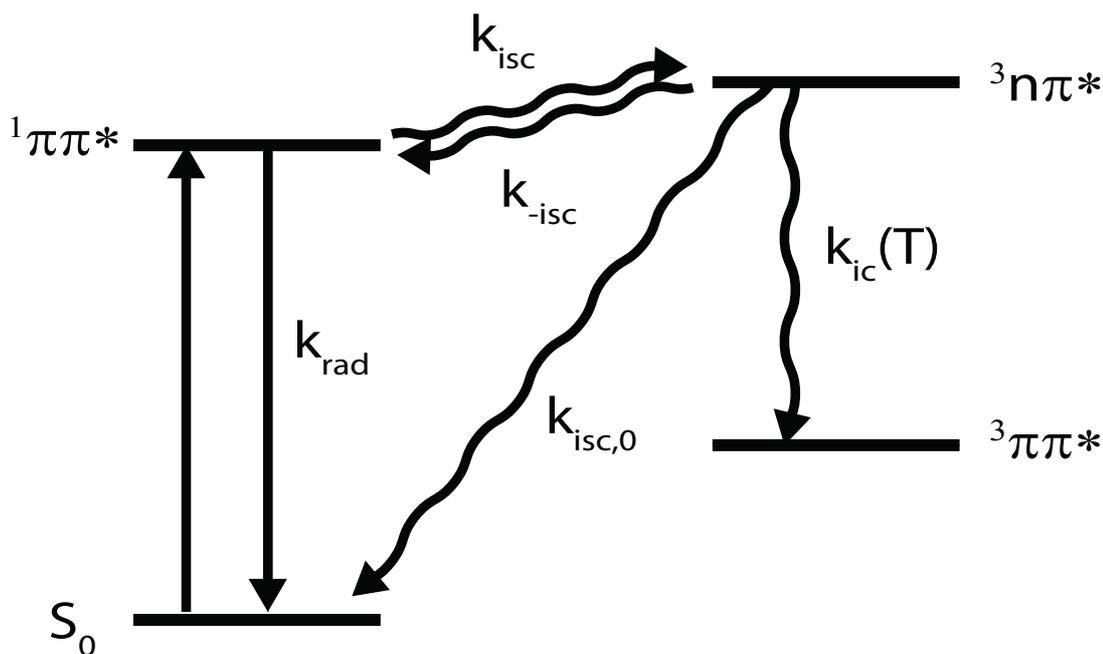


Abb. 4.19: Kinetisches Schema von Thioxanthon in protischen Lösungsmitteln bei Anregung in den tiefsten Singulett-Zustand.

an der Ungenauigkeit der in die jeweilige Bestimmung einfließenden Werte liegen. Wird für die Berechnung z.B. statt dem Wert aus der transienten Absorption von $\sim 2,4$ ns der aus der zeitaufgelösten Fluoreszenz ($\sim 2,7$ ns) verwendet, wird die Abweichung geringer.

Die Geschwindigkeitskonstante der inneren Konversion k_{ic} ist in MeOH etwa doppelt so groß wie in TFE. Für die Zerfallszeit τ_3 konnte eine Aktivierungsenergie von 0,11 eV und ein präexponentieller Faktor von $2,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden (siehe Abb. 4.18). Da die Geschwindigkeitskonstanten der Gleichgewichtseinstellung temperaturunabhängig sind, kann die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute der Geschwindigkeitskonstante k_{ic} zugeschrieben werden. So zeigt sich, dass die für eine innere Konversion lange Zerfallszeit im Nanosekundenbereich zumindest teilweise auf die Aktivierung zurückzuführen ist. Zudem ist der präexponentielle Faktor für eine innere Konversion klein, denn in der Literatur^[175] wird häufig von präexponentiellen Faktoren im Bereich der Schwingungsfrequenzen (10^{13} s^{-1}) berichtet. Die Beobachtung einer langsameren inneren Konversion wird auch von quantenchemischen Berechnungen^[26,138] gestützt. Aus diesen geht hervor, dass zwischen den Potentialenergieflächen des $^3n\pi^*$ - und $^3\pi\pi^*$ -Zustandes keine leicht erreichbare Kreuzung vorliegt, wodurch der Prozess zum einen verlangsamt wird, aber auch einer Aktivierung bedarf (siehe Abb. 4.4).

Tritt in einem Molekül verzögerte Fluoreszenz auf wird die Fluoreszenzquantenausbeute üblicherweise bei steigenden Temperaturen größer (Delayed thermal fluorescence, DTF)^[176]. Das liegt darin begründet, dass der Triplett- dann unterhalb des Singulettzustandes liegt

Tab. 4.4: Temperaturabhängigkeit elementarer Geschwindigkeitskonstanten für Thioxanthon in TFE und MeOH. Die Werte entstammen den Parametern in Tabelle 4.3 und den Gleichungen 4.6, 4.9, 4.11, 4.12 und 4.13. *Wert ist schlecht definiert, siehe Text

T/K	k_{rad} / s^{-1}	k_{isc} / s^{-1}	k_{-isc} / s^{-1}	$k_{isc,0} / s^{-1}$	k_{ic} / s^{-1}
TFE					
293	$7,3 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^{10}$	$8,3 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{7*}$	$3,0 \cdot 10^8$
MeOH					
288	$7,9 \cdot 10^7$	$6,9 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^8$	$6,3 \cdot 10^8$
293	$7,7 \cdot 10^7$	$6,9 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$3,2 \cdot 10^8$	$6,9 \cdot 10^8$
303	$7,2 \cdot 10^7$	$6,9 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$3,7 \cdot 10^8$	$8,1 \cdot 10^8$
313	$7,0 \cdot 10^7$	$6,9 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$4,4 \cdot 10^8$	$9,6 \cdot 10^8$
323	$6,4 \cdot 10^7$	$6,9 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$4,9 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^9$

und thermische Energie für die Rückreaktion benötigt wird. In TX hingegen ist das Gleichgewicht von der Temperatur unbeeinflusst und die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} und -quantenausbeute ϕ_{fl} (Faktor ~ 2 von 15 - 50°C, siehe Tab. 4.3) ist durch die von k_{ic} (Faktor von ~ 2 im selben Temperaturbereich, siehe Tab. 4.4) begründet. Da die innere Konversion bei hohen Temperaturen schneller abläuft wird die Fluoreszenzquantenausbeute für TX in MeOH mit steigender Temperatur kleiner. Aus den erhaltenen Werten für TX in MeOH kann entsprechend des kinetischen Modells (siehe Abb. 4.19) die Besetzung der Zustände in Abhängigkeit der Verzögerungszeit und Temperatur und daraus die Fluoreszenzquantenausbeute für beliebige Temperaturen berechnet werden. Für die in MeOH ermittelte Energiedifferenz ($\Delta E=0,014$ eV, der ${}^3n\pi^*$ - liegt oberhalb des ${}^1\pi\pi^*$ -Zustandes) ist ein Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute mit sinkender Temperatur über den gesamten Temperaturbereich zu erkennen (siehe Abb. 4.20, schwarze Linie).

Messungen von Lai und Lim^[139] haben jedoch gezeigt, dass wenn die Temperatur deutlich herabgesetzt wird, die Fluoreszenzquantenausbeute für Thioxanthon in Ethanol (EtOH) bei 250 K ein Maximum durchläuft und bei noch kleineren Temperaturen abnimmt (siehe Abb. 4.20, unten). TX verhält sich in EtOH hinsichtlich der Fluoreszenzquantenausbeute (siehe Tab. 4.2) und Lebensdauer (1700 ps)^[9] ähnlich wie in MeOH, so dass es wahrscheinlich ist, dass auch die zur Berechnung verwendeten Parameter in einem ähnlichen Bereich liegen. Berechnet man mit den Parametern für TX in MeOH ($k_{isc,0}=3 \cdot 10^8 s^{-1}$, $k_f=5 \cdot 10^7 s^{-1}$, $k(0)_{ic}=3,1 \cdot 10^{11} s^{-1}$, $k(0)_{isc}=1,0 \cdot 10^{11} s^{-1}$, $E_{a,isc}=0$ cm⁻¹ und $E_{a,ic}=1350$ cm⁻¹) die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{fl} ergibt sich wie beschrieben eine konstante Zunahme mit sinkender Temperatur. Wird die Fluoreszenzquantenausbeute allerdings mit einem sehr kleinen Energieabstand $E_{a,ic}$ von -0,001 eV (der ${}^3n\pi^*$ - liegt unterhalb des ${}^1\pi\pi^*$ -Zustandes) berechnet, ist die Fluoreszenzquantenausbeute kleiner als für den positiven Energieabstand, der Kurvenverlauf ist dem in MeOH aber sehr ähnlich

(siehe Abb. 4.20, rote gestrichelte Linie). Ein sehr großer Energieunterschied von -0,12 eV führt dazu, dass die Fluoreszenzquantenausbeute mit steigender Temperatur wächst (siehe Abb. 4.20, blaue gepunktet-gestrichelte Linie), wie es für die DTF zu erwarten wäre. Ein Energieunterschied von -0,02 eV kann, auch wenn die reale Fluoreszenzquantenausbeute ein wenig größer ist (siehe Tab. 4.2), hingegen das von Lai und Lim beobachtete Verhalten gut wiedergeben (siehe Abb. 4.20, grüne gepunktete Linie). Bei hohen Temperaturen ist wie in MeOH die Temperaturabhängigkeit der inneren Konversion dominant. Bei tiefen Temperaturen hingegen verschiebt sich aufgrund fehlender thermischer Energie das Gleichgewicht immer stärker auf die Seite des $^3n\pi^*$ -Zustandes, wodurch die Fluoreszenzquantenausbeute trotz abnehmender Geschwindigkeitskonstante k_{ic} kleiner wird und das Verhalten dem bei der DTF entspricht. Die hiermit postulierte Absenkung des $^3n\pi^*$ -Zustandes in EtOH im Vergleich zu MeOH ist im Einklang mit der geringeren Protizität.

In Abschnitt 4.2 (siehe Abb. 4.7) wurde festgestellt, dass die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute umso größer ist, desto geringer die Polarität/Protizität des Lösungsmittels ist. Dieser Effekt ist schwer anhand der vorliegenden Daten zu erklären, da ausschließlich in MeOH und TFE die transienten Absorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden. Des Weiteren konnte die Temperaturabhängigkeit des entscheidenden Prozesses ($^3n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$) in TFE nicht quantifiziert werden. Dennoch kann, da kein anderer Prozess in Betracht kommt, auch in TFE die Temperaturabhängigkeit von ϕ_{fl} der Aktivierung der inneren Konversion zwischen den Triplettzuständen zugeschrieben werden. Zur Bestätigung der Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie der Fluoreszenzquantenausbeute mit der Aktivierungsenergie der inneren Konversion für die weniger protischen Lösungsmittel müssen weitere Messungen in diesen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden.

Wie alle anderen elementaren Geschwindigkeitskonstanten sind die Werte für $k_{isc,0}$ in Tabelle 4.4 zusammengetragen. Auch für diesen Prozess ergibt sich eine kleine Temperaturabhängigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der inneren Konversion ist aber deutlich größer, so dass diese das temperaturabhängige Verhalten von angeregtem Thioxanthon dominiert. Anders als für die anderen Geschwindigkeitskonstanten, wo die Werte für MeOH und TFE in derselben Größenordnung liegen, gibt es bei $k_{isc,0}$ eine größere Diskrepanz. Die Quantenausbeute $\phi_{isc,0} = 1 - \phi_{fl} - \phi_T$ ist aufgrund der recht hohen Unsicherheit der Triplettquantenausbeute^[140] nicht gut bestimmt. Für TFE liegt diese zudem nahe bei Null und ist demnach besonders empfindlich auf experimentelle Unsicherheiten. Daher ist der im Vergleich zu MeOH kleine Wert von $k_{isc,0}$ nicht besonders verlässlich. In MeOH ist die Geschwindigkeitskonstante mit $\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ für eine Interkombination in den Grundzustand vergleichsweise groß. Allerdings handelt es sich um einen El-Sayed erlaubten Prozess und es gibt zahlreiche Moleküle ähnlicher Struktur mit vergleichbaren Geschwindigkeitskon-

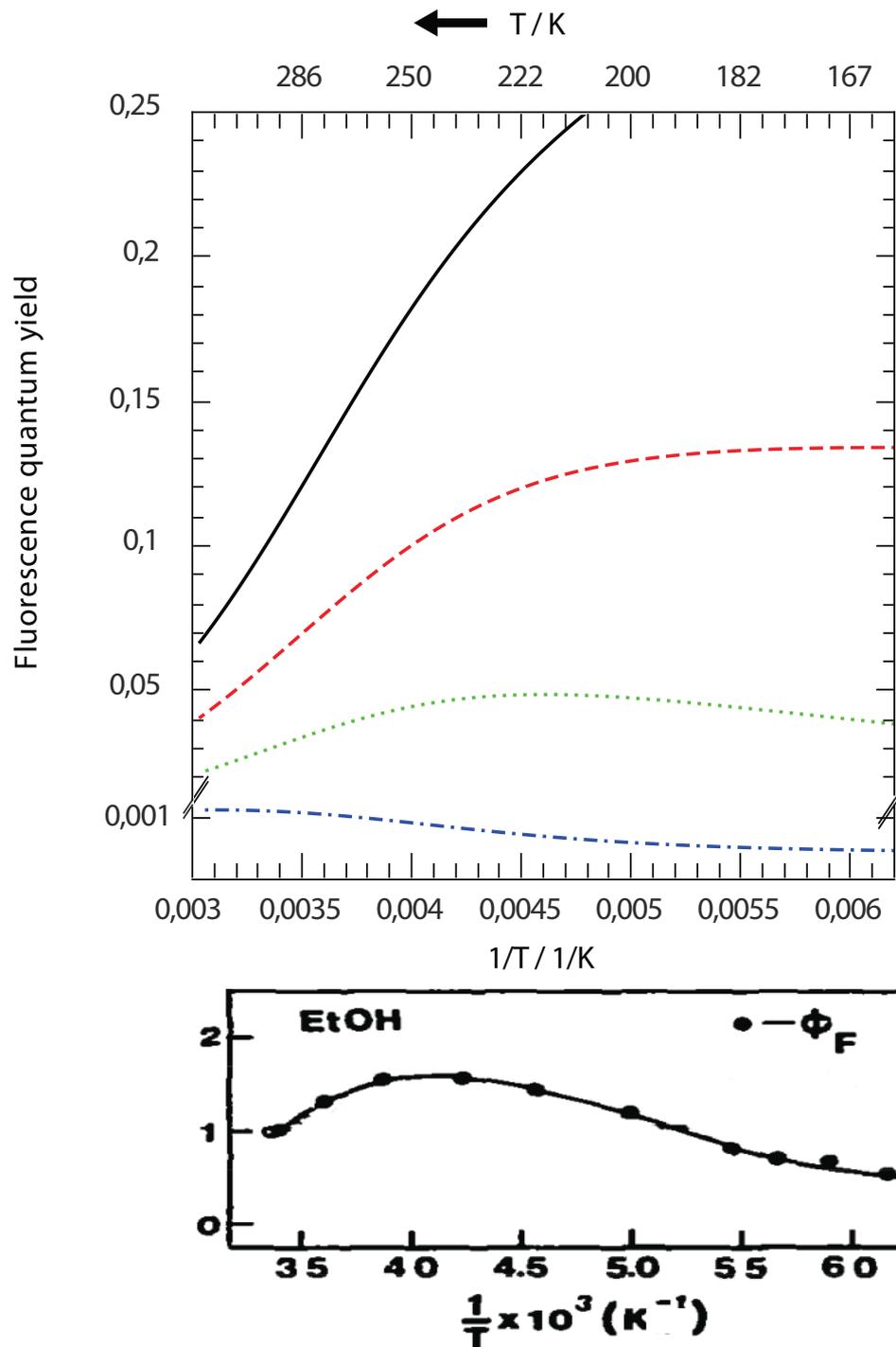


Abb. 4.20: Berechnete Fluoreszenzquantenausbeute ausgehend vom vorliegenden kinetischen Modell. Im oberen Teil ist die berechnete Fluoreszenzquantenausbeute in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die für TX in MeOH bestimmten Parameter wurden zur Berechnung verwendet. Für den Energieunterschied zwischen $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand (positiv bedeutet der $^3n\pi^*$ -Zustand liegt höher) wurden 0,014 eV (schwarze Linie), -0,001 eV (rote gestrichelte Linie), -0,02 eV (grüne gepunktete Linie) und -0,12 eV (blaue gepunktet-gestrichelte Linie) angenommen. Unterhalb ist die Messung von Lai und Lim zur relativen (höchste Temperatur gleich eins) Fluoreszenzquantenausbeute in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen (entnommen aus Ref.^[139]).

stanten^[177,178]. Nichts desto trotz ist ein Prozess aus dem Singulettzustand ebenso möglich. Hier vermag auch der in Abschnitt 4.1 erörterte "proximity effect" eine Rolle spielen. Dieser kann zudem helfen die großen Unterschiede zwischen den Quantenausbeuten $\phi_{isc,0}$ in MeOH ($\sim 0,3$) und TFE ($\sim 0,03$) zu erklären. Der Effekt ist umso größer, je kleiner der Abstand zwischen den angeregten Zuständen ist. In MeOH ist der Abstand zwischen $^1\pi\pi^*$ - und $^1n\pi^*$ -Zustand – aufgrund des Einflusses des Lösungsmittels auf die energetische Lage der Zustände – kleiner als in TFE, weswegen die innere Konversion eine höhere Geschwindigkeitskonstante aufweist. Sollte also nicht die Interkombination aus dem $^3n\pi^*$ -Zustand, sondern die innere Konversion aus dem $^1\pi\pi^*$ -Zustand dominieren, würde ausschließlich die Geschwindigkeitskonstante $k_{isc,0}$ beeinflusst werden. Diese würde, aufgrund der veränderten Ausgangssituation im Gleichgewicht, mit K statt mit 1 multipliziert werden und somit kleiner sein.

Die Fluoreszenzlebensdauer τ_3 ist nun gegeben durch den Zerfall des Gleichgewichts mit den drei Geschwindigkeitskonstanten k_{rad} , k_{ic} und $k_{isc,0}$, gewichtet durch die Population des ausgehenden Zustandes

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{1+K}k_{rad} + \frac{K}{1+K}k_{ic} + \frac{K}{1+K}k_{isc,0}. \quad (4.14)$$

Die Lebensdauer ist in TFE ungefähr dreimal so lange wie in MeOH. Dieser Unterschied ergibt sich aus zwei Beiträgen. In TFE ist der $^3n\pi^*$ -Zustand entsprechend der Gleichgewichtskonstante nur halb so stark besetzt wie in MeOH, so dass die Depopulation über die innere Konversion deutlich langsamer statt findet. Zudem sind die Geschwindigkeitskonstanten k_{ic} und $k_{isc,0}$ in TFE kleiner. Da die strahlende Geschwindigkeitskonstante k_{rad} für beide Lösungsmittel im Rahmen der Genauigkeit gleich groß ist, kommt dieser in TFE eine größere Bedeutung zu und Fluoreszenzlebensdauer sowie -quantenausbeute erhöhen sich um den Faktor ~ 3 . Die gesammelten experimentellen Werte werden im folgenden Abschnitt 4.3.8 soweit möglich mit quantenchemischen Berechnungen verglichen.

4.3.8 Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen

In einer aktuellen Veröffentlichung^[26] im Zusammenhang mit den experimentellen Messungen^[160] wurde das Verhalten von Thioxanthon in protisch polaren Lösungsmitteln quantenchemisch berechnet und beschrieben. Dazu wurde folgendes Modell zur Beschreibung des Lösungsmiteleinflusses verwendet: Die weiter vom Molekül entfernte Umgebung wurde mittels eines Kontinuumsmodells (Conductor like screening model, COSMO^[179]) berechnet. Für die direkte Umgebung zum TX wurde mit wenigen expliziten Lösungsmittelmolekülen gerechnet. Die Grundzustandsoptimierung des TXs wurde mittels Dichtefunktio-

naltheorie/MRCI (multireference configuration interaction) und die Geometrieoptimierung der expliziten Lösungsmittelmoleküle wurde mittels Dichtefunktionaltheorie (B3-LYP Funktional) des Turbomole 6.3^[180] Programm Pakets durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Interkombination wurden mittels der Programme SNF^[181] und VIBES^[182] berechnet.

Dazu wurde für jedes Lösungsmittel zwei unterschiedliche Bindungskonfigurationen an das Thioxanthon untersucht (siehe Abb. 4.21). Im ersten Fall ("Case I") ist an den Sauerstoff der Carbonylgruppe des Thioxanthons die Alkoholgruppe eines Lösungsmittelmoleküls gebunden. Der Sauerstoff dieser Alkoholgruppe ist nun mit dem alkoholischen Wasserstoff eines weiteren Lösungsmittelmoleküls verbrückt. Im zweiten Fall ("Case II") sind die Alkoholgruppen zweier Lösungsmittelmoleküle an die Carbonylgruppe gebunden. Da es sich bei der Carbonylgruppe um den dominanten Interaktionspunkt mit dem Lösungsmittel handelt, kann mit diesem einfachen Modell die Lösungsumgebung mit einbezogen werden. Es zeigte sich, dass der erste Fall in beiden Lösungsmitteln zu mindestens im Grundzustand energetisch bevorzugt ist, so dass im Weiteren nur dieser behandelt wird. Dazu wurden die Oszillatorstärken der Absorption angeregter Zustände, die Energien der beteiligten Zustände und die Geschwindigkeitskonstanten zwischen den Zuständen, ausgehend von dem in Abbildung 4.19 dargestellten kinetischen Schema, berechnet. Mit den erhaltenen Daten konnte das durch die experimentellen Befunde aufgestellte kinetische Schema bestätigt werden.

Die Berechnung der vertikalen Anregungsenergien wurde mittels Dichtefunktionaltheorie/MRCI durchgeführt. Aus den berechneten Oszillatorstärken für Übergänge vom $^3\pi\pi^*$ - und $^1\pi\pi^*$ -Zustand in höhere angeregte Zustände wurden, mittels Faltung mit Gaussfunktionen einer spektralen Halbwertsbreite (FWHM) von 50 nm, transiente Spektren erstellt. Diese sind in Abbildung 4.22 dargestellt. In beiden Lösungsmitteln – aber insbesondere in TFE – ergibt sich für den $^3\pi\pi^*$ -Zustand (oben) eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Derselbe Vergleich wurde zudem mit dem Spektrum des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes angestrebt. Allerdings konnte sowohl für das Spektrum mit S_1 -Geometrie (mittig), dass dem relaxierten $^1\pi\pi^*$ -Zustand entspricht, als auch dem Spektrum mit S_0 -Geometrie (unten), dass dem unrelaxierten $^1\pi\pi^*$ -Zustand entspricht, aus dem experimentellen Datensatz keine mit den Zuständen genau übereinstimmenden Spektren gewonnen werden. Nach der Relaxation des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes hat sich das Gleichgewicht mit dem $^3n\pi^*$ -Zustand bereits eingestellt. Es zeigt sich somit zu diesem Zeitpunkt ein kombiniertes Signal von $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand. Die frühen Zeitkonstanten der multiexponentiellen dynamischen Solvation sind zudem so schnell, dass bereits zu den frühesten Zeitpunkten der Messung Relaxation statt gefunden hat. Bei 0,2 ps ist somit ein gemischtes Signal aus nicht relaxiertem und relaxiertem

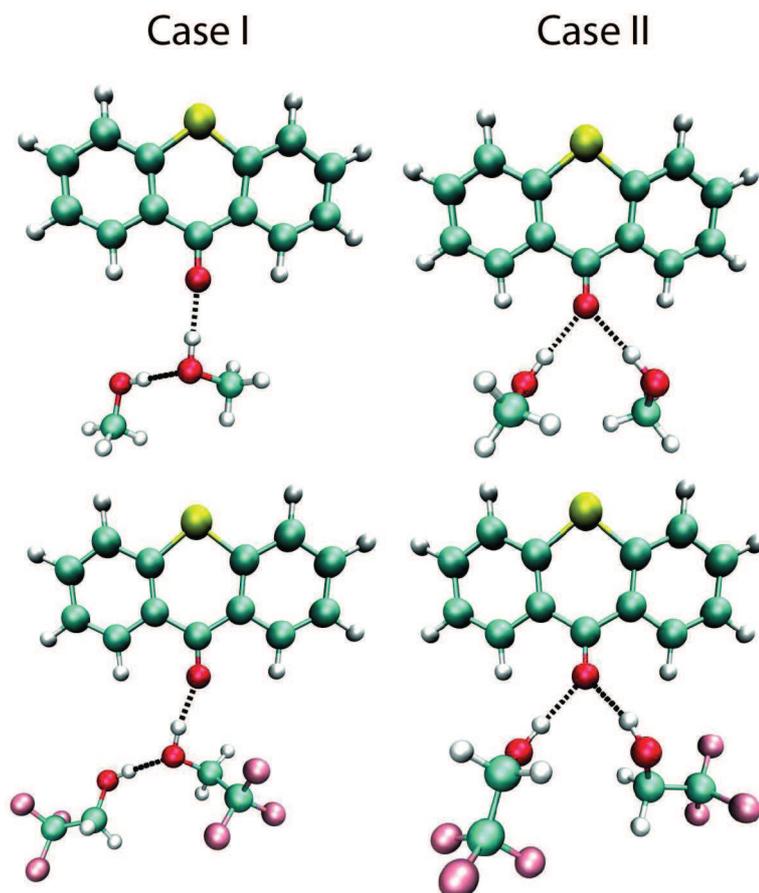


Abb. 4.21: Position der expliziten MeOH- (oben) und TFE-Moleküle (unten) an TX (entnommen aus Ref. [26]).

$^1\pi\pi^*$ -Zustand zu beobachten. Dieses transiente Spektrum wurde mit beiden berechneten Spektren des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes verglichen. In Abbildung 4.22 ist zu sehen, dass im Bereich der langwelligen Absorption im experimentellen Spektrum Anteile beider berechneter Spektren vereint sind. Die Absorptionsbande >600 nm des relaxierten $^1\pi\pi^*$ -Zustandes ist im experimentellen Spektrum nicht so ausgeprägt, da das Thioxanthon zu dem Zeitpunkt noch nicht vollständig relaxiert ist. Aus dem selben Grund ist die Bande <700 nm im experimentellen Spektrum wie im berechneten Spektrum des unrelaxierten $^1\pi\pi^*$ -Zustandes stärker ausgeprägt. Die Signatur des Grundzustandsausbleichens ($S_1 \rightarrow S_0$, Abb. 4.22 unten) und die stimulierte Emission ($S_1 \rightarrow S_0$, Abb. 4.22 mittig) sind im experimentellen Spektrum als überlappende Doppelbande zu sehen. Der $^3n\pi^*$ -Zustand ist an seinem Minimum mit einem höher liegenden $^3\pi\pi^*$ -Zustand entartet und das daraus resultierende Absorptionsspektrum konnte mit den verwendeten Methoden (siehe Ref. [26]) nicht ermittelt werden.

Die berechnete adiabatische Energie des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes beträgt in TFE 3,15 eV und in MeOH 3,19 eV. Der $^3n\pi^*$ -Zustand befindet sich in TFE mit 3,32 eV und einem Abstand von

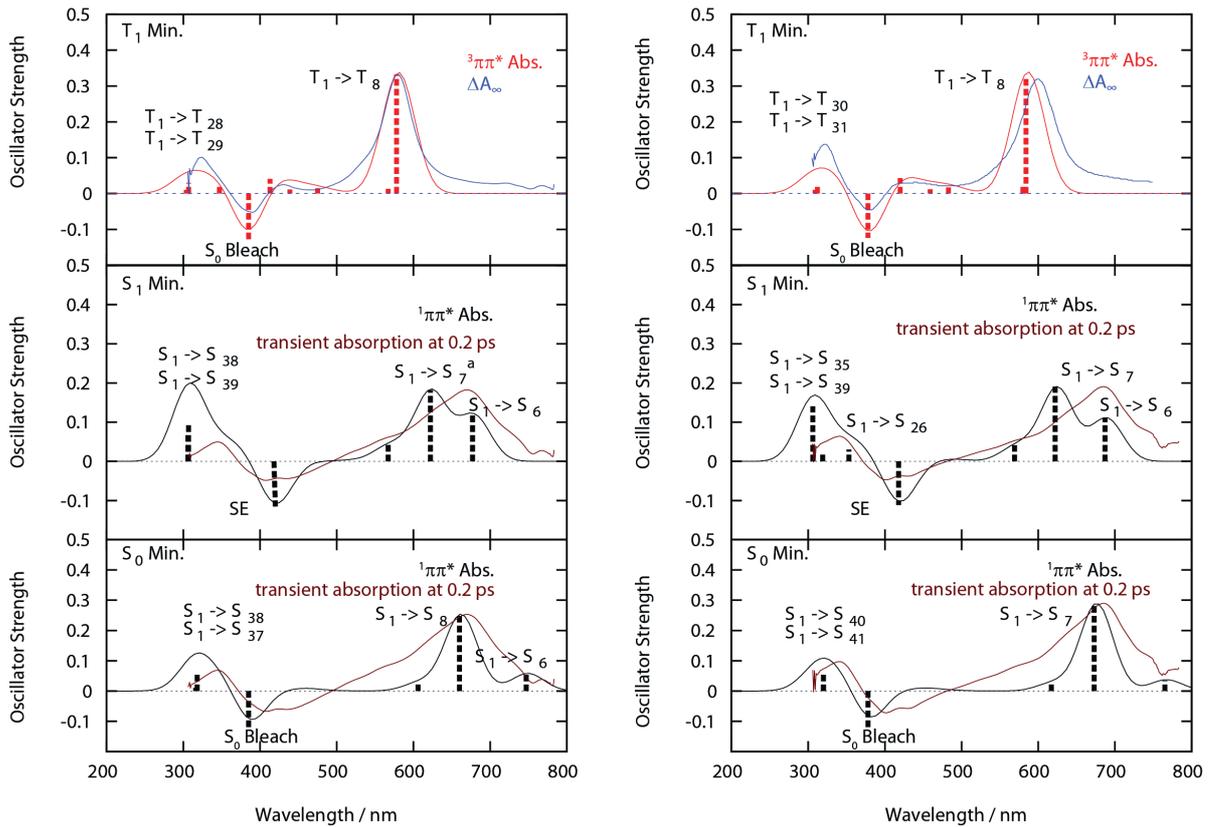


Abb. 4.22: Vergleich der experimentellen und berechneten Spektren (entnommen aus Ref. [26]). Die Abbildungen auf der linken Seite beziehen sich auf TFE, die auf der rechten auf MeOH. Oben ist die Absorption aus dem $^3\pi\pi^*$ -Zustand abgebildet (rot). Das experimentell bestimmte Spektrum ist in blau dargestellt. Die mittlere Abbildung bezieht sich auf den relaxierten $^1\pi\pi^*$ -Zustand und die untere auf den unrelaxierten $^1\pi\pi^*$ -Zustand (jeweils schwarz). Das Spektrum der transienten Absorption bei 0,2 ps ist in beiden Darstellungen in braun hinzugefügt. Die Balken beschreiben die berechnete Oszillatorstärke des jeweiligen Übergangs.

0,17 eV deutlich oberhalb des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes. In MeOH liegen die beiden Zustände mit einem Abstand von 0,01 eV ($^3n\pi^*$ -Zustand: 3,20 eV) nahezu isoenergetisch. Damit passt der energetische Abstand mit dem experimentell bestimmten Wert (0,014 eV) erstaunlich gut überein (siehe Abb. 4.23). In TFE gibt es hingegen eine deutlichere Diskrepanz zu dem experimentellen Wert (0,028 eV). Die energetischen Lagen exakt zu berechnen ist eine äußerst anspruchsvolle Aufgabe, so dass die Übereinstimmung in beiden Lösungsmitteln gut ist und den experimentellen Befund bestärken. Der $^3\pi\pi^*$ -Zustand hat sein adiabatisches Minimum bei 2,63 eV in TFE und 2,66 eV in MeOH. Daraus ergibt sich, dass – wie schon in der vorherigen Literatur beschrieben (siehe Abschnitt 4.1) – die $n\pi^*$ -Zustände stärker als die $\pi\pi^*$ -Zustände von der Protizität beeinflusst werden.

Aus den energetischen Abständen zwischen $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand ergibt sich, dass die Hin- und Rückgeschwindigkeit für Thioxanthon in MeOH mit $k_{isc} = 3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ und

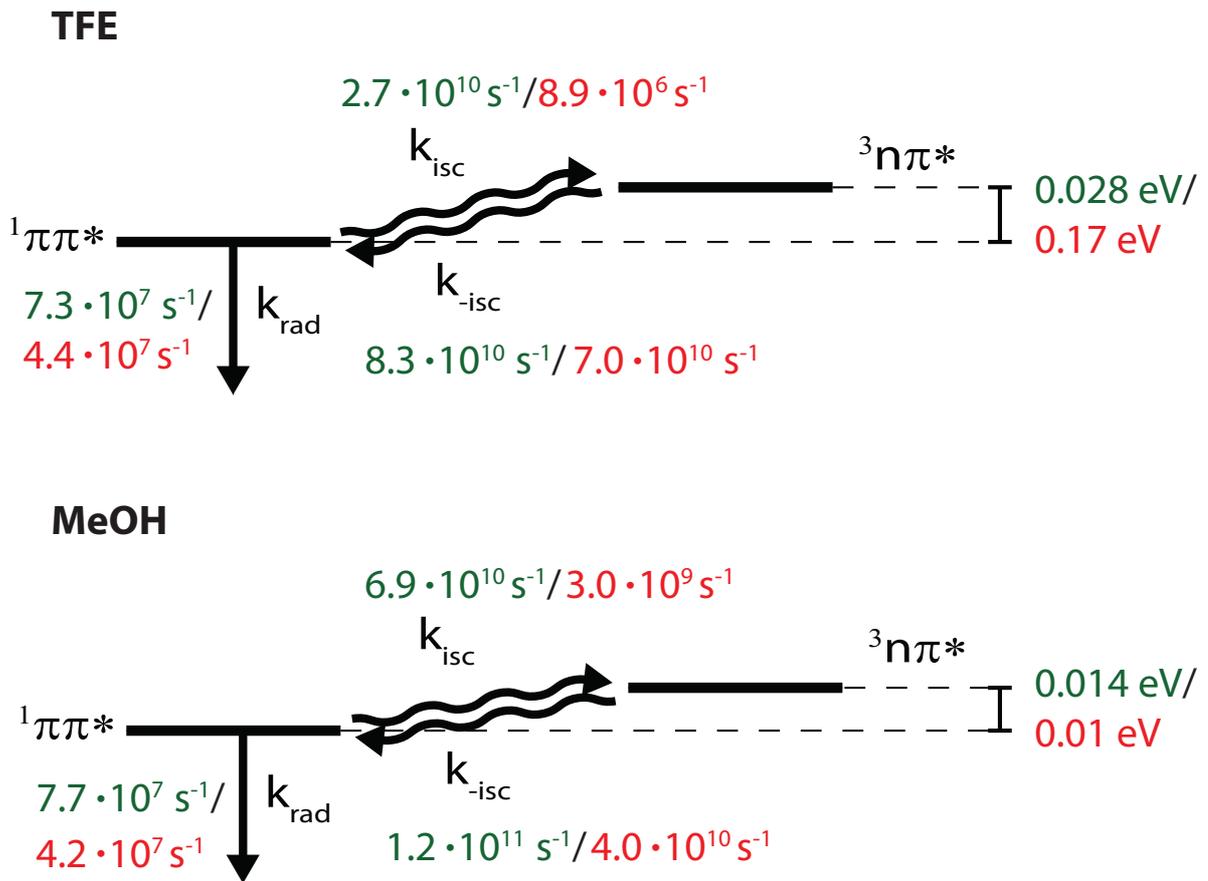


Abb. 4.23: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten, sowie der Singulett-Triplett-Energielücke zwischen Experiment (grün) und quantenchemischen Berechnungen (rot) für TX in TFE (oben) und MeOH (unten).

$k_{-isc} = 4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ nur um eine Größenordnung auseinanderliegen (siehe Abb. 4.23). In den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ist der Unterschied ein wenig kleiner und die absoluten Geschwindigkeiten sind etwas größer (siehe Tab. 4.4). Diese Diskrepanz ist aufgrund des größeren Energieunterschieds in TFE erheblich höher. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten liegen mit $k_{isc} = 8,9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und $k_{-isc} = 7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ um ~ 4 Größenordnungen auseinander, im Experiment ist es nicht mal eine. Die energetische Lage der Zustände ist schwer exakt zu bestimmen (die hier erforderliche Genauigkeit liegt bei $k_B T \cong 0,025 \text{ eV}$). Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten hängen allerdings stark von dem Energieabstand zwischen den Zuständen ab, so dass sie in erheblichem Maße von dieser Unsicherheit beeinflusst werden. Die Summe der Geschwindigkeitskonstanten, welche nach Gleichung 4.9 der reziproke Wert der Zerfallszeit ist, ist wesentlich weniger empfindlich auf die energetische Lage. Die aus den quantenchemischen Geschwindigkeitskonstanten ermittelten Werte für τ_{isc} passen mit 14 ps in TFE und 23 ps in MeOH sehr gut zu den experimentell bestimmten (siehe Tab. 4.3). Sowohl die experimentellen, als auch berechneten Werte der Gleichgewichtseinstellung zeigen, dass El-Sayed erlaubte Interkombinationen

sehr schnell sein können.

Im Experiment (siehe Abb. 4.18) konnte keine Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung beobachtet werden. Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K ist der Unterschied in der energetischen Lage ΔE für die beteiligten Zustände entscheidend. Dieser ist mit 0,028 eV für TX in TFE und 0,014 eV für TX in MeOH (experimentell bestimmte Werte, ${}^3n\pi^*$ liegt höher, siehe Abb. 4.23) sehr klein, so dass nahezu keine Temperaturabhängigkeit zu erwarten ist. Ferner konnte keine Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{ISC} und k_{-ISC} beobachtet werden. Entsprechend Gleichung 2.25 können diese in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden. Das Spin-Bahn-Matrixelement V für Thioxanthon wird in der Literatur^[138] mit $15,72 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Aus den berechneten Potentialkurven von Rai-Constapel et al.^[26,138] (siehe Abb. 4.4) ergibt sich die Reorganisationsenergie zu einigen wenigen Zehntel eV. Aus der Berechnung basierend auf Gleichung 2.25 folgt, dass die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten sehr gering ist.

Weiterhin zeigen auch die aufwendigeren quantenchemischen Berechnungen der Geschwindigkeitskonstanten nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit^[26]. Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die ablaufenden Prozesse (außer ${}^3n\pi^* \rightarrow S_0$ und ${}^3n\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$) berechnet. Eine Temperaturabhängigkeit konnte sehr schwach ausgeprägt nur für k_{-ISC} festgestellt werden. Diese Abhängigkeit ist so gering, dass in dem beobachteten Temperaturbereich die Gleichgewichtskonstante als konstant betrachtet werden kann. Dieses Ergebnis bekräftigt somit die experimentelle Beobachtung, dass für die Zeitkonstante der Gleichgewichtseinstellung keine Temperaturabhängigkeit vorliegt (siehe Abb. 4.18).

Die Geschwindigkeitskonstante der inneren Konversion zwischen den beiden Tripletzuständen konnte nicht berechnet werden, da mit der verwendeten Methode die benötigten Matrixelemente bislang nicht ermittelt werden können. Allerdings ergibt sich aus den berechneten Potentialenergieflächen (siehe Abb. 4.4), dass zwischen den Tripletzuständen keine leicht erreichbare Kreuzung vorliegt. Aus der Tatsache, dass diese Kreuzung nicht vorhanden ist, kann geschlossen werden, dass die innere Konversion sehr langsam sein muss. Die erstaunliche Langlebigkeit des Gleichgewichts kann demnach auf die schlechte Erreichbarkeit dieser Kreuzung zurückgeführt werden.

Die strahlenden Geschwindigkeitskonstanten ($4,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ in TFE und $4,2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ in MeOH) stimmen mit den nach Strickler-Berg berechneten Geschwindigkeitskonstanten sehr gut überein. Weiterhin bleibt die Frage bestehen, warum diese Werte mit denen auf dem kinetischen Modell beruhenden experimentellen Werten nicht übereinstimmen (siehe Abschnitt 4.3.7). Dennoch bekräftigt die trotz aller Abweichungen im Allgemeinen sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment das aufgestellte Ratenschema in Abbildung 4.19.

4.4 Einfluss der Anregungsenergie in MeOH

Zur Untersuchung des Einflusses der Anregungsenergie auf die Photophysik des Thioxanthon wurde in einigen der untersuchten Lösungsmitteln (MeOH, DMSO, MeCN und Aceton) sowohl bei 400 nm als auch bei 370 nm angeregt. Besonders auffällig sind die Unterschiede in MeOH. In Abbildung 4.24 sind die Zeitverläufe bei 600 und 635 nm für eine Anregung bei 400 nm (schwarz) und 370 nm (rot) dargestellt. Die Daten entstammen zwei unterschiedlichen Messtagen mit verschiedenen generierten Anregungsimpulsen (Frequenzverdoppelte der Fundamentalen, bzw. des TOPAS-White-Outputs). Der Vergleich der Signalhöhen ist demzufolge aufgrund unterschiedlicher Anregungsbedingungen schwierig. Erforderlich wäre es die Messungen nacheinander unter gleichen Bedingungen durchzuführen. Dies ist mit dem verwendeten Aufbau schwer zu ermöglichen. Demzufolge wurde die Skalierung der beiden Messungen anhand der Übereinstimmung von unbeeinflussten Bereichen (früher Zeitbereich bei 600 nm, siehe Abb. 4.24 links) durchgeführt.

Der ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand von TX in MeOH hat sein Absorptionsmaximum bei ~ 600 nm. Für eine Anregungswellenlänge von 400 nm kann in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen sehr gut beobachtet werden (siehe Abb. 4.24 links), dass die Bildung dieses Zustandes mit einer Zeitkonstante >1 ns (τ_3) erfolgt. Bei einer Anregung mit 370 nm erfolgt der Signalanstieg mit zwei Zeitkonstanten, einer >10 ps und einer >1 ns. Die Offsetamplitude ist etwas größer als bei 400 nm Anregung. Bei einer Detektionswellenlänge von 635 nm (siehe Abbildung 4.24 rechts) können drei Unterschiede zwischen den Anregungswellenlängen beobachtet werden. So zeigt sich bei einer Anregung mit 370 nm ein zusätzlicher Signalanstieg mit einer Zeitkonstante <10 ps und einem daran anschließenden Zerfall. Auch in diesem Fall ist die Offsetamplitude etwas größer.

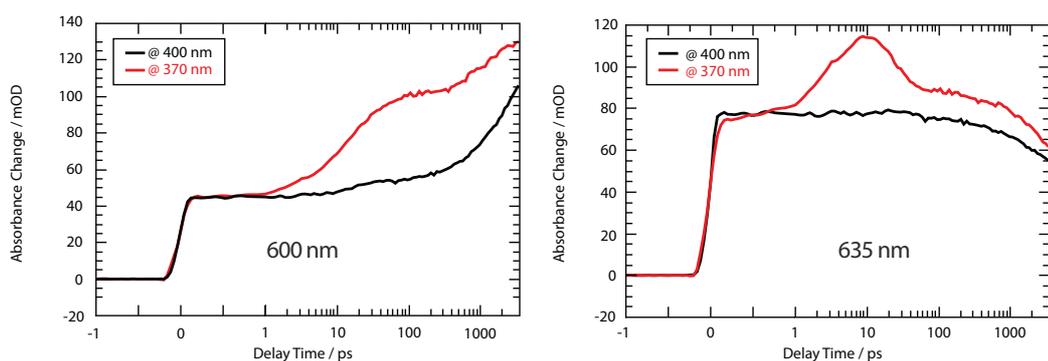


Abb. 4.24: Zeitverlauf der transienten Absorption von Thioxanthon in MeOH bei 600 (links) und 635 nm (rechts) für 400 (schwarz) und 370 nm (rot) Anregung. Die Messungen wurden auf den frühen Zeitbereich bei 600 nm skaliert.

Die zusätzliche Überschussenergie ($\sim 0,25$ eV) bei 370 nm gegenüber 400 nm Anregung sorgt dafür, dass zu frühen Messzeiten weniger Population in niedrigen Schwingungsniveaus ist

und dafür zusätzlich höhere Niveaus besetzt sind. Dadurch können strahlende Übergänge auf einer breiteren Energieskala ablaufen. Das äußert sich in verbreiterten Spektren sowohl in der Absorption, als auch in der Emission. Dieses Verhalten ist gut durch den Vergleich transienter Spektren bei den verschiedenen Anregungsenergien zu beobachten (siehe Abb. 4.25). Zu frühen Zeiten (1 ps), wenn die Relaxation der Überschussenergie noch nicht vollständig stattgefunden hat, ist deutlich, dass die transiente Absorptionsbande bei ~ 700 nm durch die Überschussenergie in langwelliger Richtung verbreitert wird.

Innerhalb des überlappenden Bereichs der stimulierten Emission und des Grundzustandsausbleichens ist zu beobachten, dass bei 370 nm Anregung, im Vergleich zu der bei 400 nm, weniger Signal im langwelligen Teil und dafür mehr im kurzwelligen vorhanden ist. Da durch die Besetzung höherer Schwingungsniveaus weniger Population in den niedrigeren Niveaus vorhanden ist, ist der langwellige Signalanteil kleiner. Das Signal im kurzwelligen Bereich reicht bis in das Grundzustandsausbleichen herein und erhöht dort die Signalstärke.

Im transienten Spektrum nach 10 ps ist bei 370 nm Anregung eine zusätzliche Bande bei ~ 635 nm deutlich ausgeprägt. Der Zeitverlauf dieser Bande (siehe Abb. 4.24 rechts) macht deutlich, dass diese mit < 10 ps entsteht und anschließend wieder zerfällt. In dem nächsten dargestellten Spektrum bei 100 ps ist die Bande verschwunden und dafür eine bei 600 nm entstanden. Diese wird mit steigender Verzögerungszeit stetig größer (vgl. Abb. 4.24 links). Auch für die Anregung bei 400 nm ist ein Anstieg dieser Bande zu beobachten, allerdings deutlich später. Ein Unterschied zwischen den Signalstärken bleibt über den gesamten Messzeitraum erhalten, allerdings ist er zu sehr späten Zeiten (3000 ps) schwächer ausgeprägt als bei 100 oder 1000 ps.

Auch in der Analyse der spektral integrierten stimulierten Emission ergibt sich ein Einfluss der Anregungsenergie. Im Vergleich zu den Daten bei 400 nm Anregung (siehe Abb. 4.16), ist der anfängliche Hub beinahe doppelt so groß (siehe Abb. 4.26). Zudem kann in der Vergrößerung des Bereichs bis 20 ps erkannt werden, dass ein Knick bei ~ 5 ps auftaucht. Zum jetzigen Zeitpunkt kann nicht klar festgestellt werden, ob dieser dem Rauschen zuzuordnen ist, oder ob zwei verschiedene exponentielle Zerfälle beobachtet werden können. Zum Teil ist der Abfall weiterhin auf die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand zurückzuführen.

Ein Vergleich der Amplitudenspektren bei den beiden Anregungsenergien bestätigt die bisherigen Beobachtungen und hilft dabei weiteres Verständnis der Vorgänge zu erhalten. Die Amplitudenspektren bei 400 nm Anregung befinden sich auf der linken Seite in Abbildung 4.27, die bei 370 nm auf der rechten Seite. Zur Vereinfachung des Vergleichs wurde die ausschließlich der dynamischen Solvatation zugeordnete Zeitkonstante τ_1 nicht mit einbezogen. Die Spektren wurden (anders als in Abb. 4.24 und 4.25) nicht skaliert. Die Notwendigkeit einer weiteren Zeitkonstante τ_x für die Messung mit 370 nm Anregung gibt einen Hinweis

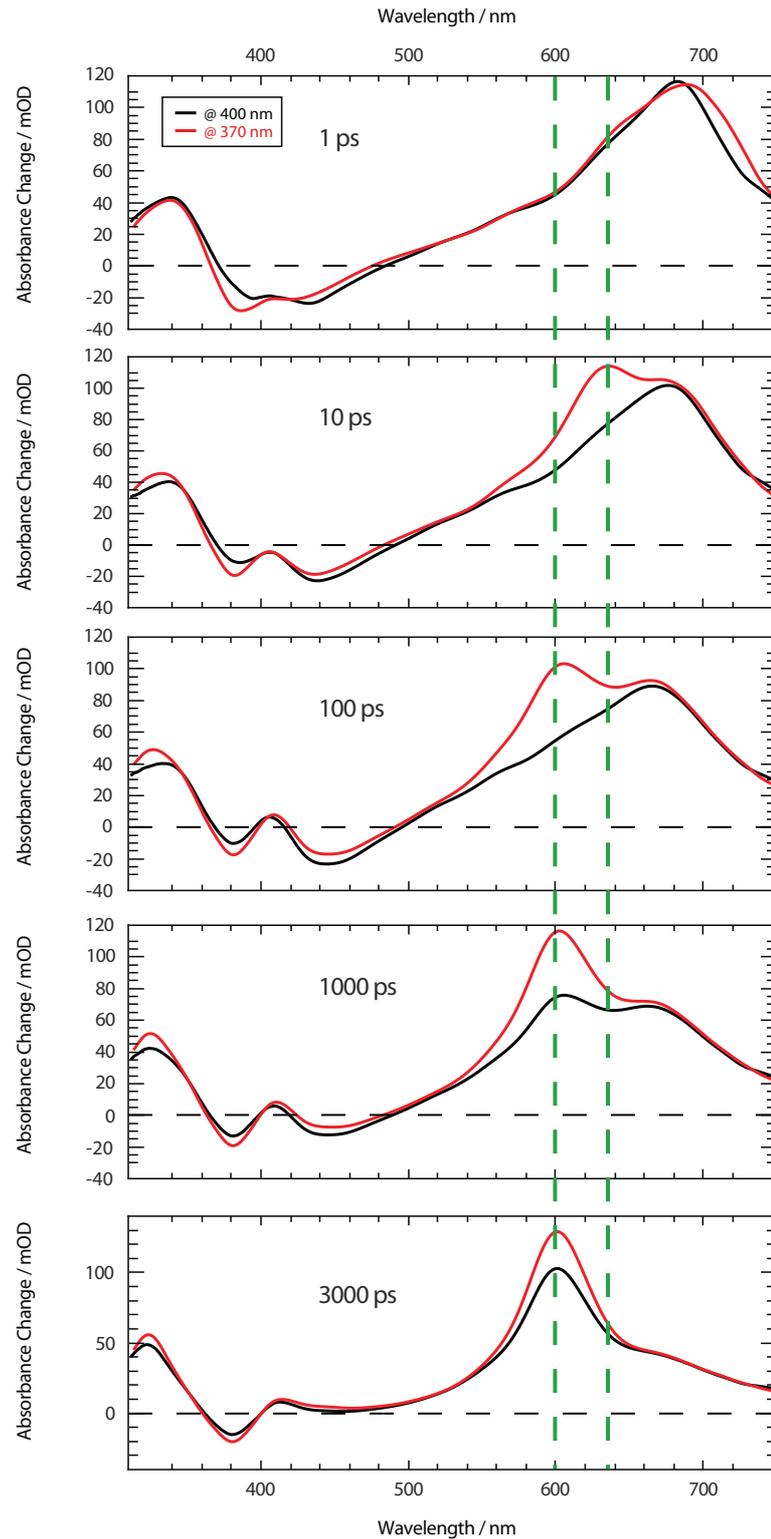


Abb. 4.25: Transiente Spektren von TX in MeOH bei 400 (schwarz) und 370 nm (rot) Anregung. Die Wellenlängen der Zeitverläufe in Abbildung 4.24 sind durch die grünen gestrichelten Linien verdeutlicht. Die Messungen wurden auf den frühen Zeitbereich bei 600 nm skaliert (siehe Abb. 4.24).

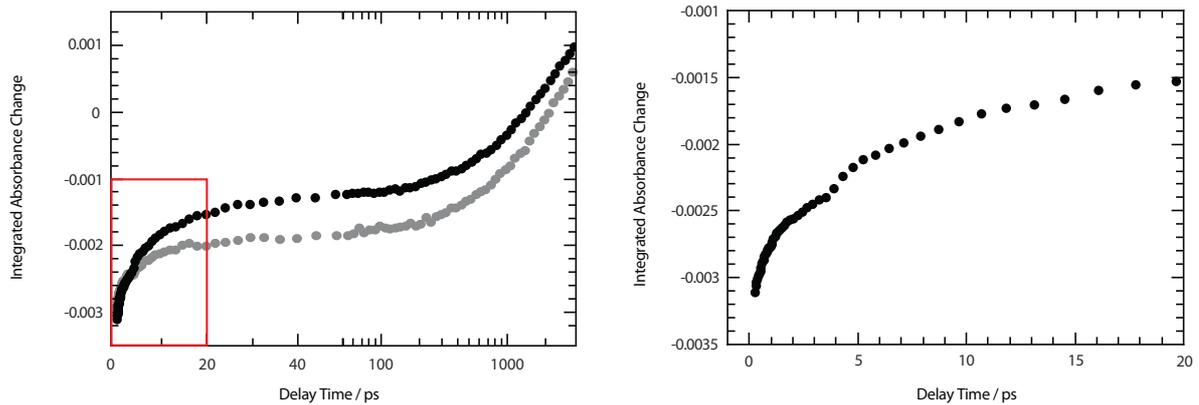


Abb. 4.26: Analyse der spektral integrierten stimulierten Emission als eine Funktion von Wellenzahl und Verzögerungszeit für Thioxanthon in MeOH bei Anregung mit 370 nm. Der linke Graph gibt das Integral der stimulierten Emission für jeden Messpunkt von Thioxanthon in MeOH wieder. In grau wurden die Werte bei 400 nm Anregung aus Abbildung 4.16 hinzugefügt. Der rechte Graph ist eine Vergrößerung des rot eingerahmten Bereichs des linken Graphen. Das Integral wurde von 371-490 nm bestimmt und der Wert für das Grundzustandsausbleichen (Integral von 366-400 nm, bei 30 ps) als Offset abgezogen.

darauf, dass ein zusätzlicher Zustand besetzt wird. Das zugehörige Amplitudenspektrum zeigt prominent die Bildung eines Zustandes mit einer Absorption bei ~ 635 nm. Der Zerfall dieses Zustandes befindet sich in dem Zeitbereich von τ_2 und wird zusammen mit der dynamischen Solvation durch das mit τ_2 assoziierte Amplitudenspektrum behandelt. Gleichzeitig mit dem Zerfall der Bande bei ~ 635 nm erscheint ein Anstieg bei ~ 600 nm. Ein weiterer Anstieg ist in dem Amplitudenspektrum (τ_3), das der inneren Konversion zwischen den Triplettzuständen zugeordnet wurde, für beide Anregungswellenlängen vorhanden.

Der Vergleich (siehe Abb. 4.24, 4.25 und 4.27) zwischen den Messungen bei 370 und 400 nm Anregung zeigt offensichtlich, dass der $^3\pi\pi^*$ -Zustand durch die höher-energetische Anregung stärker bevölkert wird. Werden die Spektren (entsprechend Abb. 4.24 und 4.25) skaliert, lässt sich das Verhältnis der Triplettquantenausbeuten direkt über das Verhältnis der Offsetamplituden bestimmen. Es ergibt sich, dass die Triplettquantenausbeute bei 370 nm Anregung um $\sim 17\%$ größer ist. In absoluten Zahlen steigt die Triplettquantenausbeute von $\sim 0,6$ auf $\sim 0,7$. Der $^3\pi\pi^*$ -Zustand bei 370 nm wird sowohl mit τ_2 , als auch τ_3 gebildet. Ein Vergleich der Amplituden (-64 und -53 mOD) zeigt, dass der Prozess mit τ_2 für $\sim 55\%$ der Triplettquantenausbeute verantwortlich ist.

Da ein Teil der Population mit τ_2 in den tiefsten Triplettzustand übergeht, wird dieser Anteil dem Gleichgewicht zwischen $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand entnommen. Weniger Population im Gleichgewicht bedeutet, dass das Signal der stimulierten Emission kleiner ist, als es bei 400 nm Anregung der Fall ist (siehe Abb. 4.26). Dadurch ist die stimulierte Emission auch

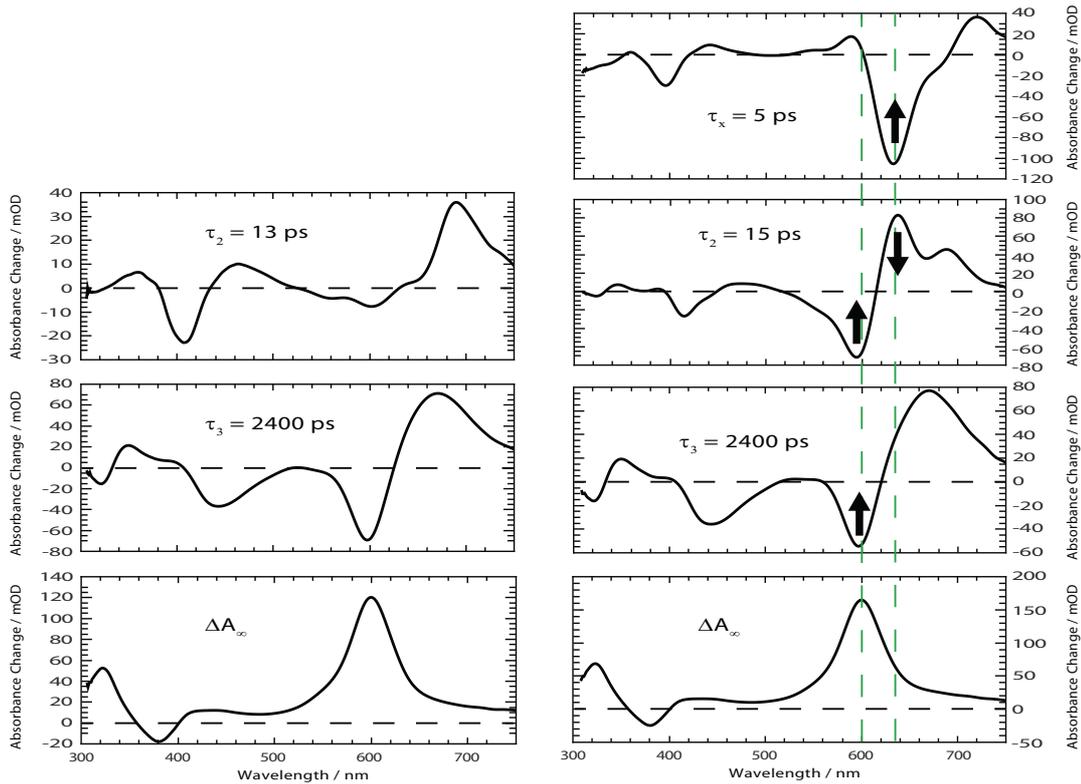


Abb. 4.27: Amplitudenspektren von Thioxanthon in MeOH bei 400 (links) und 370 nm (rechts) Anregung. Die entsprechenden Zerfallszeiten sind den Spektren hinzugefügt. Die Wellenlängen der Zeitverläufe aus Abbildung 4.24 sind durch die grünen gestrichelten Linien verdeutlicht. Die Pfeile geben an, ob es sich um die Bildung (Pfeil nach oben) oder Zerfall (Pfeil nach unten) eines Zustandes handelt.

bei späteren Zeiten durch die eingebrachte Überschussenergie reduziert (siehe Abb. 4.25). Bestätigt wird dieser Effekt dadurch, dass aus anregungsenergieabhängigen Messungen der Fluoreszenzquantenausbeute^[9] bekannt ist, dass diese mit steigender Anregungsenergie sinkt. Geringere Fluoreszenzquantenausbeute bedeutet, dass weniger Moleküle strahlend in den Grundzustand übergegangen sind. Somit verbleiben mehr Moleküle in angeregten Zuständen und das Signal des Grundzustandsausbleichens ist leicht erhöht. Ein weiteres Resultat daraus ist, dass schlussendlich (siehe Abb. 4.25, 3000 ps) die Signalhöhe des $^3\pi\pi^*$ -Zustandes etwas größer als bei 400 nm Anregung ist.

Der Grund für die höhere Triplettquantenausbeute wird im Folgenden diskutiert. Die Entstehung einer, im Spektrum bei 400 nm Anregung nicht vorhandenen, Bande bei ~ 635 nm deutet darauf hin, dass bei der Anregung mit Überschussenergie ein zusätzlicher Zustand zugänglich wird. Auf Grundlage der theoretischen Berechnungen von Rai-Constapel et al.^[26,138] befindet sich ausschließlich der $^1n\pi^*$ -Zustand in einer energetisch erreichbaren Lage (siehe Abb. 4.4). Hierbei handelt es sich allerdings um einen dunklen Zustand niedri-

ger Oszillatorstärke. Das bedeutet, dass auch wenn die Anregungsenergie zur Population ausreichend ($370 \text{ nm} \hat{=} 3,35 \text{ eV}$, $400 \text{ nm} \hat{=} 3,1 \text{ eV}$, ${}^1n\pi^* \hat{=} 3,3 \text{ eV}$, ${}^1\pi\pi^* \hat{=} 3,19 \text{ eV}$ ^[26]) ist, der Zustand nicht direkt besetzt werden kann. Deswegen befindet sich das Molekül nach der Anregung mit 370 nm in einem höheren angeregten Schwingungsniveau des ${}^1\pi\pi^*$ -Zustandes. Es wird angenommen, dass der ${}^1n\pi^*$ -Zustand von diesen höheren Schwingungsniveaus aus über innere Konversion besetzbar ist (siehe Abb. 4.28 und 4.29, roter Pfeil). Somit konkurriert je nach energetischer Lage des besetzten Schwingungsniveaus der Übergang zwischen den Singulettzuständen mit der Interkombination in den ${}^3n\pi^*$ -Zustand (siehe Abb. 4.28 und 4.29, blauer Pfeil) und der Schwingungsrelaxation. Dieser konkurrierende Zerfall wird in der globalen Anpassung mit der Zeitkonstante $\tau_x=5 \text{ ps}$ beschrieben (siehe Abb. 4.27).

Vom ${}^1n\pi^*$ -Zustand aus ist der Übergang in den ${}^3n\pi^*$ -Zustand El-Sayed verboten (siehe Abschnitt 2.2.2), der Übergang in den ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand hingegen aber erlaubt. Dadurch kann der ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand schnell bevölkert werden, was sich durch den frühen Anstieg des Signals bei 600 nm ausdrückt (siehe Abb. 4.24, links). Zu klären bleibt, warum der ${}^1n\pi^*$ -Zustand über diesen Weg entvölkert wird und nicht zurück in den ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand übergeht. Eventuell ist dieser Übergang im relaxierten ${}^1n\pi^*$ -Zustand weniger gut zugänglich, so dass die El-Sayed erlaubte Interkombination in den ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand dominiert. Bildung und Zerfall des ${}^1n\pi^*$ -Zustandes kann über die Bande bei 635 nm verfolgt werden (siehe Abb. 4.24, rechts).

Die gemessene Zeitkonstante von 15 ps beschreibt wahrscheinlich drei im gleichen Zeitbereich stattfindende Prozesse, den ${}^1n\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$ -Übergang, die innere Konversion ${}^1n\pi^* \rightarrow {}^1\pi\pi^*$ und die dynamische Solvation. Da Ausbeuten der Prozesse nicht bekannt sind, ist derzeit nur klar, dass die Geschwindigkeitskonstante für den ${}^1n\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$ -Übergang $\lesssim 6,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ sein muss. Dieser Wert ist deutlich größer als ein von Rai-Constapel et al.^[138] berechneter Wert. Dieser liegt bei rund 10^8 s^{-1} für $T=0 \text{ K}$. Neuere Berechnungen bei Raumtemperatur (persönliche Mitteilung von Vidisha Rai-Constapel) geben die Geschwindigkeitskonstante mit $8,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ für Raumtemperatur an. Damit ist die berechnete Geschwindigkeitskonstante um ~ 2 Größenordnungen zu klein. Auch wenn nur ein Teil der ${}^1n\pi^*$ -Population diesen Übergang vollzieht ist kann dieser große Unterschied nach dem momentanen Stand der Auswertung nicht erklärt werden.

Eine andere Möglichkeit die Daten zu interpretieren ist, dass bei 370 nm Anregung auch nach der Interkombination (${}^1\pi\pi^* \rightarrow {}^3n\pi^*$) eine höhere Temperatur vorliegt. In Abschnitt 4.3.7 wurde gezeigt, dass bei höherer Temperatur die Kreuzung zwischen ${}^3n\pi^*$ - und ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand besser zu erreichen ist und die innere Konversion mit einer kürzeren Zeitkonstante stattfinden kann. Die Banden eines zusätzlichen Übergangs sind demnach dem jetzt in größerem Maße besetzten ${}^3n\pi^*$ -Zustand zuzuschreiben. Mit der $\sim 15 \text{ ps}$ Zeitkonstante ist zu einem Teil die Population in den ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand zurückgegangen und zum anderen Teil

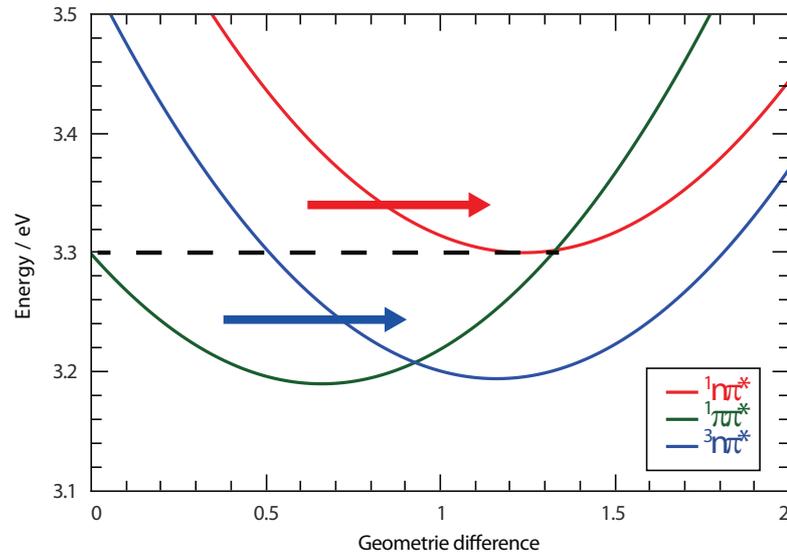


Abb. 4.28: Schematische Darstellung des Einflusses der Anregungsenergie auf die möglichen Übergänge nach Anregung. Die Form und Lage der Potentialkurven ist der Publikation von Rai-Constapel et al.^[26] nachempfunden. Die Kurven befindet sich auf einem linear interpoliertem Pfad zwischen den Geometrien der energetischen Minima der einzelnen Zustände (vgl. Abb. 4.4). Die Pfeile deuten Übergänge vom $1\pi\pi^*$ -Zustand in den gleichfarbigen Zustand an. Die gestrichelte Linie dient zur Verdeutlichung des adiabatischen Minimums des $1n\pi^*$ -Zustandes.

verschiebt sich das Gleichgewicht aufgrund der Relaxation zurück zum Singulett, so dass die Bande des $3n\pi^*$ -Zustandes wieder verschwindet. Gegen diese Theorie spricht, dass der Übergang zwischen $3n\pi^*$ - und $3\pi\pi^*$ -Zustand nur dann in dem benötigten Zeitbereich liegen kann, wenn die Temperatur sehr hoch ist (siehe Abschnitt 4.3.7). Die Überschussenergie von $\sim 0,25$ eV wird auf die 69 Moden des 23-atomigen Thioxanthons verteilt, so dass die so hervorgerufene Erwärmung, unter der Annahme einer Gleichverteilung der Energie auf die Moden, wahrscheinlich nicht ausreichend ist um diesen Prozess derart zu beschleunigen.

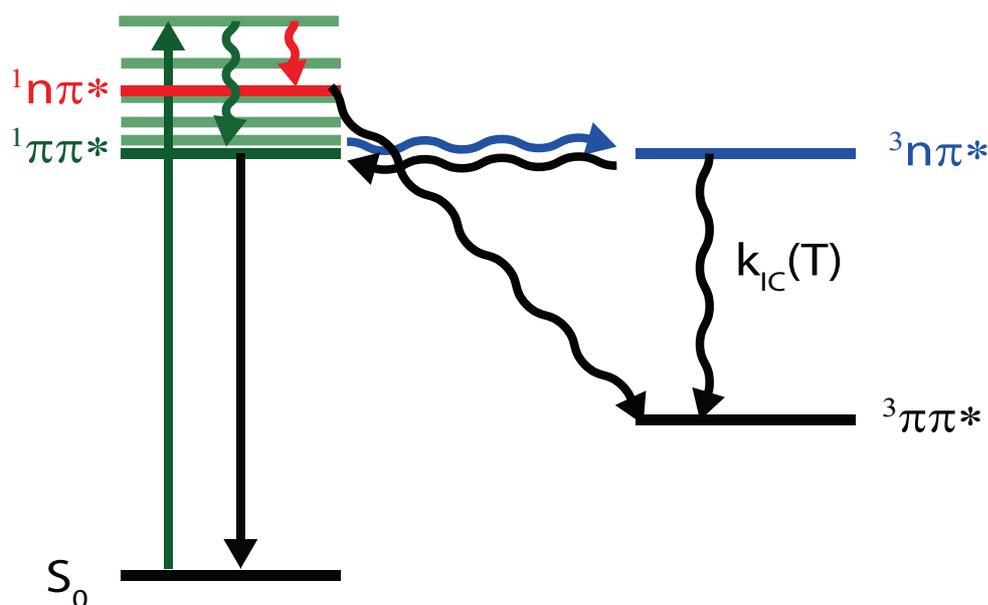


Abb. 4.29: Kinetisches Schema der Vorgänge nach Anregung von Thioxanthon in protischen Lösungsmitteln mit Überschussenergie in den tiefsten Singulett-Zustand. Die hellgrünen horizontalen Striche symbolisieren angeregte Schwingungsniveaus.

4.5 Zeitaufgelöste Messungen in aprotisch polaren Lösungsmitteln

4.5.1 Messungen von Thioxanthon in Dimethylsulfoxid, Acetonitril und Aceton

Die nahezu isoenergetische Lage in TFE und MeOH ermöglicht eine effiziente Gleichgewichtseinstellung zwischen dem $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand. In aprotischen Lösungsmitteln ist der $^3n\pi^*$ -Zustand energetisch abgesenkt (siehe Abb. 4.4), so dass die Möglichkeit der Rückreaktion in den $^1\pi\pi^*$ -Zustand in Frage gestellt wird. Aus diesem Grund wurden Messungen in DMSO, MeCN und Aceton als Vertreter der aprotisch polaren Lösungsmittel durchgeführt. Für Thioxanthon in DMSO konnte die Messung bei 400 nm Anregung, aufgrund des molaren Absorptionskoeffizienten $\varepsilon_{400} = 1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und der somit erreichbaren optischen Dichte ($3,92 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, OD=0,22), mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis durchgeführt werden. Der molare Absorptionskoeffizient von Thioxanthon in MeCN und Aceton ist bei 400 nm mit $\sim 450 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sehr gering. Eine transiente Absorptionmessung mit dieser Anregungswellenlänge weist demnach aufgrund der geringen optischen Dichte geringe Signalstärken auf. Insbesondere im Bereich des Grundzustandsausbleichens überwiegt der Rauschanteil das Signal, weshalb auf eine Darstellung dieser Messungen verzichtet wird. Stattdessen wurde unter Verwendung des TOPAS-White

(siehe Abschnitt 3.1.1) mit einer Wellenlänge von 370 nm angeregt. Die optischen Dichten bei dieser Anregungswellenlänge betragen 0,59 in MeCN ($2,17 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) und 0,57 in Aceton ($2,11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$). Die transienten Absorptionsmessungen in den aprotisch polaren Lösungsmitteln DMSO (oben), MeCN (mittig) und Aceton (unten) sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Die Messungen weisen sowohl zueinander, als auch zu den Messungen in protischen Lösungsmitteln (siehe Abb. 4.8) qualitative Ähnlichkeit auf. Der dominante Unterschied ist das zeitliche Verhalten. Dem Verhalten der Fluoreszenzquantenausbeute folgend (siehe Abb. 4.6) ist die Fluoreszenzlebensdauer umso kürzer, desto geringer die Protizität des Lösungsmittels ist.

Diese Beobachtung wird in den Amplitudenspektren in Abbildung 4.31 bestätigt. Das Offsetspektrum ist in seiner spektralen Form in allen aprotisch und auch protisch polaren Lösungsmitteln (siehe Abb. 4.9) qualitativ gleich. Die große Übereinstimmung zeigt, dass die Signatur des $^3\pi\pi^*$ -Zustandes vorliegt. Auch das Spektrum mit der jeweils längsten Zerfallszeit (mittig) ist in DMSO (links), MeCN (mittig) und Aceton (rechts) qualitativ gleich. Wiederum sind im Vergleich zu den Spektren der protischen Lösungsmittel (siehe Abb. 4.9) die gleichen dominanten Merkmale zu erkennen. Aufgrund dessen wird der bisher eingeführten Notation folgend dieses Amplitudenspektrum mit τ_3 bezeichnet. Die negativen Banden im Bereich >400 nm und >600 nm, sowie die positive Bande ~ 700 nm sind für alle Lösungsmittel sichtbar.

Große Unterschiede zwischen den Lösungsmitteln sind in den Amplitudenspektren mit der kleineren Zeitkonstante τ_2 (siehe Abb. 4.31, oben) zu beobachten. Während das Spektrum in DMSO denen in protischen Lösungsmitteln noch recht ähnlich ist, weisen die Spektren in MeCN und Aceton zwei weitere negative Banden >600 nm auf. Diese zusätzlichen negativen Banden treten weder in den protischen Lösungsmitteln, noch in DMSO auf. Abgesehen von der energetischen Lage der Zustände in den verschiedenen Lösungsmitteln unterscheiden sich die Messungen in einem entscheidenden Punkt. Die Messungen in MeCN und Aceton wurden im Gegensatz zu allen anderen nicht bei 400 nm, sondern bei 370 nm Anregungswellenlänge durchgeführt. Wird in DMSO bei 370 nm angeregt, zeigt sich auch hier diese negative Bande. Ein möglicher Erklärungsansatz dafür wird in Abschnitt 4.6 erörtert. Eine weitere kürzere Zeitkonstante τ_1 war für die Anpassung der Daten anders als in den protischen Lösungsmitteln nicht notwendig. Der Fokus der weiteren Messungen liegt aufgrund des Vorwissens aus quantenchemischen Berechnungen^[138] auf Thioxanthon in MeCN.

Damit über die Erkenntnisse aus der transienten Absorption weiterführende Informationen – insbesondere im Hinblick auf die Gleichgewichtseinstellung – gewonnen werden können, wurde zeitaufgelöst die Fluoreszenz mit dem Kerr-Schalter gemessen. Anders als die Schmierbildkamera (siehe Abschnitt 3.1.2), hat der Kerr-Schalter eine sehr gute Zeitauflö-

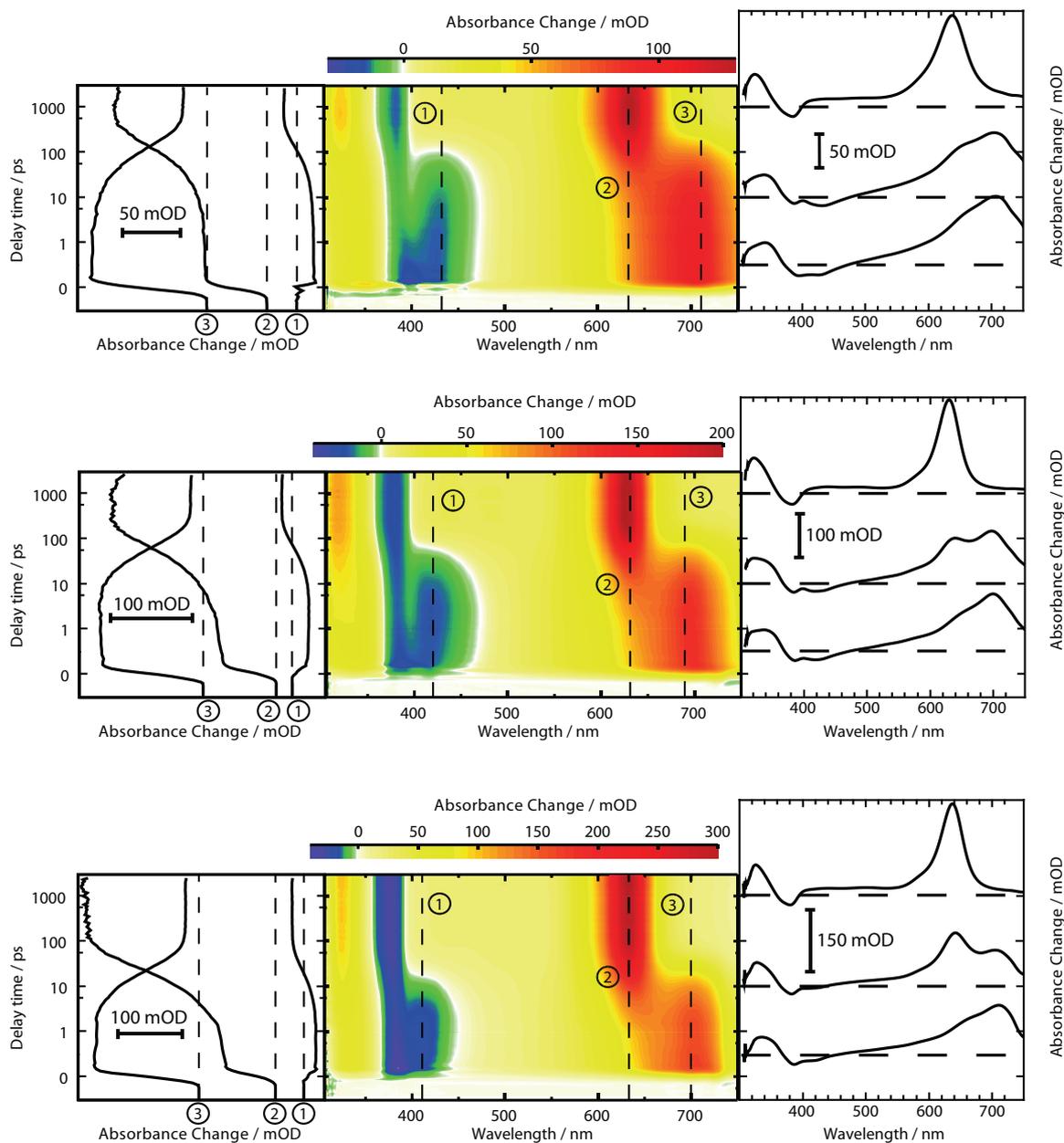


Abb. 4.30: Transiente Absorptionsspektren von Thioxanthon in DMSO (oben), MeCN (mittig) und Aceton (unten) bei Raumtemperatur von 21°C. Die Anregungswellenlänge lag bei 400 nm für DMSO und 370 nm für MeCN und Aceton. Die Art der Darstellung entspricht der in Abbildung 4.8. Die transienten Spektren bei 0,5, 10 und 1000 ps sind rechts und die Zeitverläufe bei den nummerierten Wellenlängen links dargestellt. Es wurde je ein Zeitverlauf im Bereich der stimulierten Emission ①, der Absorption des $^3\pi\pi^*$ -Zustandes ② und des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes ③ ausgewählt.

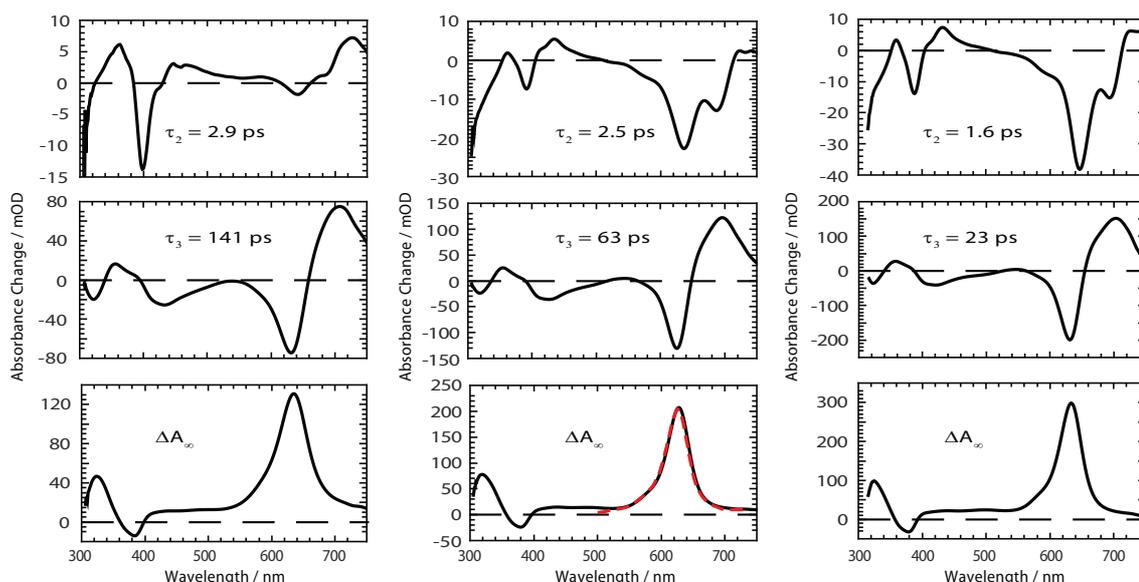


Abb. 4.31: Amplitudenspektren von Thioxanthon in DMSO (links), MeCN (mittig) und Aceton (rechts). Die Anpassung beruht auf den transienten Absorptionsspektren in Abbildung 4.30. Die entsprechenden Zerfallszeiten sind bei den Spektren angegeben. Ein transientes Absorptionsspektrum für TX in MeCN bei 450 ps aus der Literatur^[151] wurden mittels des Programms g3data^[162] digitalisiert und dem Offsetspektrum als rot gestrichelte Linie hinzugefügt.

sung (siehe Abschnitt 3.1.3) und es kann nicht nur der Zerfall des Gleichgewichts, sondern auch dessen Bildung beobachtet werden. Die zeitaufgelöste Messung ist in Abbildung 4.32 aufgetragen. Eine deutliche Verschiebung mit der dynamischen Solvataion ist nicht zu beobachten. Dies hat zwei Gründe. Zum einen ist der Lösungsmittelbeitrag des Stokes-Shift klein (vgl. Tab. 4.2 und Abschnitt 4.3.5) und zum anderen sind die Zeitkonstanten der Lösungsmittelsolvataion sehr niedrig^[84] und können demnach schlecht beobachtet werden. Der größte Teil der Fluoreszenz zerfällt mit einer Zerfallszeit >10 ps, was das Verhalten der stimulierten Emission in der transienten Absorption reproduziert (vgl. Abb. 4.30).

Die globale Anpassung der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung (siehe Abb. 4.33) liefert zwei Zerfallszeiten, eine mit 2,8 (τ_2) und eine mit 64 ps (τ_3). Beide Zerfallszeiten passen sehr gut zu denen der transienten Absorption (2,5 und 63 ps, siehe Abb. 4.31). In beiden Fällen ist eine Abnahme der Fluoreszenz zu beobachten. Die Amplitude des späteren Zerfalls ist dabei fast vier mal so hoch wie die des früheren (Integration entsprechend Gleichung 4.5 ergibt einen Anteil für τ_2 von $\sim 24\%$ des Gesamtsignals). In beiden Spektren ist kein negativer Beitrag zu erkennen, was der dynamischen Solvataion als dominanten Bestandteil der Zeitkonstante τ_2 – anders als in den protisch polaren Lösungsmitteln (siehe Abschnitt 4.3.3) – widerspricht.

Aufgrund dessen wurde auch für Thioxanthon in MeCN eine Auswertung durch Integration

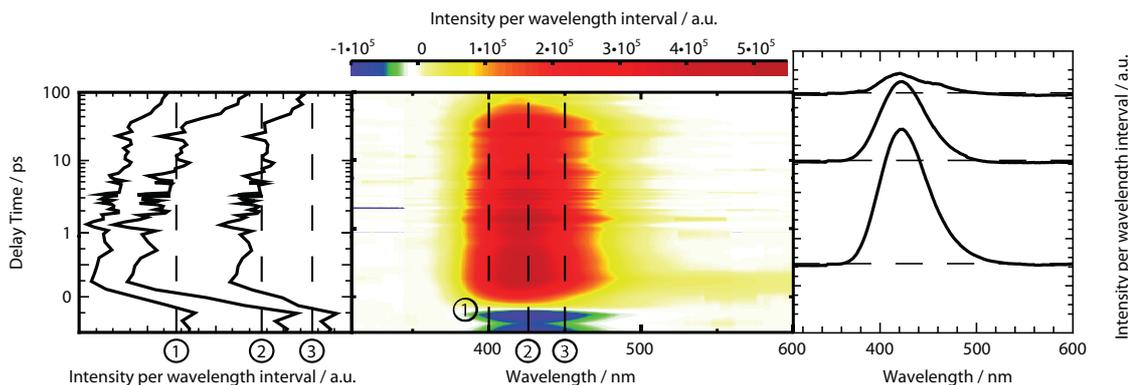


Abb. 4.32: Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren von Thioxanthon in MeCN bei Raumtemperatur (21°C). Die Messung wurde von Ramona Mundt mit dem Kerr-Schalter-Aufbau aufgenommen, wobei die Anregungswellenlänge 370 nm betrug. Es wurde eine Zeitnullpunkt Korrektur, eine spektrale Korrektur und eine Korrektur der Schalt-Effizienz durchgeführt. Die Art der Darstellung entspricht der in Abbildung 4.8. Die transienten Spektren bei 0,5, 10 und 100 ps sind rechts und die Zeitverläufe bei den nummerierten Wellenlängen (400, 425 und 450 nm) links dargestellt.

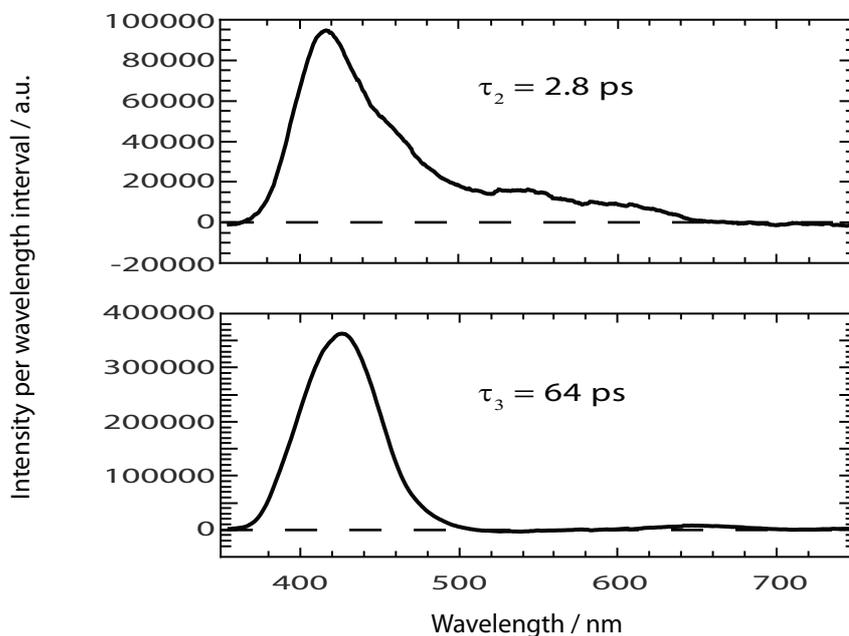


Abb. 4.33: Amplitudenspektren von Thioxanthon in MeCN. Die Anpassung beruht auf den Messungen des Kerr-Schalters in Abbildung 4.32. Die entsprechenden Zerfallzeiten sind den Spektren hinzugefügt. Ein Offsetspektrum ist nicht beigefügt, da die Fluoreszenz in diesem Zeitbereich vollständig auf Null zurückgeht.

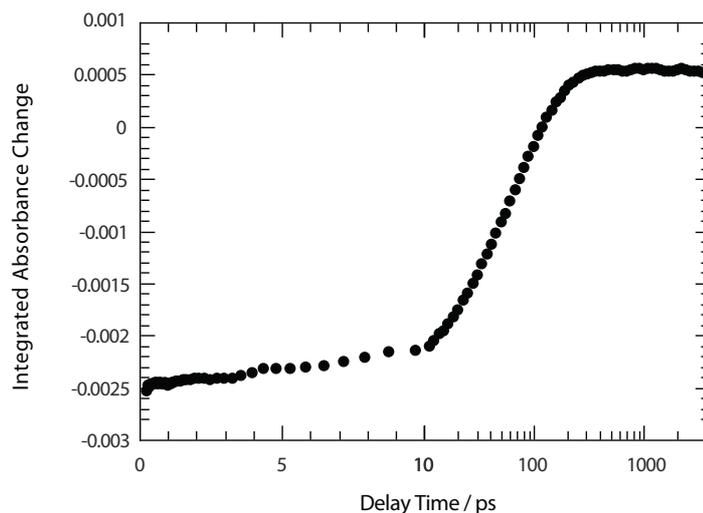


Abb. 4.34: Integral der stimulierten Emission als eine Funktion von Wellenzahl und Verzögerungszeit für Thioxanthon in MeCN bei Anregung mit 370 nm. Die Integralgrenzen wurden im Bereich der stimulierten Emission von Nulldurchgang zu Nulldurchgang (366-470 nm) gesetzt.

der stimulierten Emission entsprechend Abschnitt 3.2.2 und Abbildung 4.16 durchgeführt (siehe Abb. 4.34). Hier ist eine Abnahme des Signals innerhalb der ersten 10 ps um $\sim 16\%$ zu beobachten. Dieser Wert entspricht in etwa dem Verhältnis der beiden Amplitudenspektren in der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung.

Angulo et al.^[151] haben für TX in MeCN bereits Femtosekunden transiente Absorptionsmessungen bei 400 nm Anregung durchgeführt (siehe Abschnitt 4.1). Basierend auf quantenchemischen Berechnungen für TX im Vakuum haben sie ein kinetisches Modell entwickelt und die experimentellen Daten entsprechend interpretiert. Es wurden zwei Zeitkonstanten ermittelt. Die längere passt mit ~ 83 ps gut zu der im Zuge dieser Arbeit gemessenen Zeitkonstante $\tau_3 = 63$ ps. Weiterhin wurde eine Zeitkonstante < 1 ps ermittelt, die in derselben Größenordnung wie die Zeitkonstante τ_2 dieser Arbeit liegt.

Innerhalb ihres kinetischen Schemas haben sie für die Geschwindigkeitskonstante der Interkombination k_{ISC} vom $^1\pi\pi^*$ - in den $^3n\pi^*$ -Zustand ein Wert von $8 \cdot 10^9$ s $^{-1}$ erhalten. Eine Rückreaktion ist in ihrem Schema nicht vorgesehen, da die Anpassung dadurch nicht verbessert werden konnte. Befindet sich das Molekül im $^3n\pi^*$ -Zustand, soll die innere Konversion $k_{IC,TT}$ zwischen dem $^3n\pi^*$ - und $^3\pi\pi^*$ -Zustand sehr schnell ($> 1 \cdot 10^{12}$ s $^{-1}$) sein. Weiterhin stellten Angulo et al. fest, dass die Summe aus Tripletquantenausbeute (0,66) und Fluoreszenzquantenausbeute (0,0042) nicht Eins ergibt und ein weiterer Deaktivierungskanal nötig ist. Dieser wurde basierend auf ihren Berechnungen der inneren Konversion vom $^1\pi\pi^*$ - in den $^1n\pi^*$ -Zustand zugeschrieben. Von dort soll ein Übergang mittels einer konischen Durchschneidung in den Grundzustand statt finden. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{IC,SS}$

dieser inneren Konversion wurde, da sie konkurrierend zur Interkombination stattfindet, über das Verhältnis der Quantenausbeuten bestimmt. Somit wurde für $k_{IC,SS}$ ein Wert ($4,1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$) halb so groß wie für die Interkombination erhalten.

An der Interpretation ist verwunderlich, dass die innere Konversion zwischen den Tripletzuständen $k_{IC,TT}$ sehr schnell sein soll, obwohl sowohl in ihren eigenen Rechnungen, als auch denen von Rai-Constapel et al.^[138] (siehe Abb. 4.4) keine Kreuzung zwischen den beiden Zuständen vorhanden ist.

Die hier vorliegenden Daten zeigen deutlich, dass auch in aprotisch polaren Lösungsmitteln innerhalb der Messzeit der $^3\pi\pi^*$ -Zustand der final bevölkerte Zustand ist (siehe Abb. 4.31). Dieser wird wie auch in den protischen Lösungsmitteln mit τ_3 gebildet (vgl. Abb. 4.31 und 4.9). Gleichzeitig zerfällt die Fluoreszenz wie aus beiden zeitaufgelösten Messungen (transiente Absorption und Fluoreszenz) ersichtlich wird (siehe Abb. 4.31 und 4.33). Energetisch liegt der $^3n\pi^*$ -Zustand unterhalb des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes (siehe Abb. 4.4), weshalb der Übergang zum tiefsten Triplet über den $^3n\pi^*$ -Zustand erfolgen sollte.

Die frühere Zeitkonstante τ_2 ist schwieriger zu deuten. Die Amplitudenspektren der transienten Absorption zeigen eine Verschiebung der stimulierten Emission mit den charakteristischen positiven und negativen Beiträgen um $\sim 400 \text{ nm}$, welche in allen Spektren mit ungefähr gleichbleibender Amplitude zu beobachten ist (siehe Abb. 4.31). Die zeitaufgelöste Fluoreszenz hingegen gibt keinen Hinweis auf eine Verschiebung der Fluoreszenz (siehe Abb. 4.33). Da dieses Signal unbeeinflusst von Absorptionsbanden vorliegt, ist es wahrscheinlich, dass mit τ_2 nicht (vorwiegend) dynamische Solvation, sondern ein Übergang statt findet. Sollte ein Gleichgewicht mit dem $^3n\pi^*$ -Zustand ausgebildet werden, so würde dieses aufgrund der energetischen Lage der Zustände auf der Seite des Tripletzustandes liegen und zu einer starken Abnahme des Fluoreszenzsignals führen. Die Änderung mit τ_2 beträgt allerdings nur $\sim 24\%$ der Gesamtabnahme. Liegt der $^3n\pi^*$ -Zustand tatsächlich $\sim 0,16 \text{ eV}$ unterhalb des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes (siehe Abb. 4.4), kann der Übergang mit den vorliegenden Fluoreszenzdaten nicht erklärt werden. Eine andere Möglichkeit ist, dass nicht der Übergang in den $^3n\pi^*$ -Zustand statt findet, sondern sich ein Gleichgewicht zwischen dem $^1\pi\pi^*$ -Zustand und dem isoenergetischen $^1n\pi^*$ -Zustand ausbildet. Die Ausbildung dieses Gleichgewichts könnte die relativ geringe Abnahme erklären. Der $^3\pi\pi^*$ -Zustand könnte dann vom $^1n\pi^*$ -Zustand über die El-Sayed erlaubte Interkombination erfolgen (siehe Abschnitt 4.4). Die Geschwindigkeitskonstante für diesen Übergang wurde von Rai-Constapel et al.^[138] mit $\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ bei 0 K berechnet, so dass, sollte dieser Übergang statt finden, wie in MeOH (siehe Abschnitt 4.4) eine erhebliche Diskrepanz zwischen dem beobachteten und berechneten Wert vorliegt. Auf welchem Weg der $^3\pi\pi^*$ -Zustand tatsächlich bevölkert wird bleibt zu klären.

4.6 Einfluss der Anregungsenergie in aprotischen Lösungsmitteln

Auf die Anregungswellenlängenabhängigkeit in aprotisch polaren Lösungsmitteln wurde bereits in Abschnitt 4.5.1 eingegangen. So zeigte es sich in Abbildung 4.31, dass das zu τ_2 gehörige Amplitudenspektrum in MeCN bei 370 nm Anregung zu dem in DMSO bei 400 nm Anregung erhebliche Unterschiede aufweist. Zur genaueren Untersuchung dieser Unterschiede wurden die zugehörigen Amplitudenspektren erneut in Abbildung 4.35 dargestellt und die Amplitudenspektren einer Messung in DMSO bei 370 nm Anregung (mittig) hinzugefügt. Das qualitative Verhalten in den beiden Lösungsmitteln ist bei gleicher Anregungswellenlänge gleich. Im Amplitudenspektrum mit der Zeitkonstante τ_2 erscheint, wenn bei 370 nm angeregt wurde, in allen gemessenen aprotischen Lösungsmitteln eine ausgeprägte Signatur um 690 nm (siehe Pfeile in Abb. 4.35). Eine Anregung bei 400 nm lässt diese Signatur verschwinden. Die aufgenommenen Spektren von Thioxanthon in MeCN und Aceton bei 400 nm Anregung zeigen das selbe Verhalten, werden hier aber aufgrund des geringen Absorptionskoeffizienten und des damit verbundenen schlechten Signal zu Rausch Verhältnisses nicht gezeigt. Wie für MeOH (siehe Abb. 4.27) stimmt auch in diesem Fall die stark negative Bande bei ~ 620 nm mit der spektralen Lage des $^3\pi\pi^*$ -Zustandes überein. Mit τ_2 findet somit gleichzeitig die Bildung eines Zustandes mit einer Absorptionsbande bei ~ 690 nm und eines weiteren mit einer Absorptionsbande bei ~ 620 nm die mit der des $^3\pi\pi^*$ -Zustandes übereinstimmt, statt. Das Amplitudenspektrum impliziert somit, dass die Überschussenergie dafür sorgt, dass direkt aus dem $^1\pi\pi^*$ -Zustand der $^3\pi\pi^*$ -Zustand, sowie ein weiterer Zustand besetzt wird, der bislang nicht oder nicht in dem Maße besetzbar war. Unter Berücksichtigung der energetischen Nähe der Singulettzustände (siehe Abb. 4.4) kann es sich dabei um den $^1n\pi^*$ -Zustand handeln. Dass der $^3\pi\pi^*$ -Zustand gleichzeitig besetzt wird ist auf Basis der bisherigen Ergebnisse nicht zu klären. Eventuell wird mit τ_2 die Besetzung des $^1n\pi^*$ -Zustandes mit anschließender schneller Interkombination in den $^3\pi\pi^*$ -Zustand beschrieben. Auch die Besetzung des $^3n\pi^*$ -Zustandes anstelle des $^1n\pi^*$ -Zustandes mit anschließender aufgrund der Besetzung höherer Schwingungsniveaus schneller innerer Konversion in den $^3\pi\pi^*$ -Zustand (siehe Abschnitt 4.4) ist möglich.

Findet der Übergang in den $^1n\pi^*$ - oder $^3n\pi^*$ -Zustand tatsächlich statt, muss sich dies in der Fluoreszenz widerspiegeln. Das Verhalten der zeitaufgelösten Fluoreszenz in MeCN bleibt allerdings weiterhin unverstanden. In der zeitaufgelösten Fluoreszenz, wie in der transienten Absorption zerfällt bei der Anregung mit 370 nm ein Teil der Fluoreszenz mit $\sim 2,8$ ps. Es konnte allerdings bisher nicht gezeigt werden, ob diese Zeit dem Übergang in den $^1n\pi^*$ - oder $^3n\pi^*$ -Zustand zuzuordnen ist. Aus Unterschieden in den Amplitudenspektren (siehe Abb. 4.35) geht jedoch klar hervor, dass die Anregungsenergie einen Einfluss auf das

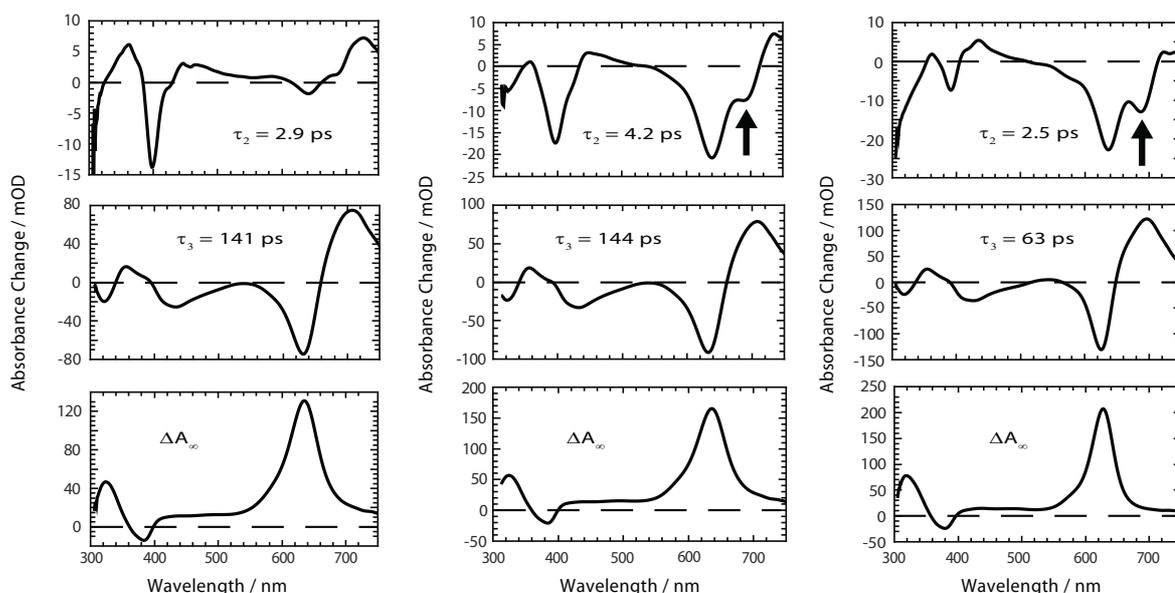


Abb. 4.35: Amplitudenspektren von Thioxanthon in DMSO bei 400 (links) und 370 nm (mittig) Anregung, sowie MeCN bei 370 nm Anregung (rechts). Die entsprechenden Zerfallszeiten sind den Spektren hinzugefügt.

photophysikalische Verhalten hat. Welcher das genau ist, muss durch weitere Experimente geklärt werden. Besonders hilfreich wäre eine zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung von TX in MeCN mit einer Anregungswellenlänge in der langwelligen Flanke der Absorptionsbande (~ 400 nm).

4.7 Zeitaufgelöste Messungen in unpolaren Lösungsmitteln

4.7.1 Messungen von Thioxanthon in Cyclohexan

Für Thioxanthon in polaren aprotischen Lösungsmitteln konnte trotz der starken Ähnlichkeit zu den Signalen in den protischen Lösungsmitteln nicht gezeigt werden, ob eine Rückreaktion aus dem Triplett- in den Singulettzustand möglich ist. Mit sinkender Polarität des Lösungsmittels steigt der energetische Abstand zwischen dem $^1\pi\pi^*$ - und dem tiefer liegenden $^3n\pi^*$ -Zustand (siehe Abb. 4.4). Somit wird eine Rückreaktion unwahrscheinlicher und es muss davon ausgegangen werden, dass in dem unpolaren Cyclohexan dieser Prozess nicht mehr statt findet. Damit festgestellt werden kann, welche Vorgänge statt dessen stattfinden, wurden zeitaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzmessungen in Cyclohexan durchgeführt.

Die transiente Absorptionsmessung von Thioxanthon in Cyclohexan wurde, aufgrund

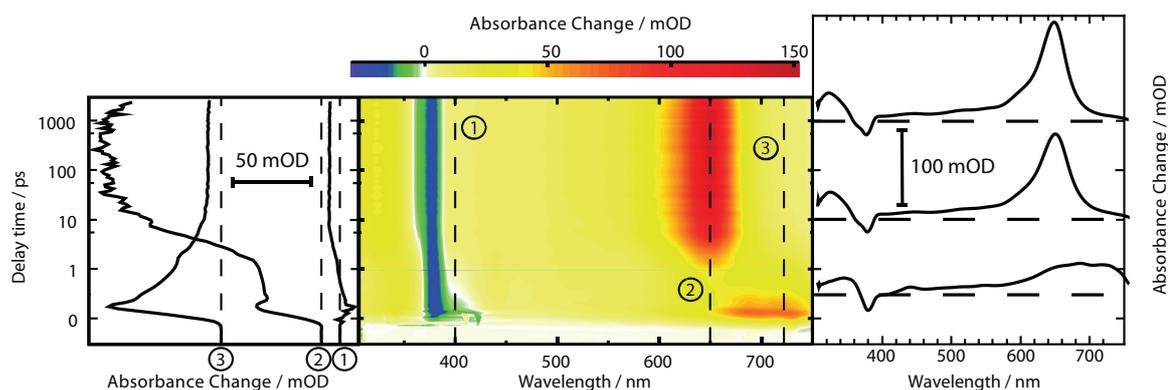


Abb. 4.36: Transiente Absorptionsspektren von Thioxanthon in Cyclohexan bei Raumtemperatur von 21°C. Die Anregungswellenlänge lag bei 370 nm. Die Art der Darstellung entspricht der in Abbildung (4.8). Die transienten Spektren bei 0,5, 10 und 1000 ps sind rechts und die Zeitverläufe bei den nummerierten Wellenlängen links dargestellt.

des noch kleineren Absorptionskoeffizienten als in MeCN (positive Solvatochromie) von $\sim 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 400 nm, bei 370 nm angeregt. Die optische Dichte in der verwendeten $500 \mu\text{m}$ -Küvette betrug 0,28 bei einer Konzentration von $1,00 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Die Messung ist in Abbildung 4.36 dargestellt. Die stimulierte Emission zerfällt sehr schnell. Zudem ist im Zeitverlauf ①, sowie im transienten Spektrum bei 0,5 ps offensichtlich, dass die Amplitude der stimulierten Emission klein ist. Das Signal im Bereich der stimulierten Emission weist zu Beginn ein negatives Vorzeichen auf. Die stimulierte Emission zerfällt und das Signal in diesem Bereich passiert vermutlich aufgrund der Überlagerung mit einer Absorptionsbande nach wenigen hundert Femtosekunden den Nulldurchgang um nach einigen wenigen Pikosekunden auf einen konstanten positiven Wert zu zulaufen.

Gleiches kann auch in den Amplitudenspektren in Abbildung 4.37 beobachtet werden. Abgesehen vom Offset sind zwei Zerfallszeiten zur Beschreibung des Datensatzes notwendig. Bei Cyclohexan handelt es sich um ein sehr unpolares Lösungsmittel, so dass die dynamische Solvation kaum Einfluss haben sollte und unabhängig davon zwei Zerfälle vorliegen. Der Offset gleicht erneut dem in anderen Lösungsmitteln (siehe Abb. 4.9 und 4.31), so dass der endgültige Zustand im Rahmen der Messzeit der $^3\pi\pi^*$ -Zustand ist. Die Triplettquantenausbeute wird in der Literatur^[140] mit 0,85 angegeben. Ein Vergleich mit Literaturspektren für diesen Zustand hat in den anderen Lösungsmitteln eine sehr gute Übereinstimmung gezeigt. Für TX in Cyclohexan weist die Überlagerung mit zwei verschiedenen Literaturspektren erhebliche Unterschiede auf (siehe Abb. 4.37). Das eine Spektrum (rote gestrichelte Linie) ist spektral zu kürzeren Wellenlängen verschoben, das andere (grüne gestrichelte Linie) befindet sich bei derselben Zentralwellenlänge, weicht aber im kurzwelligen Bereich der Bande von der Form ab. Da die Übereinstimmung des Spektrums mit den anderen Lösungsmitteln sehr gut ist, kann allerdings davon ausgegangen

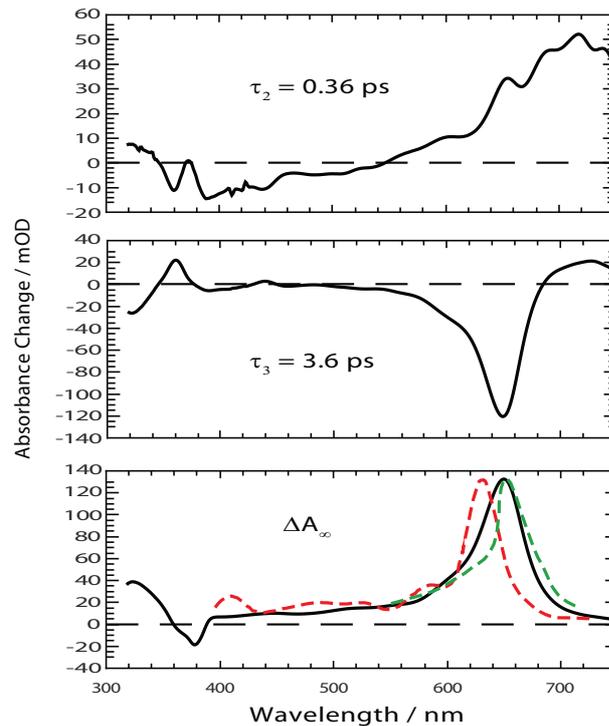


Abb. 4.37: Amplitudenspektren von Thioxanthon in Cyclohexan. Die Anpassung beruht auf den transienten Absorptionsspektren in Abbildung 4.36. Die entsprechenden Zerfallszeiten sind den Spektren hinzugefügt. Transiente Absorptionsspektren aus der Literatur (rot bei $1,66 \mu\text{s}$ ^[183] und grün bei 500 ns ^[83]) wurden mittels des Programms g3data^[162] digitalisiert und dem Offsetspektrum als gestrichelte Linien hinzugefügt.

werden, dass auch in diesem Fall richtig gemessen wurde.

Der ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand wird mit der Anstiegszeit τ_3 von 3,6 ps gebildet. In den beiden ersten Amplitudenspektren ist je ein Zerfall der stimulierten Emission zu sehen, sowie je eine positive Bande im langwelligen Bereich. Beide sind für τ_3 anders als in den anderen Lösungsmitteln allerdings schwach ausgeprägt. So haben die Amplitudenspektren gewisse Ähnlichkeit mit den Spektren der anderen Lösungsmittel, unterscheiden sich aber in einigen Bereichen von der spektralen Struktur deutlich. Die Interpretation dieser Beobachtungen schließt sich unter zur Hilfenahme der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen an ihre Beschreibung an.

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen von Thioxanthon in Cyclohexan sind in Abbildung 4.38 dargestellt. Aufgrund des unpolaren Charakters von Cyclohexan tritt so gut wie keine dynamische Solvatation auf. Die Fluoreszenz zerfällt zudem innerhalb weniger Pikosekunden vollständig.

Aus der globalen Analyse folgt ein bi-exponentieller Zerfall der Fluoreszenz. Die Zeitkonstanten liegen mit 0,4 und 3,6 ps sehr nahe bei den Ergebnissen der transienten

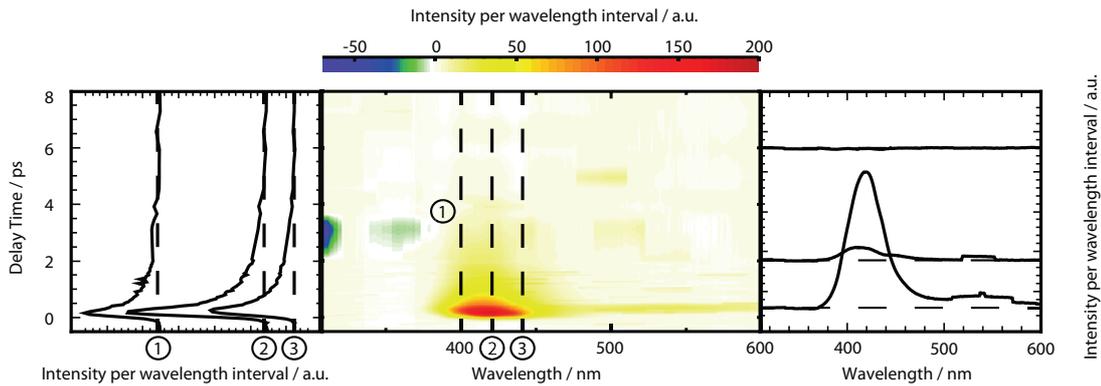


Abb. 4.38: Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren von Thioxanthon in Cyclohexan bei Raumtemperatur (21°C). Die Messung wurde von Ramona Mundt mit der Kerr-Schalter-Aufbau aufgenommen, wobei die Anregungswellenlänge 370 nm betrug. Es wurde eine Zeitnullpunkt Korrektur, eine spektrale Korrektur und eine Korrektur der Schalt-Effizienz durchgeführt. Die mittige Konturdarstellung gibt einen Überblick der gesamten Messung. Die transienten Spektren bei 0, 2, 2 und 6 ps sind rechts und die Zeitverläufe bei den nummerierten Wellenlängen (400, 420 und 440 nm) links dargestellt.

Absorptionsspektroskopie (siehe Abb. 4.39). Die Amplitude für τ_2 ist wie für die stimulierte Emission in der transienten Absorption bedeutend stärker als die für τ_3 (siehe Abb. 4.37). Somit zeigt sowohl die transiente Absorption, als auch die zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung einen 2-phasigen Zerfall, der analog zu dem bisherigen Schema zunächst auf eine Gleichgewichtseinstellung hindeuten könnte. Allerdings ist aufgrund der erwarteten energetischen Differenz zwischen $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ -Zustand (siehe Abb. 4.4, „Vakuum als unpolares Lösungsmittel“) der Übergang vom Triplett- in den Singulett-Zustand theoretisch nicht möglich. Auch eine Gleichgewichtseinstellung mit dem $^1n\pi^*$ -Zustand ist aufgrund des energetischen Abstandes nicht möglich. Ist das der Fall, lassen sich die Ergebnisse folgendermaßen interpretieren.

Der Zerfall mit τ_2 befindet sich im Zeitbereich der Schwingungsrelaxation. Zudem schneidet die Potentialenergiekurve des $^3n\pi^*$ -Zustandes die des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes in der Nähe seines Minimums (siehe Abb. 4.4), woraus sich eine kleine, aber endliche Barriere für die Interkombination ergibt. Daher ist es möglich, dass aufgrund der Überschussenergie die Interkombination schnell stattfindet und wie in Abbildung 4.40 schematisch angedeutet, die Interkombination in den $^3n\pi^*$ -Zustand in Konkurrenz zur Schwingungsrelaxation steht. Weiterhin ist eine Zeitkonstante verfügbar um den Übergang der verbleibenden Population im $^1\pi\pi^*$ -Zustand in den $^3\pi\pi^*$ -Zustand zu beschreiben. Dieser Übergang könnte wie in den anderen Lösungsmitteln über die zwischenzeitliche Besetzung des $^3n\pi^*$ -Zustandes erfolgen. Wenn beide Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 dem Zerfall des $^1\pi\pi^*$ -Zustandes zugeordnet werden müssen, stellt sich die Frage warum weitere Übergänge kinetisch nicht bemerkbar sind. In

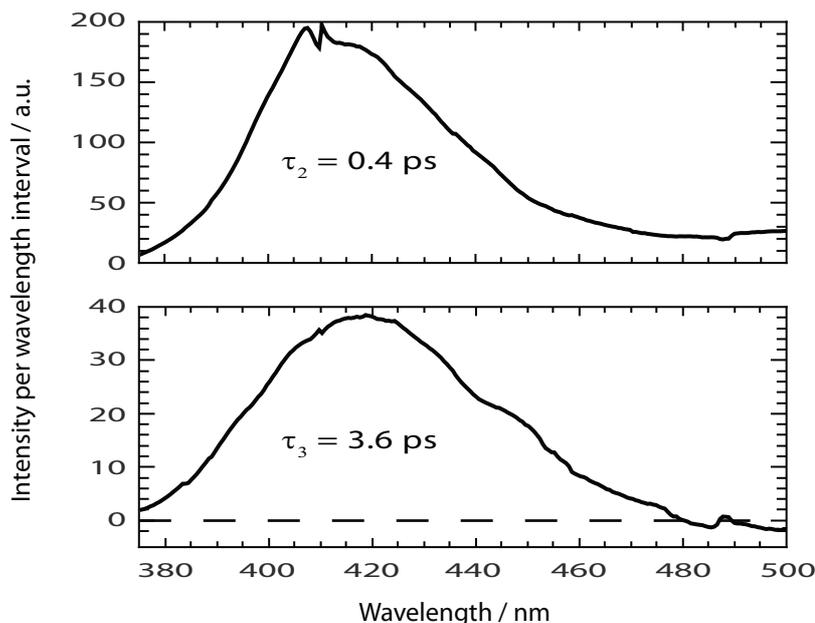


Abb. 4.39: Amplitudenspektren von Thioxanthon in Cyclohexan. Die Anpassung beruht auf der Messung des Kerr-Schalters in Abbildung 4.38. Die entsprechenden Zerfallszeiten sind den Spektren hinzugefügt. Die Zeit τ_3 konnte in der transienten Absorption besser bestimmt werden und wurde für die Fluoreszenzmessung festgehalten. Auf die Qualität der Anpassung hatte dies keinen negativen Einfluss. Ein Offsetspektrum ist nicht beigefügt, da die Fluoreszenz in diesem Zeitbereich vollständig auf Null zurückgeht.

den anderen Lösungsmitteln wurde die innere Konversion zwischen den Triplettzuständen beobachtet.

Mit τ_3 zerfällt die Fluoreszenz und der $^3\pi\pi^*$ -Zustand wird gebildet. Dass diese Vorgänge gleichzeitig statt finden kann demnach nur der Fall sein, wenn die innere Konversion zwischen den Triplettzuständen schneller als die Interkombination ist (siehe Abb. 4.40). Wäre hingegen das Gegenteil der Fall, würde die Fluoreszenz schneller zerfallen als der $^3\pi\pi^*$ -Zustand gebildet wird und eine weitere Zeitkonstante wäre zur Beschreibung der Daten nötig. Die Triplettzustände sind beinahe isoenergetisch (siehe Abb. 4.4) woraus folgt, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{ic} sehr groß sein kann. Eine andere Möglichkeit ist ein direkter Zerfall vom $^1\pi\pi^*$ -Zustand in den $^3\pi\pi^*$ -Zustand der durch die energetische Nähe des $^3\pi\pi^*$ -Zustandes mit dem $^3n\pi^*$ -Zustand möglich wird. Nach dem momentanen Stand der Ergebnisse ist es nicht möglich klar zu unterscheiden, ob eine der vorgestellten Kinetiken oder doch eine gänzlich andere stattfindet. Hilfreich könnten weitere Experimente unter Änderung der Anregungswellenlänge sein, insbesondere mit dem Kerr-Schalter.

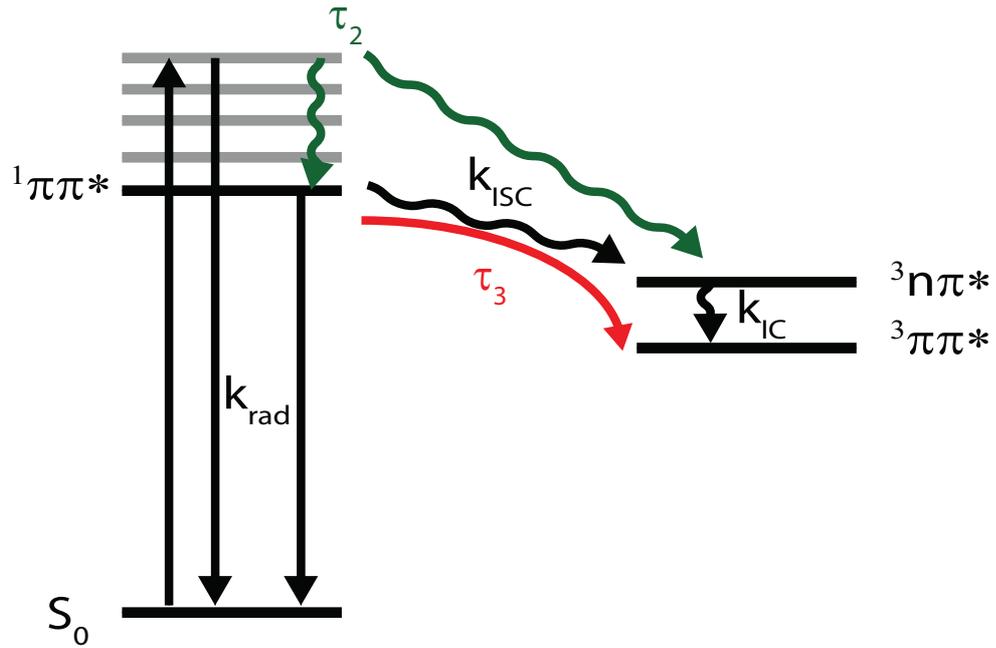


Abb. 4.40: Mögliches kinetisches Schema der Vorgänge nach Anregung von Thioxanthon in unpolaren Lösungsmitteln. Die hellgrauen horizontalen Striche verdeutlichen angeregte Schwingungsniveaus.

5 Interkombination von Anthrachinon

5.1 Photophysikalische Eigenschaften von Anthrachinon

Da Anthrachinon verschiedenst substituiert in der Industrie, vor allem als Farbstoff, Verwendung findet (siehe Abschnitt 1.1.2), befasst sich die Literatur mit den unterschiedlichsten Molekülen auf Basis der 9,10-Anthrachinon-Grundstruktur. Aufgrund der symmetrischen Struktur Anthrachinons gibt es in monosubstituierten Anthrachinonen nur zwei Möglichkeiten. Die Substitution in 1- oder 2- Position. Die Substitution in 1-Position zeigt häufig, aufgrund der sterischen Nähe zur Carbonylgruppe, einen deutlich größeren Einfluss auf das photophysikalische Verhalten^[184]. Im Allgemeinen werden die photophysikalischen Eigenschaften verschiedener Derivate in beiden Positionen durch das Bestreben der substituierten Gruppe Elektronen aufzunehmen oder abzugeben definiert. Elektronenakzeptoren verändern das Grundzustandsspektrum nur geringfügig, Elektronendonoren haben aber einen großen Einfluss^[185,186]. Elektronen können von starken Donoren wie Hydroxy-^[187] oder Aminogruppen^[184] zum Anthrachinongerüst transferiert werden und einen "Charge-transfer"(CT)-Übergang bilden. Dieser drückt sich in einer weiteren Absorptionsbande im sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrum aus, welche der Anregung in einen $^1\pi\pi^*$ -Zustand zugewiesen wurde^[186,188-190].

Weiterhin senken Elektronendonoren die $\pi\pi^*$ -Zustände ab^[187], während sie auf die $n\pi^*$ -Zustände wenig Einfluss haben^[188]. In 1-Position ist diese CT-Stabilisierung größer als in 2-Position^[186,191] und die Absorptionsbanden der $^1\pi\pi^*$ -Zustände verschieben sich zu größeren Wellenlängen^[184,188]. Zudem können in 1-Position weitere Effekte – wie die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen^[184] – Einfluss nehmen, die in 2-Position aufgrund des größeren Abstandes zur Carbonylgruppe nicht möglich sind.

Folgende Anthrachinonderivate in Acetonitril wurden im Zuge dieser Arbeit untersucht: 9,10-Anthrachinon (AQ), 2-Methylantrachinon (AQM), 2-Ethylantrachinon (AQE), 2-(Hydroxymethyl)anthrachinon (AQMO), 2-Chloroanthrachinon (AQCl), 2-(Chloromethyl)anthrachinon (AQMC), Anthrachinon-2-carbaldehyd (AQC) und N-(tert-butyl)-2-(9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2-yl)-2-(N-isopropylacetamido)acetamid (AQ-Ugi). Die Auswahl der Substanzen beruhte auf ihrer kommerziellen Verfügbarkeit und dass es sich um

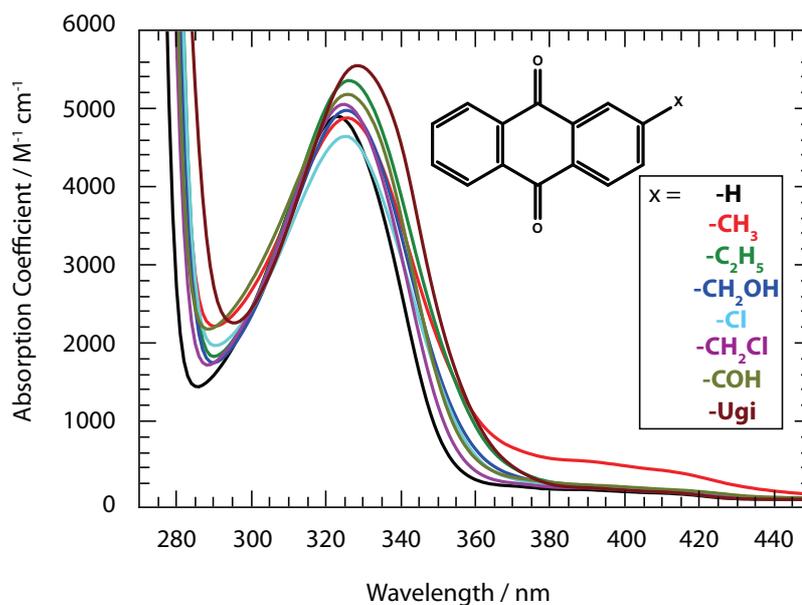


Abb. 5.1: Stationäre Absorptionsspektren der Anthrachinonderivate in Acetonitril: AQ (schwarz), AQM (rot), AQE (grün), AQMO (blau), AQCl (türkis), AQMC (lila), AQC (grün-gelb) und AQ-Ugi (braun).

strukturell einfache Substituenten handelt, bzw. auf der Verwendung in der Synthese der im anschließenden Kapitel beschriebenen Donor-Akzeptor-Verbindung. Die Absorptionsspektren sind in Abbildung 5.1 dargestellt und die molaren Absorptionskoeffizienten, sowie Wellenlängen bei maximaler Absorption sind in Tabelle 5.1 aufgetragen. Das Spektrum für reines AQ stimmt in Lage und Absorptionskoeffizient gut mit dem Spektrum der Literatur überein^[192]. Weiterhin ist aus der Literatur^[188,192] bekannt, dass die intensive Absorptionsbande bei ~ 330 nm von der Anregung in den $^1\pi\pi^*$ -Zustand herrührt. Die deutlich schwächere Bande bei ~ 400 nm entstammt dem „dunklen“ $^1n\pi^*$ -Zustand. Warum diese für AQM im Vergleich zu den anderen Derivaten so viel stärker ist, konnte nicht geklärt werden. Eventuell absorbiert an dieser Stelle eine Verunreinigung. AQM weist von den untersuchten Derivaten die geringste Reinheit (95%) auf und im NMR ist eine Verunreinigung von wenigen Prozent zu erkennen. Im Bereich der $^1\pi\pi^*$ -Bande zeigen alle Derivate ein von der Form und spektralen Lage ähnliches Absorptionsspektrum auf. Die leichten Verschiebungen sind auf die unterschiedlichen Elektronendonoreigenschaften zurückzuführen. Der molare Absorptionskoeffizient schwankt um $\sim 10\%$ (siehe Tab. 5.1).

Ein sehr interessantes Verhalten von Anthrachinon offenbart sich bei der Betrachtung der Fluoreszenz. Die Emissionsquantenausbeute (siehe Abb. 6.2) ist mit $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ ^[176,184,193] sehr klein. Hier wird bewusst von Emissionsquantenausbeute statt von Fluoreszenzquantenausbeute gesprochen, da in diesem recht ungewöhnlichen Fall der überwiegende Anteil der Emission aus dem Triplettzustand erfolgt^[194]. Nach der Anregung in den S_2 -Zustand ($^1\pi\pi^*$) findet schnelle Interkombination (< 300 fs) in den energetisch abgesenkten^[184]

Tab. 5.1: Stationäre molare Absorptionskoeffizienten und Wellenlänge des Absorptionsmaximums (>300 nm) der Anthrachinonderivate in Acetonitril.

Derivat	λ_{max} / nm	ϵ_{max} / M ⁻¹ cm ⁻¹
AQ	323	4900
AQM	326	4880
AQE	326	5360
AQMO	325	4970
AQCl	326	4640
AQMC	325	5050
AQC	326	4180
AQ-Ugi	328	5550

$^3n\pi^*$ -Zustand statt^[195,196]. Dieser $^3n\pi^*$ -Zustand ist für planare Anthrachinone der energetisch tiefst liegende Zustand^[184,197,198] und somit Ausgangspunkt der Phosphoreszenz. Folgendes Experiment wurde von Allen et al.^[184] zum Verständnis der Vorgänge im Anthrachinon durchgeführt: Es wurde zuerst eine stationäre Emissionsmessung bei 77 K aufgenommen. Diese zeigt die bekannte Struktur der Phosphoreszenz^[199,200]. Unter Erhöhung der Temperatur erscheint im kurzwelligen Bereich des Spektrums bei ~430 nm eine zusätzliche Bande, die mit steigender Temperatur größer wird^[176,200,201]. Auftragung der Signalstärke dieser zusätzlichen Bande gegen die Signalstärke der Phosphoreszenz bei unterschiedlichen Temperaturen ergibt eine Gerade deren Steigung dem sich ändernden Singulett-Triplett-Signalverhältnis entspricht. Dieses Verhalten ist charakteristisch für verzögerte thermische Fluoreszenz (delayed thermal fluorescence, DTF)^[176]. Nachdem sich Anthrachinon im Triplettzustand befindet kann es bei ausreichender thermischer Energie in den energetisch nur leicht erhöhten $^1n\pi^*$ -Zustand übergehen und von dort fluoreszierend zerfallen. Die von Carlson et al.^[176] berechneten Geschwindigkeitskonstanten zeigen, dass auch bei ausreichender thermischer Energie der Triplettzustand bedeutend stärker als der Singulettzustand bevölkert ist. Die Interkombination vom Singulett- in den Triplettzustand hat eine Geschwindigkeitskonstante von $\sim 10^{10}$ s⁻¹. Die Rückreaktion ist mit $\sim 10^6$ s⁻¹ um vier Größenordnungen langsamer. Damit ist die Gleichgewichtseinstellung zwar schnell (~ 100 ps), das Gleichgewicht liegt aber stark auf der Seite des Triplettzustandes. Dass dennoch ein beobachtbarer Anteil an Fluoreszenz vorhanden ist, liegt an der sehr langsamen Entvölkerung des Triplettzustandes. Die strahlungslose Deaktivierung hat eine Geschwindigkeitskonstante von $\sim 10^3$ s⁻¹. Die strahlende Geschwindigkeitskonstante ist mit $\sim 10^2$ s⁻¹ noch kleiner. Im Vergleich dazu ist die Deaktivierung über den Singulettzustand bedeutend schneller. Sowohl die strahlende, als auch die nicht-strahlende Geschwindigkeitskonstante betragen $\sim 10^6$ s⁻¹. Demnach ist der Anteil an Fluoreszenz vor allem durch das Gleichgewicht zwischen Singulett- und Triplettzustand und folglich durch die Temperatur gegeben.

5.2 Anthrachinon-Triplett in Abhängigkeit der Substitution

Es hat sich herausgestellt, dass die verschiedenen hier untersuchten Anthrachinonderivate im Grundzustand eine ähnliche spektrale Signatur haben (siehe Abb. 5.1). Im angeregten Zustand sind jedoch, anders als es zu erwarten wäre (vergleichbare Moleküle wie Thioxanthon oder Phenothiazin zeigen so gut wie keine Abhängigkeit von der Substitution), die Spektren stark unterschiedlich. Die in Abbildung 5.2 gezeigten Konturdarstellungen der Femtosekunden transienten Absorptionsmessungen gleichen einander zwar in der dominanten Bande <400 nm, weisen aber ansonsten deutlich unterschiedliche Signaturen auf. Alle untersuchten Anthrachinonderivate benötigen zur Beschreibung mittels multiexponentieller Anpassung mindestens 3 Zeitkonstanten und einen Offset. Eine Ausnahme bildet das deutlich komplexere Molekül AQ-Ugi, das eine zusätzliche Zeitkonstante im Nanosekundenbereich benötigt (siehe Abb. 6.4). Die Amplitudenspektren sind aufgrund der Anzahl verschiedener Derivate im Folgenden nicht dargestellt und die Interpretation beschränkt sich auf die erhaltenen Zeitkonstanten und die anderen Darstellungsformen. Die erste Zeitkonstante liegt im Bereich der Apparatefunktion bei ~ 200 fs und beschreibt die Interkombination in den tiefsten Triplettzustand ($^3n\pi^*$)^[195,196]. Weiterhin gibt es eine Zeitkonstante mit ~ 2 -5 ps, sowie eine mit ~ 10 -30 ps. Für Anthrachinon stimmen diese Amplitudenspektren recht gut mit denen der Literatur^[195] überein. Aus dem allgemein ähnlichen zeitlichen Verhalten kann geschlossen werden, dass in allen Derivaten dieselben Übergänge stattfinden und diese sich nur in ihren Geschwindigkeitskonstanten und besonders der spektralen Signatur der beteiligten Zustände unterscheiden. Lauer et al.^[195] weist den beiden Zeitkonstanten im Pikosekundenbereich die Bildung und das Kühlen eines untergeordneten Reaktionskanals zu, ohne näher auf dessen Natur einzugehen.

Da innerhalb der Messzeit (mit Ausnahme von AQ-Ugi) anschließend an die Zeitkonstante bei einigen zehn Pikosekunden keine weiteren Prozesse stattfinden, kann angenommen werden, dass sich das System nach 100 ps in einem relaxierten Zustand befindet. In diesem Zustand soll die spektrale Signatur der verschiedenen Anthrachinonderivate verglichen werden. Dazu wurden die transienten Spektren 100 ps nach Anregung in Abbildung 5.3 dargestellt. Aufgrund der großen Anzahl verschiedener Spektren wurden diese auf zwei Fenster aufgeteilt. Weiterhin wurde versucht die Messbedingungen möglichst konstant zu halten. Da die Spektren aber an verschiedenen Tagen aufgenommen wurden, sind Signalstärkenunterschiede kaum zu vermeiden. Die Spektren wurden (mit der Ausnahme von AQ-Ugi, dessen geänderte Anregungsbedingungen mit berücksichtigt wurden) nur auf die optische Dichte der Grundzustandsabsorption ($1 - 10^{-OD}$) bei der Anregungswellenlänge skaliert. Von der spektralen Lage und Signatur passen die Spektren für AQ^[202-204] und

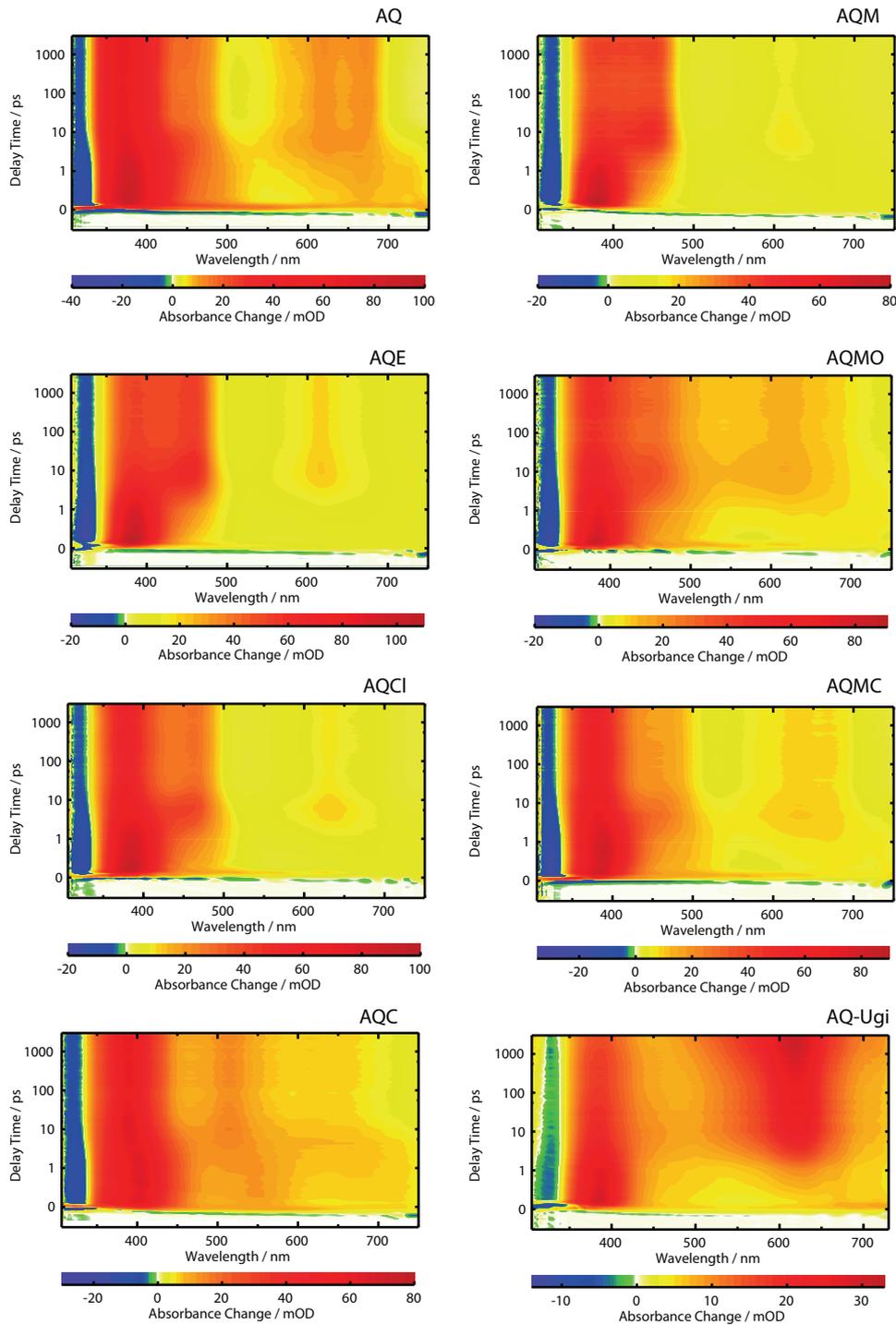


Abb. 5.2: Konturdarstellung der transienten Absorptionsspektren der betrachteten Anthrachinonderivate in Acetonitril von links nach rechts, sowie von oben nach unten.

[Die eingewogenen Konzentrationen und optischen Dichten bei der Anregungswellenlänge sind jeweils nachfolgend in Klammern angegeben: AQ ($2,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, OD = 0,47) und AQM ($2,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, OD = 0,51), AQE ($2,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, OD = 0,54) und AQMO ($2,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, OD = 0,53), AQCl ($2,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, OD = 0,45) und AQMC ($2,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, OD = 0,49), AQC ($1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, OD = 0,38) und AQ-Ugi ($1,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, OD = 0,42).]

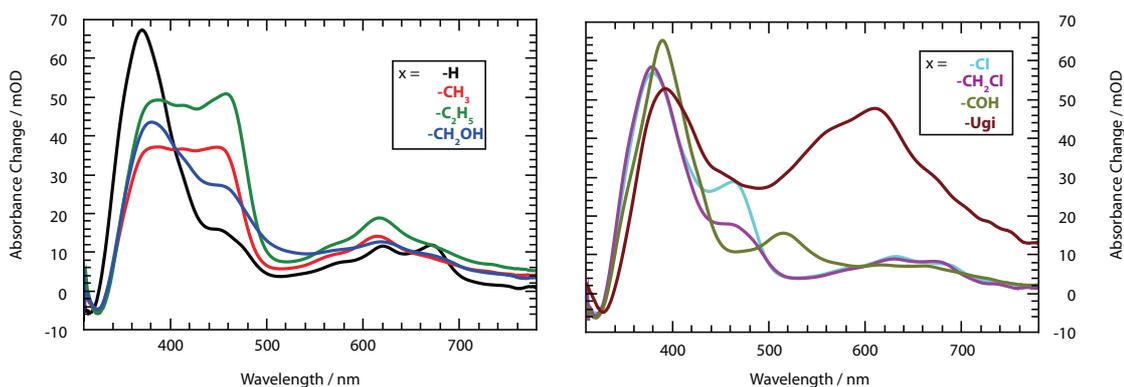


Abb. 5.3: Transiente Absorptionsspektren der Anthrachinonderivate in Acetonitril bei 100 ps. Links sind AQ (schwarz), AQM (rot), AQE (grün) und AQMO (blau), rechts AQCl (türkis), AQMC (lila), AQC (grün-gelb) und AQ-Ugi (braun) aufgetragen.

AQCl^[204] gut zur Literatur. Transiente Spektren weiterer Derivate konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Spektrale Unterschiede treten sowohl im langwelligen Bereich (~ 600 nm), als auch im kurzwelligen Bereich ~ 400 nm auf (siehe Abb. 5.2). Die Unterschiede sind im kurzwelligen Bereich stärker ausgeprägt, so dass sich die Interpretation im Weiteren auf diesen Bereich konzentriert. Dort gibt es zwei Banden, eine bei einer Wellenlänge < 400 nm und eine bei einer > 400 nm. In den meisten Derivaten sind beide Banden vorhanden, das Verhältnis der Signalstärken unterscheidet sich aber stark. Die ausgeprägten Unterschiede zwischen den transienten Spektren sind sehr ungewöhnlich. Bei Substanzen verwandter Struktur, wie TX und Phenothiazin, sind sie zwischen verschiedenen Derivaten sehr klein. Warum das spektrale Verhalten durch Substitution von AQ so stark von anderen Molekülen abweicht bedarf einer Erklärung.

Damit der Einfluss auf das Verhältnis der zwei Banden bei 400 nm besser beobachtet werden kann, wurden ausgewählte Derivate auf ihr Maximum < 400 nm skaliert (siehe Abb. 5.4). Das Verhältnis liegt für reines AQ am stärksten auf der Seite der kurzwelligen Bande. Für die anderen Derivate verschiebt sich das Verhältnis von AQMC über AQCl, AQMO, AQM und AQE immer stärker auf die Seite der langwelligen Bande, so dass diese bei AQE bereits die intensivere ist. Da die Banden Übergänge in höhere Zustände beschreiben, wird es offensichtlich, dass sich die Oszillatorstärke der Übergänge vom T_1 -Zustand ausgehend in den betreffenden höheren Zustand mit der Substitution ändert. Entsprechend der geringen Verschiebung der Bandenlage scheint sich die energetische Position der Zustände hingegen kaum zu ändern. Das wird dadurch bestätigt, dass es sich bei den Substituenten nicht um starke Elektronendonoren handelt (siehe Abschnitt 5.1) und, wie im Grundzustandsspektrum beobachtet, keine Verschiebung zu erwarten ist. Für

AQC liegt scheinbar eine Verschiebung der Bande >400 nm zu >500 nm vor (siehe Abb. 5.3). Allerdings ist der Aldehydrest kein Elektronendonator. Zuvor (siehe Abschnitt 6.1) wurde festgestellt, dass Elektronenakzeptoren kaum Einfluss auf die energetische Lage der Banden haben. Eventuell handelt es sich auch um keine Bandenverschiebung, sondern um einen Übergang der im AQC ein deutlich höheres Signal als in den anderen Derivaten hat. Das Spektrum in AQ-Ugi unterscheidet sich zudem im langwelligen Bereich erheblich von allen anderen Derivaten. Aufgrund der Größe der Diamidgruppe, können Interaktionen mit den Carbonylgruppen des Grundgerüsts statt finden, was erheblichen Einfluss auf die spektrale Signatur haben kann. Außerdem zeigen die Triplettenspektren einiger aus der Literatur bekannter, mit Amidgruppen substituierte Anthrachinone starke Signaturen im langwelligen Bereich^[205]. Aufgrund der Abweichungen von AQC und AQ-Ugi zu den anderen Derivaten werden diese in der nachfolgenden Diskussion nicht mit berücksichtigt und ihre spektrale Signatur bleibt Gegenstand kommender Untersuchungen.

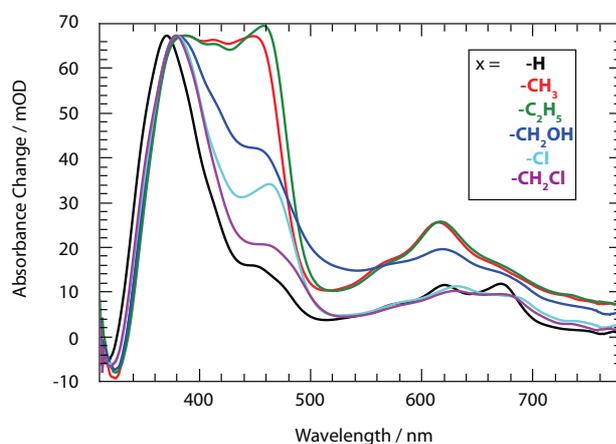


Abb. 5.4: Skalierte transiente Absorptionsspektren ausgewählter Anthrachinonderivate bei 100 ps: AQ (schwarz), AQM (rot), AQE (grün), AQMO (blau), AQCl (türkis) und AQMC (lila). Die Spektren wurden auf das Maximum der Bande kleinster Wellenlänge skaliert.

Weiterhin stellt sich für die anderen Derivate die Frage, warum die Oszillatorstärke mit der Substitution verändert wird. Das kann mehrere Ursachen haben. Es kann sein, dass sich im Bereich des ausgehenden Triplettzustandes ein weiterer befindet mit dem dieser "mischt". Verschiebt sich die energetische Lage der Zustände auch nur geringfügig kann sich die ausgehende elektronische Wellenfunktion und damit das Übergangsdipolmoment ändern. Eine andere Möglichkeit ist, dass sich das Molekül je nach Substitution aus der planaren Ebene (siehe Abschnitt 1.1.2) herausbewegt. Nur in planaren Molekülen können die Zustände strikt in $n\pi^*$ und $\pi\pi^*$ unterteilt werden. Verschwindet der jeweilige Charakter, ändern sich auch die Wellenfunktion. Allerdings kann eine reine Symmetriereduzierung durch den Verlust der Planarität nur die Änderungen zwischen dem planaren AQ und

allen anderen Derivaten erklären. Für eine Erklärung der Unterschiede zwischen den anderen Derivaten ist sie nicht ausreichend. Zumindest im ersten Fall ist die Änderung der Oszillatorstärke bei nahezu gleichbleibender spektraler Lage der Bande erklärbar. Ob es sich tatsächlich um eine der beiden genannten Möglichkeiten handelt oder ein völlig anderer Effekt zu Grunde liegt, kann am besten mit quantenchemischen Berechnungen geklärt werden.

6 Elektrontransfereigenschaften einer Anthrachinon-Phenothiazinverbindung

6.1 Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Verbindung

Der zentrale Prozess in der Gewinnung elektrischer Energie aus Sonnenstrahlung ist die Ladungstrennung. In organischen Photovoltaikzellen übernehmen diese Funktion häufig organische intramolekulare Donor-Akzeptor-Systeme^[206–208]. Es findet nach Anregung mit Licht geeigneter Wellenlänge ein Elektrontransfer vom Elektronendonator zum Akzeptor statt (engl. photoinduced electron transfer, PET)^[209–211]. Ziel der Forschung ist es, ein möglichst effizientes System zu entwickeln, das zudem kostengünstig und einfach herzustellen ist. Als Elektronakzeptoren haben sich unter anderem Fullerene^[212,213] und 9,10-Anthrachinonderivate^[214,215] etabliert. Anthrachinone zeigen aufgrund der beiden im aromatischen System eingebundenen, elektronenziehenden Carbonylgruppen gute Eigenschaften als Elektronakzeptor^[216] (Halbzellenpotential $E_{1/2}^{0/-1} = 0,84$ V, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid)^[43]. Im Folgenden wird die Rolle von Anthrachinon als Elektronakzeptor im kombinierten System betrachtet. Als Elektronendonoren werden häufig Porphyrine, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Perylendiimide^[217], Thiophene^[218] und Phenothiazinderivate^[207,219] verwendet. Phenothiazin hat aufgrund der im Ring eingebauten Heteroatome einen Elektronenüberschuß (Halbzellenpotential $E_{1/2}^{+1/0} = -0,71$ V, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid)^[43], den es an ein anderes Molekül abgibt.

Dem untersuchten Donor-Akzeptor-Molekül (sb078) – bestehend aus verknüpftem AQ und PT – kommt besonders aufgrund seiner Synthese Bedeutung zu. Zur Herstellung wurde ein sehr eleganter Ansatz gewählt. In einer einstufigen Ugi-Reaktion^[44–46] wird aus vier einzelnen Komponenten sehr effizient und mit hoher synthetischer Variabilität das Endprodukt gebildet. Benötigt wird das in den ersten Abschnitten dieses Kapitels beschriebene Anthrachinon-2-carbaldehyd (AQC), das in 2-Position mit Methylamin substituierte n-Hexylphenothiazin (H-PT), sowie *tert*-Butylisocyanid und Essigsäure^[43].

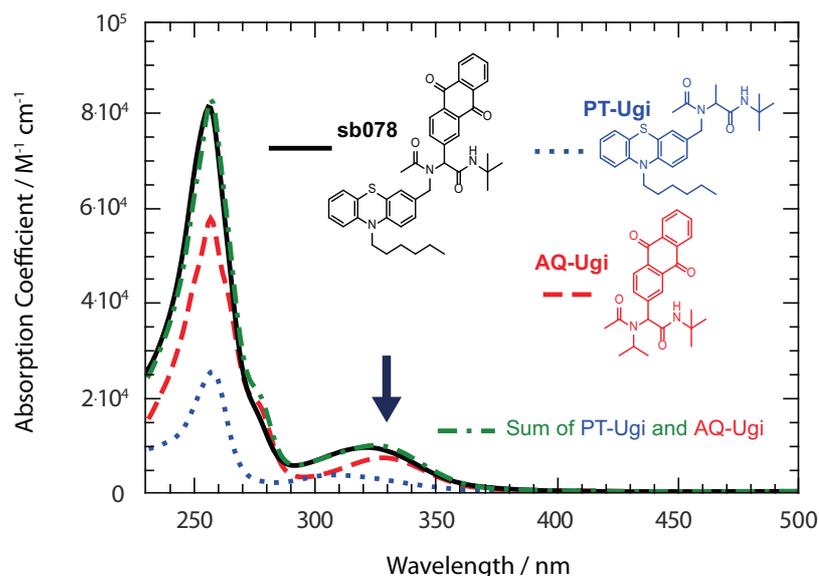


Abb. 6.1: Stationäre Absorptionsspektren der Verbindungen sb078 (schwarz), AQ-Ugi (rot) und PT-Ugi (blau) (entnommen aus Ref.^[43]). Die Summe der Spektren von AQ-Ugi und PT-Ugi ist in grün dargestellt. Der blaue Pfeil gibt die in der transienten Absorption verwendete Anregungswellenlänge an.

Alle diese Edukte sind käuflich verfügbar oder mit verhältnismäßig geringem Aufwand synthetisierbar. Die Ugi-Reaktion sorgt somit dafür, dass bei geeigneten Eigenschaften der synthetisierten Verbindung diese in großem Maßstab kostengünstig produzierbar ist. Zudem können mit der Variation der Edukte sehr einfach und effizient die Eigenschaften des Produkts geändert werden und das "Screening"^[220,221] vieler verschiedener Produkte wird ermöglicht. Die Vielfältigkeit der Reaktion wurde inzwischen durch die Synthese weiterer Donor-Akzeptor-Moleküle unter Variation des Elektronendonors (verschieden substituierte Phenothiazine) unter Beweis gestellt^[40].

Zur Untersuchung der Donor-Akzeptor-Eigenschaften von sb078 wurden stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren, Cyclovoltammogramme^[43] sowie transiente Absorptionsspektren sowohl für das kombinierte System, als auch die einzelnen Chromophore aufgenommen. In Abbildung 6.1 sind die stationären Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen aufgetragen. Die Summe der Spektren der einzelnen Chromophore bildet das Spektrum von sb078 sehr gut ab. Somit ist eine gegenseitige Beeinflussung im Grundzustand unwahrscheinlich. Selbiges zeigt sich in der Cyclovoltammetrie. Die Redoxeigenschaften von PT-Ugi und AQ-Ugi bleiben im kombinierten Molekül erhalten^[43].

Die stationären Fluoreszenzspektren von 9,10-Anthrachinon, n-Hexylphenothiazin und sb078 sind in Abbildung 6.2 aufgetragen. Bereits H-PT zeigt eine sehr kleine Fluoreszenzquantenausbeute von 0,01 (Lit. 0,008^[222]). Anthrachinon zeigt eine nochmals deutlich

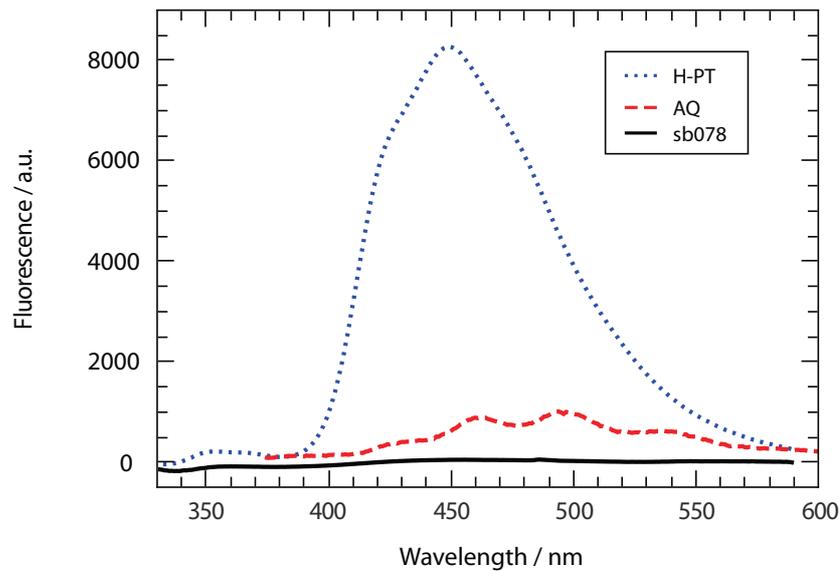


Abb. 6.2: Stationäre Fluoreszenzspektren von N-Hexylphenothiazin (blau), Anthrachinon (rot) und sb078 (schwarz) (entnommen aus Ref.^[43]). Die Anregungswellenlänge betrug 310nm, so dass die Chromophore PT und AQ in etwa gleich stark absorbieren.

kleinere Emissionsquantenausbeute, sowie die in Abschnitt 5.1 beschriebene charakteristische Struktur der Phosphoreszenz. Aus dem angeregten AQ-Chromophor ist aufgrund der Anregung in den S_2 -Zustand und der schnellen Interkombination (siehe Abschnitt 5.2) nur sehr wenig Fluoreszenz zu erwarten. Im sb078 ist mit dem verwendeten Aufbau keinerlei Emission zu beobachten. Das Ausbleiben der schwachen aber sichtbaren Phosphoreszenz deutet auf eine Interaktion der beiden Chromophore im angeregten Zustand hin. Deutlicher wird das noch bei der Betrachtung von PT. Die Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute von PT wird häufig zur Identifizierung des Elektrontransfers verwendet^[223]. Der Absorptionskoeffizient von H-PT und AQ ist bei 310 nm etwa gleich groß. Bei gleicher Konzentration ist die Fluoreszenz von H-PT im Gegensatz zu der von AQ aber deutlich sichtbar. Dass diese im intramolekularen Kontakt zu AQ „gänzlich“ verschwindet, deutet auf eine sehr schnelle Depopulation des 1PT -Zustandes, voraussichtlich hervorgerufen vom Elektrontransfer, hin.

6.2 Transiente Absorptionsmessungen

6.2.1 Identifizierung des ladungstrennten Zustandes

Die stationären Messungen alleine implizieren, dass die Ladungstrennung stattgefunden hat. Einen Beweis soll die transiente Absorption liefern. Entsprechend den stationären Mes-

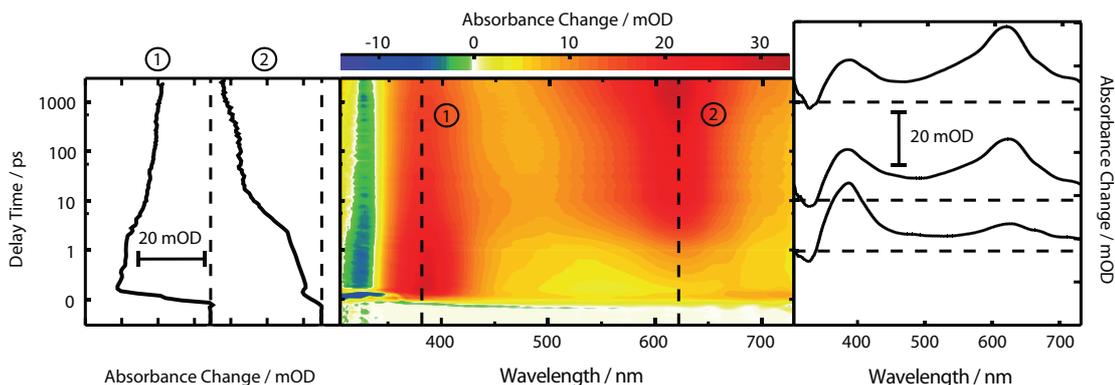


Abb. 6.3: Transiente Absorptionsspektren von AQ-Ugi in MeCN bei Raumtemperatur von 21°C (entnommen aus Ref.^[43]). Die Anregungswellenlänge lag bei 330 nm. Die mittige Konturdarstellung gibt einen Überblick der gesamten Messung. Die transienten Spektren bei 1, 10 und 1000 ps sind rechts und die Zeitverläufe bei den nummerierten Wellenlängen links dargestellt.

sungen wurden auch die zeitaufgelösten Messungen mit allen drei Substanzen durchgeführt. Unterschiede im zeitabhängigen Verhalten durch die Verbindung der beiden Chromophore können so beobachtet werden. In Abbildung 6.3 ist die transiente Absorptionsmessung von AQ-Ugi dargestellt (siehe auch Abb. 5.2). Zusätzlich zum Grundzustandsausbleichen bei ~330 nm, können zwei Absorptionsbanden beobachtet werden. Die Bande ① bei ~390 nm verliert anfänglich etwas Population, bleibt aber bis zum Ende der Messzeit bestehen. Auf den ersten Blick entsteht die Bande bei ~620 nm mit derselben Zeit, mit der der initiale Zerfall der kürzerwelligen Bande von statten geht.

Die Amplitudenspektren (siehe Abb. 6.4) zeigen hingegen auf, dass das Verhalten recht komplizierter ist. Die sehr breite Bande ~600 nm entsteht mit mehreren Anstiegszeiten und lässt vermuten, dass eventuell verschiedene Zustände hier überlappen. Die Interpretation der Zerfallszeiten reines AQ wurde entsprechend Lauer et al.^[195] bereits durchgeführt (siehe Abschnitt 5.2). Es ist zu vermuten, dass die frühen Zeiten analoge Vorgänge beschreiben. Die späte Zeit τ_3 ist in allen anderen Derivaten nicht vorhanden. Die Zuordnung dieses Zerfalls bedarf weiterer Untersuchungen. Da wie nachfolgend gezeigt die intramolekularen Vorgänge im sb078, die zu einer Entvölkerung aller im isolierten Anthrachinon zugänglichen Zustände führen, auf einer deutlich kürzeren Zeitskala ablaufen, ist die Zuordnung dieses Zerfalls für das Donor-Akzeptor-System nicht von Bedeutung.

Ganz anders als beim Anthrachinon ist das transiente Spektrum von Phenothiazin nahezu unabhängig von der Substitution. Das führt dazu, dass die Spektren in Abbildung 6.5 für PT-Ugi mit denen für n-Hexylphenothiazin (nicht gezeigt) nahezu identisch sind. Weder stimulierte Emission noch Grundzustandsausbleichen sind aufgrund der Überlagerung mit Absorptionsbanden zu erkennen. Sichtbar sind hingegen drei Absorptionsbanden. Die

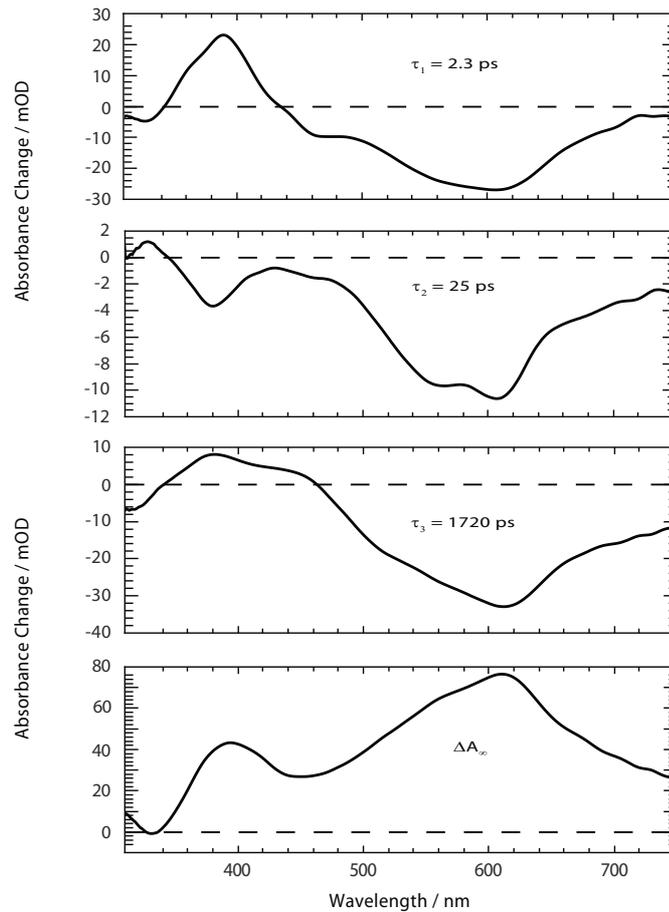


Abb. 6.4: Amplitudenspektren von AQ-Ugi in MeCN. Die Anpassung beruht auf dem transienten Absorptionsspektrum in Abbildung 6.3. Die entsprechenden Zerfallszeiten sind den Spektren hinzugefügt.

Bande ① bei 380 nm und ③ bei 690 nm sind bis über 100 ps konstant und zerfallen dann. Mit derselben Zeitkonstante bildet sich eine weitere Bande ② bei ~470 nm.

Bei der Interpretation dieser Daten wird erneut die multiexponentielle Anpassung hinzugezogen. Die entsprechenden Amplitudenspektren sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Besonders dominant ist der Zerfall mit τ_3 , dessen Amplitude um das ~3-5-fache größer ist als bei den frühen Zerfällen. Das negative Signal bei <500 nm beschreibt den Anstieg des Offsetsignals (bzw. der Bande ② in Abbildung 6.5), die positiven Banden im kurz- und langwelligen Bereich den Zerfall der beiden Absorptionsbanden ① und ③. Das Offsetspektrum ΔA_∞ entspricht dem Nanosekundenspektrum, gewonnen mittels Puls-Radiolyse (für unsubstituiertes Phenothiazin)^[224]. Folglich ist am Ende der Messzeit der Triplettzustand besetzt und wird mit ~1,4 ns gebildet. Der Literaturwert der Fluoreszenzlebensdauer ist diesem mit 1,7 ns^[222] sehr ähnlich. Die Zerfallszeit τ_3 beschreibt somit die Interkombination zwischen Singulett- und Triplettzustand.

Aus den stationären Spektren wurde die Fluoreszenzlebensdauer zudem über die Strickler-

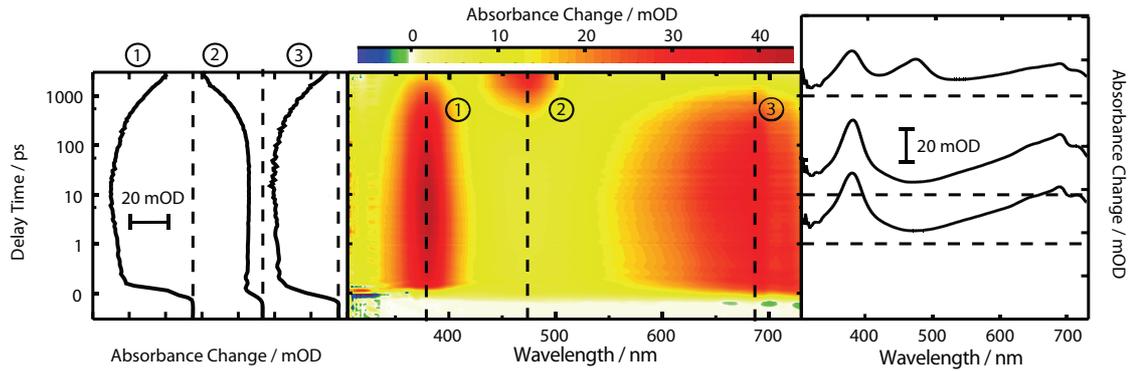


Abb. 6.5: Transiente Absorptionsspektren von PT-Ugi in MeCN bei Raumtemperatur von 21°C (entnommen aus Ref. [43]). Die Anregungswellenlänge lag bei 330 nm. Die mittige Konturdarstellung gibt einen Überblick der gesamten Messung. Die transienten Spektren bei 1, 10 und 1000 ps sind rechts und die Zeitverläufe bei den nummerierten Wellenlängen links dargestellt.

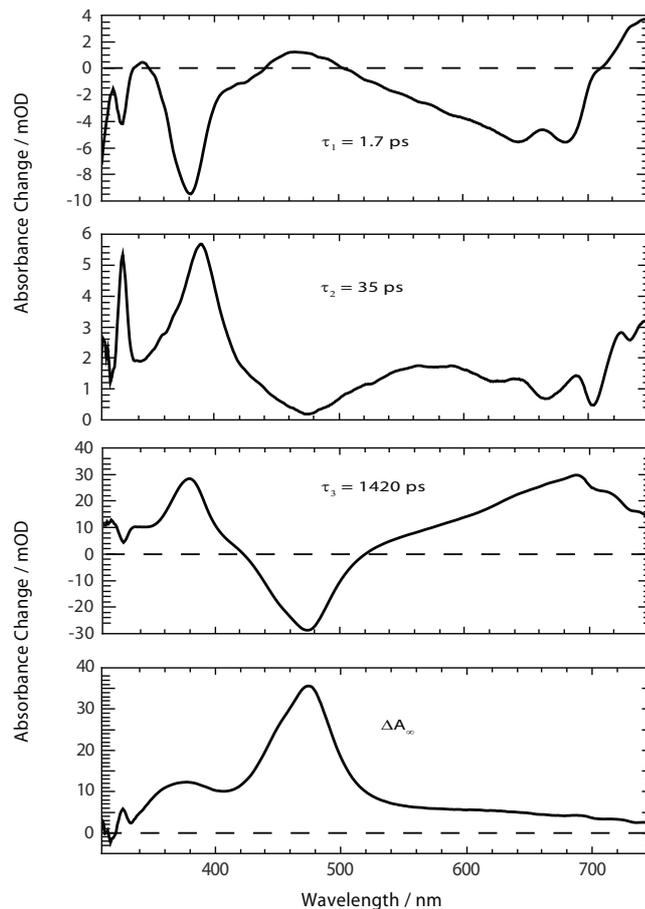


Abb. 6.6: Amplitudenspektren von PT-Ugi in MeCN. Die Anpassung beruht auf dem transienten Absorptionsspektrum in Abbildung 6.5. Die entsprechenden Zerfallszeiten sind den Spektren hinzugefügt.

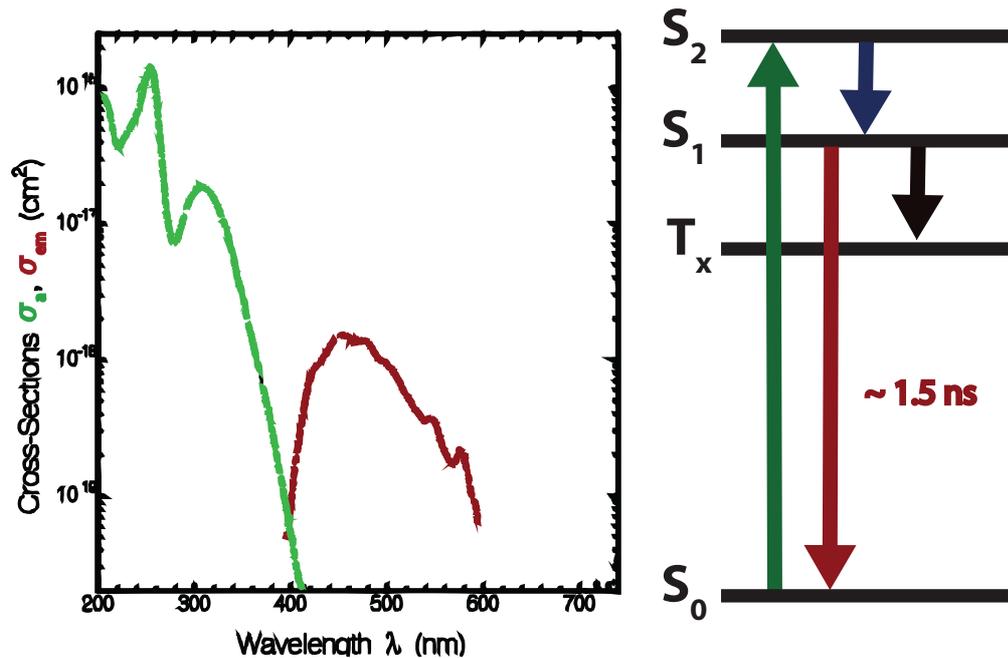


Abb. 6.7: Grund für die Abweichung der gemessenen und berechneten strahlenden Geschwindigkeitskonstante für PT. Das Spektrum der Absorption (grün) und Fluoreszenz (rot) sind nicht spiegelbildlich (linke Seite, entnommen aus^[222]). Die Anregung (rechte Seite, grün) erfolgt in den S_2 -Zustand. Von dort aus erfolgt im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer schnelle innere Konversion (blau) zum S_1 -Zustand. Fluoreszenz (rot) erfolgt dann vorwiegend aus dem S_1 -Zustand.

Berg-Auswertung (siehe Abschnitt 3.3) ermittelt. Obwohl diese in der Regel gute Ergebnisse liefert, wurde eine stark abweichende Lebensdauer von 270 ps ermittelt. Die Erklärung dafür konnte in der Literatur^[222] (siehe Abb. 6.7) gefunden werden. Es zeigt sich, dass Absorption und Fluoreszenz für PT nicht spiegelbildlich sind. Das bedeutet, dass nicht der S_1 -, sondern der S_2 -Zustand angeregt wurde. Demnach wurde für die Strickler-Berg-Auswertung die Integration nicht über die Absorptionsbande des S_1 -, sondern des S_2 -Zustandes durchgeführt. Ist die strahlende Geschwindigkeitskonstante k_{rad} für den S_1 -deutlich kleiner als für den S_2 -Zustand, ergibt sich bei korrekter Integration auch eine deutlich größere Zerfallszeit.

Die mit den früheren Zeiten assoziierten Prozesse konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden, es ist aber durchaus möglich, dass zu mindestens einer der Prozesse eine innere Konversion zwischen angeregten Singulettzuständen beschreibt.

Nachdem die Chromophore einzeln betrachtet wurden, steht der Vergleich zu dem kombinierten System an. Die transiente Absorptionsmessung ist als Konturdarstellung auf der linken Seite in Abbildung 6.8 dargestellt. Beachtet werden muss bei der Betrachtung dieser und aller folgenden Abbildungen, dass entsprechend Abbildung 6.1 bei 330 nm Anregungswellenlänge (im übrigen auch bei jeder anderen Anregungswellenlänge) sowohl

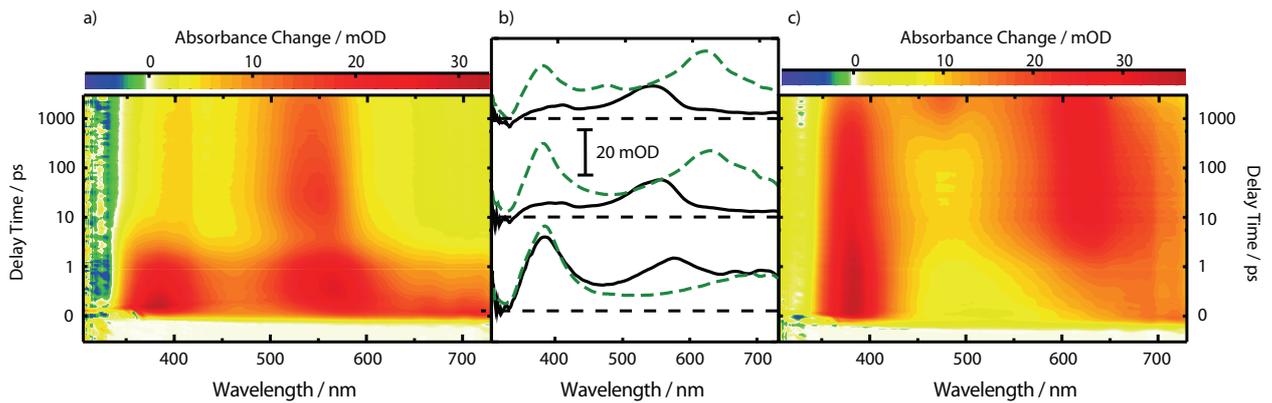


Abb. 6.8: Vergleich der transienten Spektren von sb078 (links) und der Summe der gewichteten Spektren von AQ-Ugi (Gewichtung: 0,79) und PT-Ugi (Gewichtung: 0,35)(rechts). Die Abbildung ist Ref.^[43] entnommen. Mittig sind die transienten Spektren bei 100 fs, 10 ps und 1000 ps abgebildet. sb078 ist in schwarz, die Summe der einzelnen Chromophore in grün gehalten. Die Gewichtung ergibt sich aus den molaren Absorptionskoeffizienten bei der Anregungswellenlänge (siehe Abb. 6.1).

der AQ-, als auch der PT-Chromophor angeregt wird. AQ absorbiert stärker (Verhältnis 3:1) und im Folgenden wird bei den Interpretationen davon ausgegangen, dass das Verhalten bei angeregtem AQ-Chromophor dominiert. Auf der rechten Seite in Abbildung 6.8 befindet sich die nach Absorptionskoeffizient und Konzentration gewichtete Summe der Spektren aus Abbildung 6.3 und 6.5. Sind die Chromophore auch im angeregten Zustand von einander unbeeinflusst, sollte dieses Spektrum gleich dem Spektrum von sb078 sein. Es ist offensichtlich, dass dies nicht der Fall ist. Die einzigen Gemeinsamkeiten sind die Position des Grundzustandsausbleichens – die Position der stationären Absorptionsbanden ist in allen Molekülen gleich (siehe Abb. 6.1) – und eine Absorptionsbande <400 nm ist in beiden Fällen zu beobachten. Im Spektrum von sb078 zerfällt diese allerdings sehr schnell, wohingegen sie in den beiden isolierten Chromophoren über einen langen Zeitraum bestehen bleibt. Da der Singulettzustand des Phenothiazin im sb078 sehr schnell gelöscht wird (siehe Abschnitt 6.1), muss der ladungsgetrennte Zustand recht schnell entstehen. Zudem ist zu erwarten, dass die Ladungstrennung lange bestehen bleibt. In der mittleren Darstellung in Abbildung 6.8 befinden sich transiente Spektren bei 0,1, 10 und 1000 ps. Die Spektren von sb078 unterscheiden sich auch in dieser Darstellungsart erheblich von der Summe der einzelnen Chromophorspektren. Zudem ist zu jedem Zeitpunkt eine dominante Bande bei ~ 550 nm vorhanden. Besonders eindrucksvoll ist, dass sich das Spektrum von sb078 bereits nach 0,1 ps mit dieser Bande von den anderen Spektren abhebt. Es bleibt festzustellen, ob diese Bande dem ladungsgetrennten Zustand zugehörig ist.

Die Ladungstrennung führt dazu, dass der Elektronakzeptor (AQ) eine negative Ladung und Radikalcharakter erhält. Der Elektronendonator (PT) verliert die negative Ladung und wird

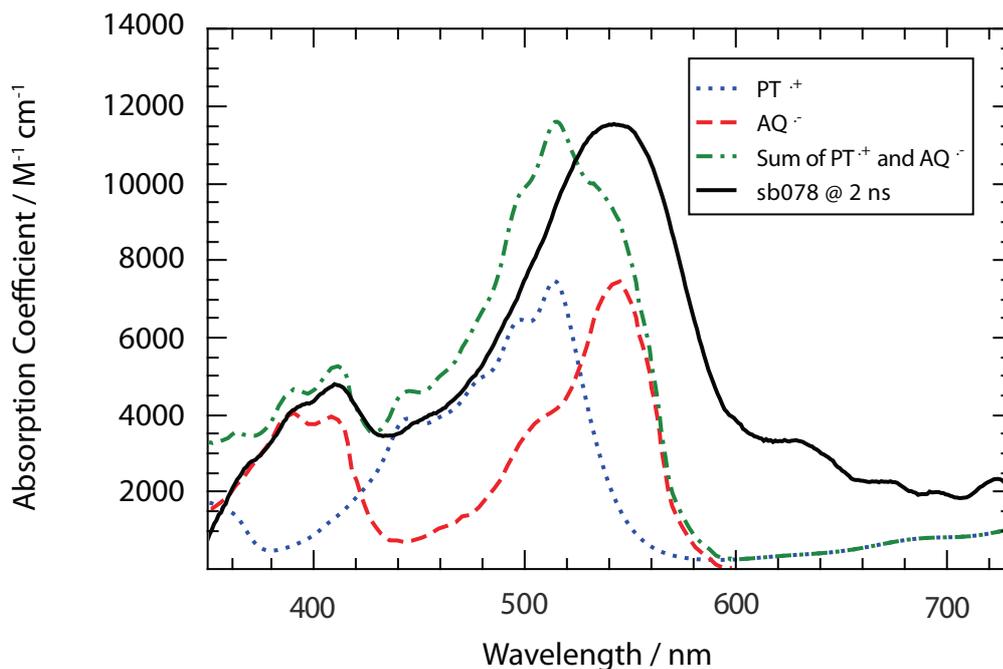


Abb. 6.9: Vergleich des transienten Absorptionsspektrums von sb078 bei 2 ns Verzögerungszeit (schwarz) mit den Radikalspektren der einzelnen Chromophore (entnommen aus Ref. ^[43]). Das Spektrum von $\text{PT}^{\bullet+}$ ist in blau, dass von $\text{AQ}^{\bullet-}$ in rot und die Summe dieser beiden Spektren in grün dargestellt. Die Skalierung des Spektrums von sb078 bezieht sich auf das Maximum des Summenspektrums.

zum Radikalkation. Die Radikalspektren von $\text{AQ}^{\bullet-}$ ^[225] und N-Ethylphenothiazin⁺• (Synthese durch Umsetzung von einem Äquivalent N-Ethylphenothiazin mit 1,1 Äquivalenten Nitrosyltetrafluoroborat bei -25°C ^[43]) sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Ihre Summe ähnelt in Form und Position stark dem Spektrum von sb078. Die Position der Bande ist etwas verschoben, was auf die starke Empfindlichkeit des $\text{AQ}^{\bullet-}$ -Spektrums auf die Umgebung zurückzuführen sein kann ^[196,225,226].

6.2.2 Bildung und Zerfall des ladungstrennten Zustandes

Aus der Ähnlichkeit der transienten Absorptionsbande zu den Radikalspektren wurde geschlossen, dass der Elektrontransfer statt gefunden hat. Es zeigt sich zudem anhand der transienten Spektren, dass die charakteristische Bande bei ~ 550 nm bereits nach 100 fs vorhanden und über den vollständigen Messzeitraum erhalten bleibt. Bildung und Zerfall des ladungstrennten Zustandes kann demnach über den zeitlichen Verlauf dieser Bande (siehe Abb. 6.10 unten) verfolgt werden. Nach einem sehr schnellen anfänglichen Anstieg folgt ein Zerfall im unteren Pikosekundenbereich dem sich wiederum ein weiterer Anstieg und neuerlicher Zerfall des Signals anschließt. Diese Signaländerungen finden

sich in den Amplitudenspektren (siehe Abb. 6.10 mittig) wieder. Unter der Annahme, dass die Vorgänge aus dem angeregten Anthrachinon dominieren, ergibt sich folgendes Bild: Die Interkombination aus dem Singulettzustand des AQs findet bekanntermaßen mit einigen 100 fs statt^[195,196], so dass das erste Amplitudenspektrum mit der Zeitkonstante $\tau_1 = 0.3$ ps die Entvölkerung des Singulettzustandes beschreibt. Im Amplitudenspektrum ist deutlich die Entstehung der Bande bei 550 nm zu beobachten. Damit muss mit dieser Zeitkonstante der Singulettzustand des AQs in miteinander konkurrierenden Prozessen in den Triplettzustand ^3AQ und einen Singulett korrelierten Radikalpaarzustand $^1\text{AQ}^\bullet\text{-PT}^+\bullet$ übergehen (siehe Abb. 6.14). Im anschließenden Amplitudenspektrum mit der Zeitkonstante τ_2 ist ein Zerfall dieses Radikalpaars zu beobachten. Das aus dem Singulettzustand gebildete Radikalpaar zerfällt demnach mit einer schnellen Zeitkonstante von ~ 1 ps. Mit τ_3 findet ein erneuter Anstieg des Radikalpaars statt. Zudem zerfallen Banden bei ~ 360 und ~ 590 nm, die mit der (stark umgebungsabhängigen) Struktur des Anthrachinontripletts recht gut übereinstimmen. Da das $^1\text{AQ}^\bullet\text{-PT}^+\bullet$ -Radikalpaar sowie der ^1AQ -Zustand bereits entvölkert sind, kann der Prozess nur aus dem ^3AQ -Zustand statt finden. Demnach bildet sich aus diesem Zustand mit ~ 7 ps ein Triplett korrelierter Radikalpaarzustand $^3\text{AQ}^\bullet\text{-PT}^+\bullet$ (siehe Abb. 6.14). Die Zeitkonstante τ_4 konnte keinem Prozess zugeordnet werden. Die Signatur passt, trotz der spektralen Lage, aufgrund ihrer Struktur nicht zu dem Radikalpaar. Eventuell ist dieser Zerfall auf angeregtes PT zurückzuführen, welches $\sim 25\%$ der Anregungsphotonen absorbiert und demnach einen nicht ganz unerheblichen Anteil an transientem Signal aufweisen muss. Das Offsetspektrum ΔA_∞ entspricht dem Spektrum bei 2 ns (siehe Abb. 6.9) und zeigt demnach, dass der ladungstrennte Zustand weit über den Messzeitraum der Femtosekundenmessung erhalten bleibt.

Hier knüpft die Laser-Flashphotolyse an, die den Zeitbereich von einigen 10 Nanosekunden bis hin zu Mikrosekunden abdeckt (siehe Abschnitt 3.3). Die Messungen in AQ-Ugi, H-PT und sb078 erstrecken sich von 270 bis 600 nm. Es wurden Zeitverläufe im Abstand von 5 nm aufgenommen. Für alle Messungen ist das Signal-zu-Rauschverhältnis schlecht und eine Darstellung wie sie für die Femtosekunden transienten Absorptionsmessungen gewählt wurde ist nicht zweckmäßig. Ziel der Nanosekundenmessungen ist es, den Zerfall des Triplettzustandes von AQ und PT, sowie des Radikalpaars $^3\text{AQ}^\bullet\text{-PT}^+\bullet$ zu beobachten und die Zeitkonstante zu ermitteln. In Abbildung 6.11 wird das Offsetspektrum der Femtosekundenmessung mit dem jeweiligen Amplitudenspektrum der Nanosekundenmessung für AQ-Ugi und H-PT verglichen. Die Amplitudenspektren liegen sehr gut übereinander und es ergeben sich Triplett-Zerfallszeiten von $1,7 \mu\text{s}$ für AQ-Ugi (Literaturwert AQ in MeCN $2,5 \mu\text{s}$ ^[203]) und $0,5 \mu\text{s}$ für H-PT (Literaturwert reines PT $2,4 \mu\text{s}$ in MeCN^[224]). Diese Werte müssen allerdings kritisch hinterfragt werden, da die detektierte Absorptionsänderung sich bereits im nichtlinearen Bereich befunden hat. Die Nanosekundenmessungen sollten

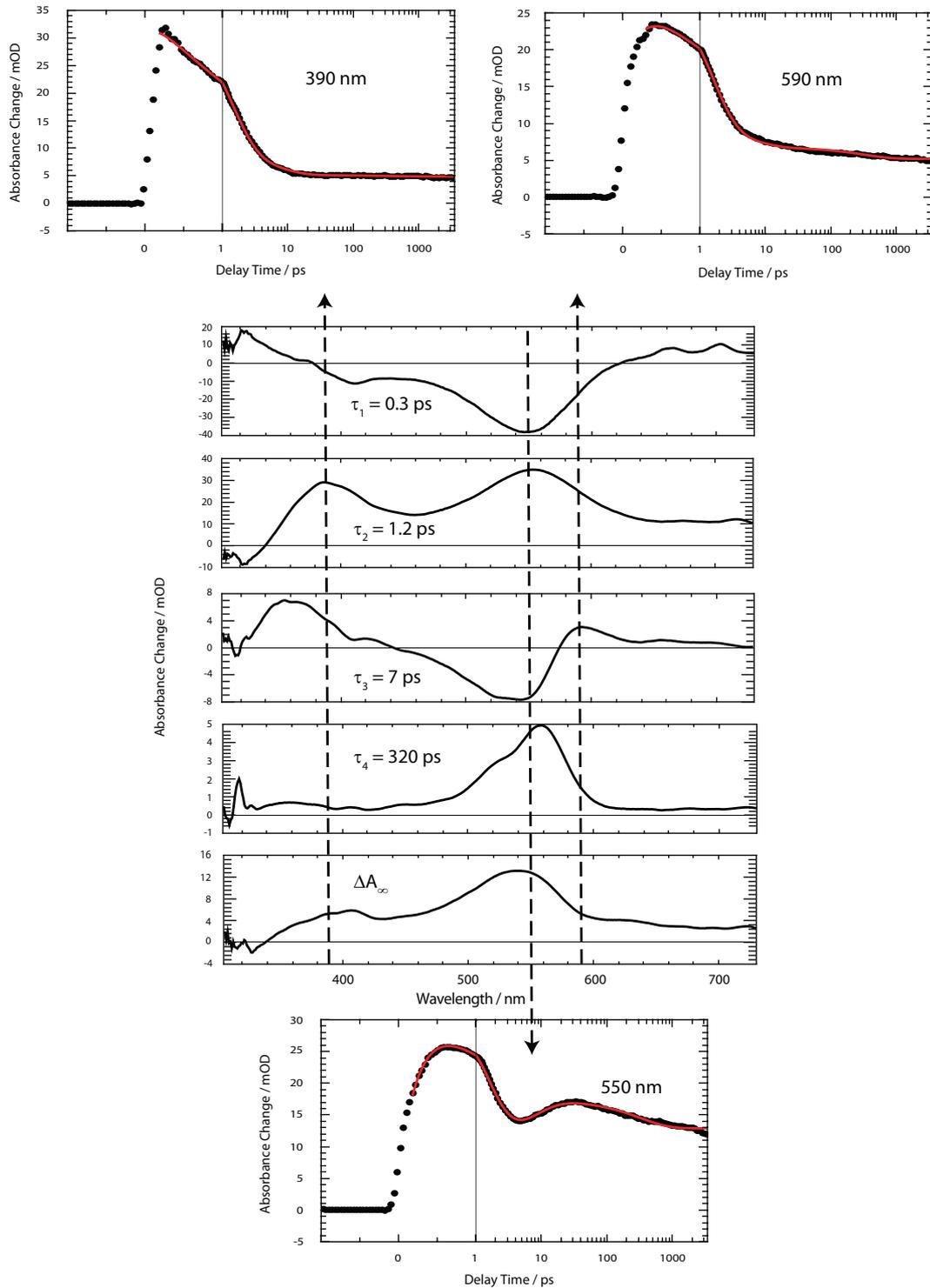


Abb. 6.10: Amplitudenspektren und ausgewählte Zeitverläufe von sb078 (entnommen aus Ref. [43]). Die Anpassung beruht auf der transienten Messung in Abbildung 6.8 links. Bei ausgewählten Wellenlängen (390, 550 und 590 nm) sind zudem Zeitverläufe abgebildet. Die schwarzen Punkte repräsentieren die Messpunkte, die roten Linien die multiexponentielle Anpassung. Die Übereinstimmung der Anpassung mit den Messdaten ist sehr gut, wenn nur Messpunkte ab 180 fs nach dem Zeitnullpunkt berücksichtigt werden. Werden die früheren Messpunkte mit berücksichtigt, wird eine zusätzliche Zeit benötigt. Somit kann ein weiterer schneller Prozess nicht ausgeschlossen werden.

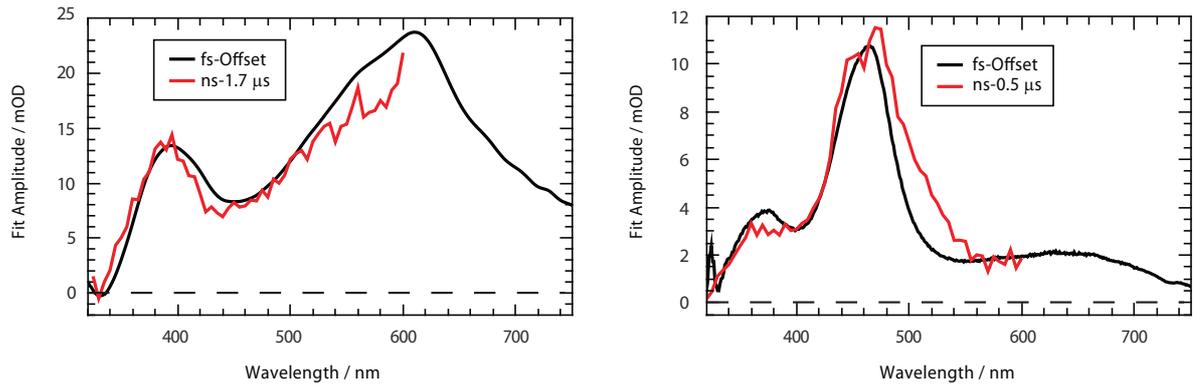


Abb. 6.11: Die Amplitudenspektren des Triplettzerfalls von AQ-Ugi (links) und H-PT (rechts) in rot sind auf das Offsetspektrum der Femtosekundenmessung (schwarz) skaliert (ns-Messungen wurden von Dr. Laura Buschhaus durchgeführt). In beiden Fällen wurde die Messung sauerstoffbefreit durchgeführt.

demnach erneut durchgeführt werden.

Für sb078 ist der Zeitverlauf bei 530 nm unter Ausschluss (schwarz) und Anwesenheit (rot) von Sauerstoff in Abbildung 6.12 dargestellt. Obwohl der Zeitverlauf mit dem besten Signal-zu-Rauschverhältnis gewählt wurde, ist es deutlich, dass eine genaue Aussage über den Zerfall der Bande schwierig ist. Eventuelle Unterschiede zwischen den verschiedenen Messbedingungen gehen im Rauschen unter.

Eine globale Analyse über den Wellenlängenbereich von 300 - 600 nm ergibt einen dominanten Zerfall mit $10 \mu\text{s}$ unter Anwesenheit und $13 \mu\text{s}$ unter Ausschluss von Sauerstoff. Der geringe Unterschied lässt trotz des schlechten Signal-zu-Rauschverhältnisses darauf schließen, dass der vorherrschende Zustand vom Sauerstoff nicht gelöscht wird. Die entsprechenden Amplitudenspektren sind in Abbildung 6.13 dargestellt. In schwarz ist das Offsetspektrum der Femtosekundenmessung zu sehen. Die Nanosekundenmessungen mit (rot) und ohne (grün) Ausschluss von Sauerstoff passen im Bereich der 550 nm Bande sehr gut zu der Femtosekundenmessung. Im Bereich der 400 nm Bande sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Ob diese Unterschiede tatsächlich aus dem Einfluss des Sauerstoffs resultieren, konnte, aufgrund des schlechten Signal-zu-Rauschverhältnisses, nicht geklärt werden. Zur weiteren Untersuchung ist eine erneute Messung mit Konzentration auf das Signal-zu-Rauschverhältnis zwingend erforderlich. Nichtsdestotrotz ist offensichtlich, dass der ${}^3\text{AQ}^{\bullet-}\text{-PT}^{+\bullet-}$ -Zustand mit $\sim 10 \mu\text{s}$ zerfällt.

Aus der Interpretation der Femto- und Nanosekundenmessung ergibt sich das Schema in Abbildung 6.14. Die energetische Lage sowohl des Singulett-, als auch des Triplettzustandes befindet sich deutlich über der des ladungstrennten Zustandes und ermöglicht den Übergang. Zusammenfassend geht das Molekül nach Anregung in den ${}^1\text{AQ}$ -Zustand mit einer Zeitkonstante von $\sim 0,3 \text{ ps}$ zu einem Teil in den ${}^3\text{AQ}$ -Zustand und zum anderen in

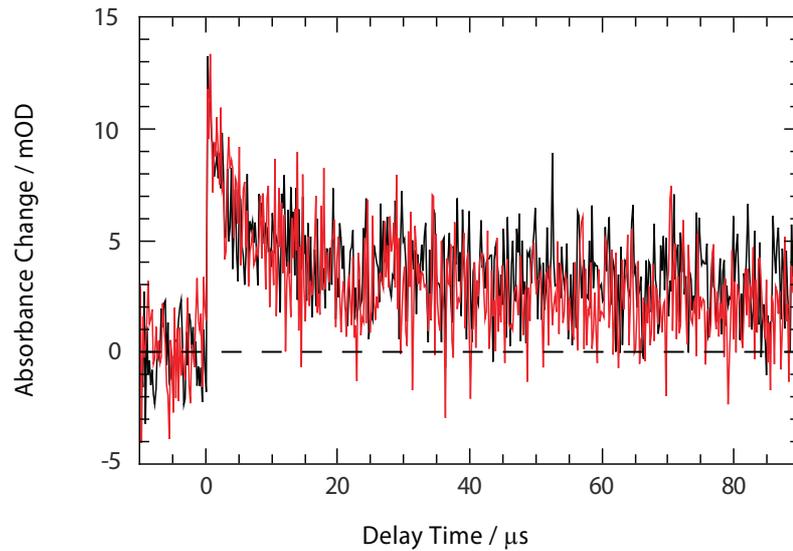


Abb. 6.12: Zeitverlauf der Nanosekundenmessung von sb078 mit (schwarz) und ohne (rot) den Ausschluss von Sauerstoff bei 530 nm (Messungen wurden von Dr. Laura Buschhaus durchgeführt).

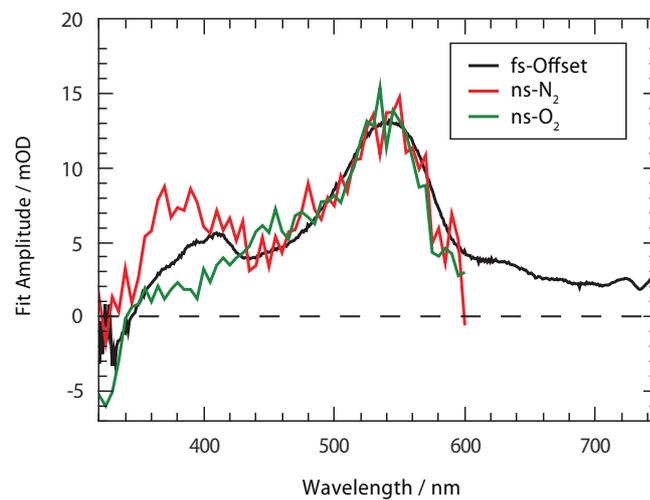


Abb. 6.13: Zerfall des ladungstrennten Zustandes (ns-Messungen wurden von Dr. Laura Buschhaus durchgeführt). Das Amplitudenspektrum mit einer Zerfallszeit ~ 10 ns der Nanosekundenmessung mit (rot) und ohne (grün) den Ausschluss von Sauerstoff ist skaliert auf das Offsetspektrum der Femtosekundenmessung aufgetragen.

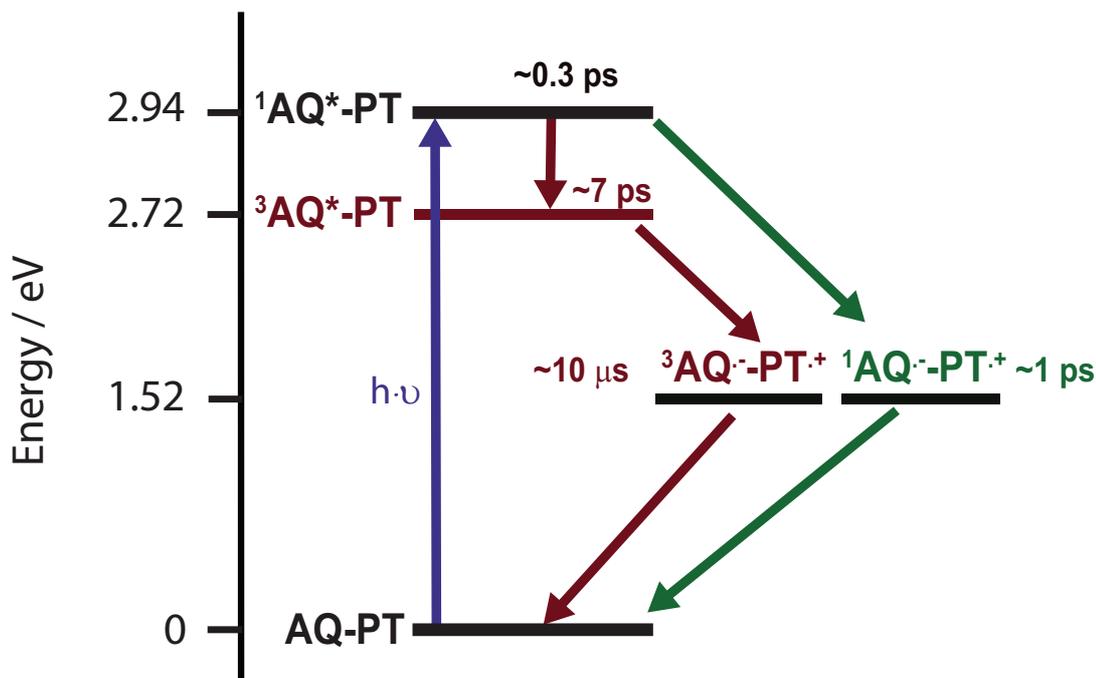


Abb. 6.14: Kinetisches Schema der Vorgänge im angeregten sb078 (entnommen aus Ref. [43]). Die energetische Lage des ladungsgetrennten Zustandes wurde mit der Gleichung nach Rehm und Weller ermittelt (siehe Gleichung 2.44). Die Lage des Singulett-^[201] und Triplettzustandes^[10] wurde unter der Annahme, dass sie gleich der reinen Anthrachinons sind, der Literatur entnommen. Die energetische Lage des ladungsgetrennten Zustandes berechnet sich mit Gleichung 2.44 unter Vernachlässigung von ΔE_{00} . Aus den mittels Cyclovoltammetrie gewonnenen^[43] Redoxpotentialen E_{Ox}^0 (700 mV) und E_{Red}^0 (-820 mV) ergibt sich ein Wert von 1,52 eV.

den Singulett korrelierten Radikalpaarzustand $^1AQ^{\bullet}-PT^{+\bullet}$ über. Der gebildete ladungsgetrennte Zustand zerfällt mit ~ 1 ps zum Grundzustand. Vom 3AQ -Zustand ausgehend wird der Triplett korrelierte Radikalpaarzustand $^3AQ^{\bullet}-PT^{+\bullet}$ mit ~ 7 ps gebildet. Die Zerfallszeit dieses Zustandes ergibt sich mit ~ 10 μ s aus der Nanosekundenmessung.

Es sind bereits zahlreiche Untersuchungen literaturbekannt in denen AQ als Elektronakzeptor fungiert. In einer dieser Untersuchungen an DNA-gebundenem Anthrachinon^[227] wurde ein zu dem hier beschriebenen analoges Verhalten beobachtet. Die erhaltenen Bildungs- (< 300 fs aus dem Singulett- und < 1 ps aus dem Triplettzustand) und Zerfallszeiten (< 10 ps des Singuletttrikalpaars und > 10 ns des Tripletttrikalpaars) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den im Zuge dieser Arbeit gemessenen Werten.

Ein wichtiger Aspekt ist die Quantenausbeute des Elektrontransfers. Diese kann z.B. über einen Vergleich mit den Triplettquantenausbeuten der einzelnen Chromophore bestimmt werden. Die Triplettquantenausbeute für PT in MeCN ($\phi_T = 0,54$) ist aus der Literatur^[228] bekannt. Für Anthrachinon ist der Wert in Benzol ($\phi_T = 0,9$) in der Literatur^[229] angege-

ben. Da für Anthrachinon in Acetonitril sehr schnelle Interkombination statt findet, kann davon ausgegangen werden, dass die Triplettquantenausbeute in Acetonitril bei einem ähnlich hohen Wert liegt. Aus der Literatur konnten auch die molaren Absorptionskoeffizienten der Triplettzustände von PT ($\epsilon_{460nm} = 19800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in MeCN^[224]) und AQ ($\epsilon_{370nm} = 12900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in Benzol^[230]) entnommen werden. Aus den Triplettquantenausbeuten und den Absorptionskoeffizienten konnte eine Konzentration angeregter Moleküle berechnet werden. Diese betrug $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ für die angegebenen Literaturwerte von AQ und $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ für die angegebenen Literaturwerte von PT. Diese Werte liegen um $\sim 50\%$ auseinander, das kann zum einen daran liegen, dass die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten von Triplettzuständen und auch die Triplettquantenausbeute schwierig ist und zum anderen daran, dass die Literaturwerte sich auf AQ in Benzol und nicht in MeCN beziehen. Zudem entsprechen die hier untersuchten Moleküle nicht genau denen aus der Literatur. Unter Berücksichtigung der zahlreichen Fehlerquellen, ist die Abweichung durchaus im akzeptablen Rahmen. Mit der Konzentration angeregter Moleküle kann mittels des Absorptionskoeffizienten des ladungstrennten Zustandes von sb078 dessen Quantenausbeute bestimmt werden. Der Absorptionskoeffizient des ladungstrennten Zustandes ergibt sich aus der Summe der Absorptionskoeffizienten der einzelnen Radikale (siehe Abb. 6.9) und beträgt im Maximum ungefähr $12000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Damit ergibt sich für die Quantenausbeute ein Wert von 0,4 bzw. 0,27. Dieser Wert bezieht sich ausschließlich auf die aus dem Triplettzustand entstandene Ladungstrennung. Der aus dem Singulettzustand stammende (nicht zu vernachlässigende^[227]) Anteil ist für etwaige Anwendungen aufgrund der schnellen Zerfallszeit nicht verfügbar. Sollte es gelingen die Ladungstrennung aus dem Singulettzustand zu verhindern, könnte die Quantenausbeute des verwertbaren ladungstrennten Zustandes deutlich gesteigert werden.

Für die Nanosekundenmessungen konnte aufgrund der schlecht bestimmten Anregungsparameter und Vergleichbarkeit der verschiedenen Messungen keine Quantenausbeute bestimmt werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass, da im Femtosekundspektrum kein später Zerfall vorhanden ist und im Nanosekundspektrum kein früherer Zerfall zu beobachten ist, in dem recht kurzen nicht abgedeckten Zeitfenster zwischen den Messbereichen kein zusätzlicher Zerfall statt findet. In zukünftigen Messungen sollten die offenen Fragen im Bereich der Nanosekundspektroskopie geklärt werden. Dazu sind Messungen mit einem besseren Signal-zu-Rauschverhältnis nötig. Zudem sollte die Vergleichbarkeit zwischen den Messungen gegeben sein.

6.3 Betrachtung des Elektrontransfers im Rahmen der Marcus-Theorie

Damit der Elektrontransfer so schnell sein kann wie beobachtet, muss der Betrag der freien Reaktionsenthalpie $|\Delta G^0|$ in etwa gleich der Reorganisationsenergie λ sein (siehe Abschnitt 2.2.3).

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 kann über die Gleichung nach Rehm und Weller (siehe Abschnitt 2.2.3 und Gleichung 2.44) bestimmt werden. Je nachdem von welchem Zustand (Singulett oder Triplett) die Ladungstrennung ausgeht, berechnet sich die freie Enthalpie ΔG^0 des Elektrontransfers mit den Redoxpotentialen E_{Ox}^0 (700 mV) und E_{Red}^0 (-820 mV)^[43] zu einem Wert von $\sim 1,2$ bzw. $\sim 1,4$ eV. Im Falle der Rekombination beträgt $\Delta G^0 \sim 1,5$ eV. Damit ist der Elektrontransfer in allen drei Fällen exergonisch.

Zur Berechnung der Lösungsmittelreorganisation λ_S ist der Abstand zwischen den Chromophoren von Bedeutung. Der schnelle Elektrontransfer sowie sterische Gründe legen nahe, dass die Chromophore mit der planaren Seite geschichtet zu einander orientiert sind und ein kleiner Abstand zwischen diesen vorliegt. Dies konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (siehe Abb. 6.15). Zusätzlich wurde die Geometrie mittels „molecular modeling“ (Force Field, MM2), das in die Software Chem3d Pro 12.0 (ChemBioOffice2010, CambridgeSoft) integriert ist, optimiert. Die erhaltene Distanz zwischen den Chromophorzentren d_{DA} beträgt sowohl in der Kristallstruktur, als auch unter optimierter Geometrie $\sim 4,2$ Å.

Zur Abschätzung von λ_S gibt es zwei einfache Kontinuums-Modelle, die Marcus-Theorie^[63] und die von Lippert-Mataga^[231,232]. Aufgrund der kleinen Distanz zwischen den Chromophoren ist die Letztere besser geeignet^[233].

Der Beitrag der Lösungsmittelreorganisation berechnet sich mit der Lippert-Mataga-Gleichung

$$\lambda_S = \frac{\Delta\mu^2}{R^3 4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\epsilon_S - 1}{2\epsilon_S + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \quad (6.1)$$

über die Permittivität des Vakuums ϵ_0 , die Permittivität ϵ_S (37,5)^[234] und den Brechungsindex n (1,344)^[235] des Lösungsmittels Acetonitril, sowie die Änderung des Dipolmoments $\Delta\mu$ und den gemeinsamen effektiven Radius der Chromophore R . Der effektive Radius ergibt sich unter der Annahme einer sphärischen Struktur aus dem Volumen V . Das Volumen wiederum wurde mit dem zuvor bereits verwendeten Programm Chem3d Pro 12.0 auf 500 Å³ (connolly solvent excluded volume) abgeschätzt. Somit ergibt sich für R ein Wert von $4,2$ Å. Die Änderung des Dipolmoments wurde unter der Annahme berechnet,

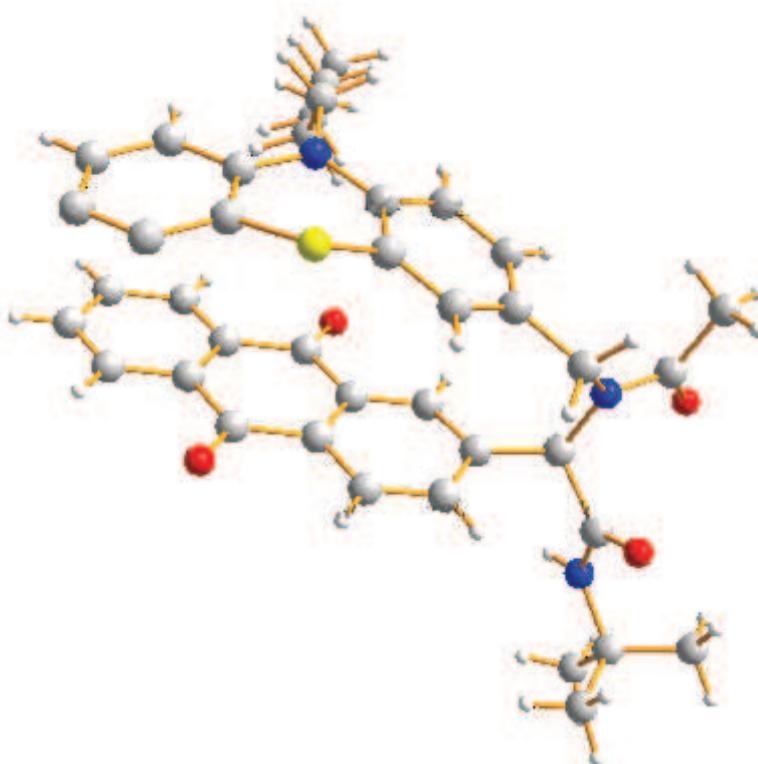


Abb. 6.15: Kristallstruktur der Verbindung sb078. Die Abbildung wurde leicht modifiziert aus Ref.^[40] entnommen. Wasserstoffatome sind als kleine weiße Kugeln, die Kohlenstoffatome als große weiße Kugeln dargestellt. Sauerstoff ist in Rot, Schwefel in Gelb und Stickstoff in Blau gehalten.

dass ausgehend von einem Dipolmoment von Null eine Elementarladung über die Distanz d_{DA} vom Donor auf den Akzeptor übertragen wird ($\sim 20,2$ D). Für λ_S ergibt sich ein Wert von $0,67$ eV.

Die Berechnung des Beitrags λ_i zur Reorganisationsenergie beruht auf Nelsons Vier-Punkte-Methode^[236,237] (durchgeführt von Dr. Vidisha Rai-Constapel^[43], siehe Abb. 6.16). Sie kann verwendet werden wenn, wie in diesem Fall, Donor und Akzeptor unabhängig von einander betrachtet werden können. Dazu werden quantenchemisch die Grundzustandsgeometrien benötigt. Die Optimierung erfolgte mittels Dichtefunktionaltheorie (B3-LYP Funktional, aug-cc-pVTZ Basissatz für AQ und TZVP, bzw. TZVPP Basissatz für PT), welche mit dem Turbomole 6.3^[180] Programm Paket durchgeführt wurde. Sie ergibt die Geometrien in Abbildung 6.17. PT und sein Radikalkation haben C_1 -Symmetrie, AQ und das Radikalanion D_{2h} -Symmetrie. Die vertikalen (v) und adiabatischen (a) Ionisierungsenergien (IE) bzw. Elektronenaffinitäten (EA) sind in Abbildung 6.17 über- und unterhalb der Pfeile angegeben. Die Reorganisationsenergie berechnet sich nun entsprechend Nelsons Vier-Punkte-Methode, indem die adiabatischen Ionisierungsenergien/Elektronenaffinitäten von den vertikalen

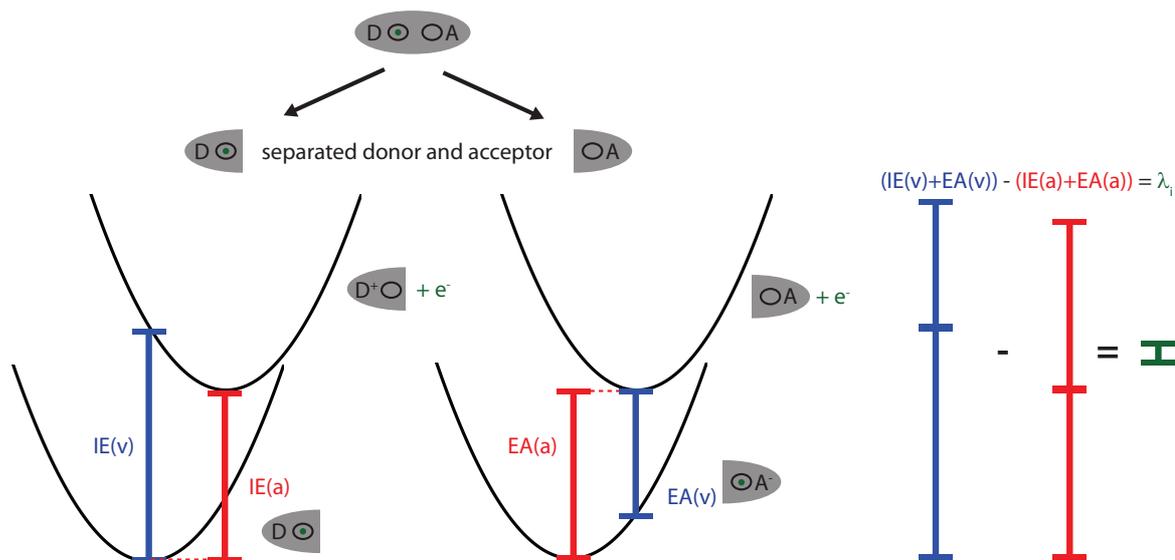


Abb. 6.16: Nelsons Vier-Punkte-Methode. Ausgehend von separiertem Donor und Akzeptor werden die vertikalen (blau) und adiabatischen (rot) Ionisierungsenergien (IE), bzw. Elektronenaffinitäten (EA), bestimmt. Die Differenz zwischen den summierten vertikalen und adiabatischen Beiträgen entspricht dem Beitrag zur Reorganisationsenergie λ_i (grün).

subtrahiert werden. Für λ_i ergibt sich somit ein Wert von 0,47 eV. Addition der beiden Beiträge resultiert in einer Reorganisationsenergie λ von 1,14 eV. In der Tat liegen dieser Wert und der Betrag der Reaktionsenthalpie nahe bei einander und ermöglichen den schnellen Elektrontransfer.

In dem Donor-Akzeptor-System laufen vier verschiedene Elektrontransfer-Prozesse ab (siehe Abb. 6.14). Einer fällt hinsichtlich der Zeitskala aus dem Rahmen: Die Rekombination des Triplett-korrelierten Radikalpaars. Dessen Lebensdauer wird stark von der Spindynamik bestimmt^[238]. Für die anderen soll nun untersucht werden, ob ihre Geschwindigkeitskonstanten im Einklang mit der Marcus-Jortner Theorie (siehe Gleichung 2.42) sind. Dabei wird angenommen, dass abgesehen von der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 , die Parameter für alle Elektronübergänge gleich sind. Für die Temperatur wurde ein Wert von 300 K und für die mittlere Frequenz 1500 cm^{-1} ^[92] gewählt. Der Huang-Rhys-Faktor S (siehe Gleichung 2.43) ergibt sich aus der mittleren Frequenz und dem Beitrag λ_i zur Reorganisationsenergie. Für das Matrixelement V wurde ein Wert von 100 cm^{-1} (für schnelle Prozesse sind Werte bis zu einigen 100 cm^{-1} üblich^[239]) für alle Prozesse angenommen. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten $1,06 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (für den Übergang vom Singulett- zum ladungsgetrenten Zustand), $1,54 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (für den Übergang vom Triplett- zum ladungsgetrenten Zustand) und $7,98 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (für den Übergang vom ladungsgetrenten Zustand zum Grundzustand) weisen für alle Übergänge hohe Werte auf. Alle befinden

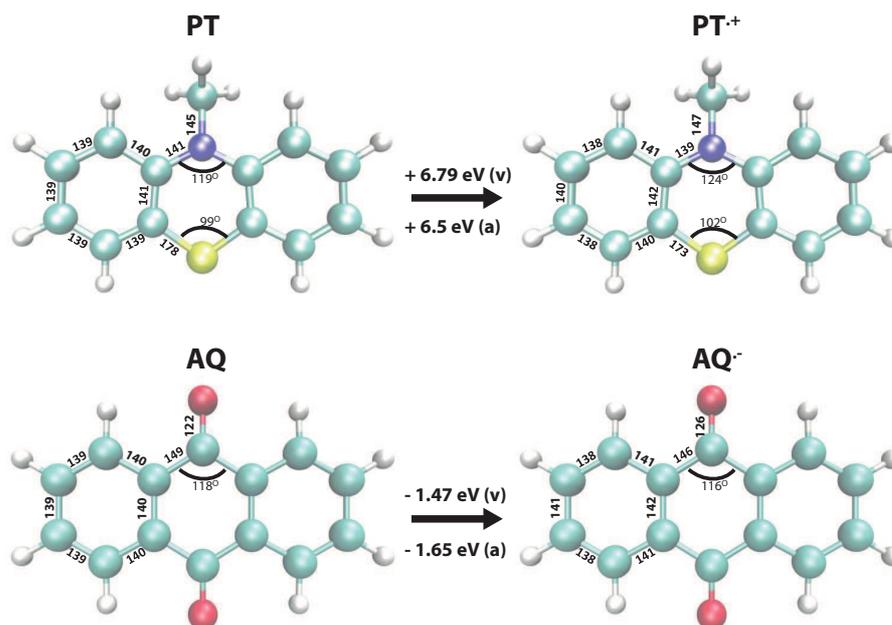


Abb. 6.17: Durch Dichtefunktionaltheorie optimierte Geometrien von PT, PT^{•+}, AQ und AQ^{•-} (entnommen aus Ref. ^[43]). Die Bindungslängen sind in Pikometer angegeben. Die vertikalen (v) und adiabatischen (a) Ionisierungsenergien (für PT) bzw. Elektronenaffinitäten (für AQ) sind ober- bzw. unterhalb der Pfeile angegeben.

sich in der invertierten Marcusregion (siehe grüne Punkte in Abb. 6.18) und es zeigt sich, dass umso weiter der Wert für $|\Delta G^0|$ von der Reorganisationsenergie (1,14 eV) entfernt ist, desto kleiner ist die Geschwindigkeitskonstante. Der Übergang vom Triplett- zum ladungstrennten Zustand hat sich im Experiment als der langsamste der drei Übergänge herausgestellt. Dass dieser in der Berechnung der schnellste ist, liegt unter anderem an der Ungenauigkeit der zur Bestimmung der Reorganisationsenergie verwendeten Parameter.

Für den Einsatz in organischen Photovoltaikzellen ist eine schnelle Bildung bei langem Bestand des ladungstrennten Zustandes nötig. Mit Bildungszeiten <10 ps ist der erste Punkt eindeutig erfüllt. Gemäß van Ramesdonk et al. ^[196] gibt es zwei Möglichkeiten die Dauer eines ladungstrennten Zustandes zu definieren. Dabei ist die absolute Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes von Bedeutung, die relative Lebensdauer im Vergleich zur Bildung hingegen nicht. Deshalb wird im Folgenden die Lebensdauer mit der anderer ladungstrennter Zustände verglichen. Ein kurzer Zerfall wird von van Ramesdonk et al. mit ~ 2 ps angegeben, ein relativ langer mit ~ 130 ns und ein extrem langer mit >900 μ s. Wobei letzteres Beispiel mit hoher Wahrscheinlichkeit kein echter ladungstrennter Zustand ist ^[196]. Mit 10 μ s befindet sich sb078 am oberen Ende dieser Skala und eignet sich demnach – was dieses Kriterium angeht – ausgezeichnet für den Einsatz in organischen Photovoltaikzellen.

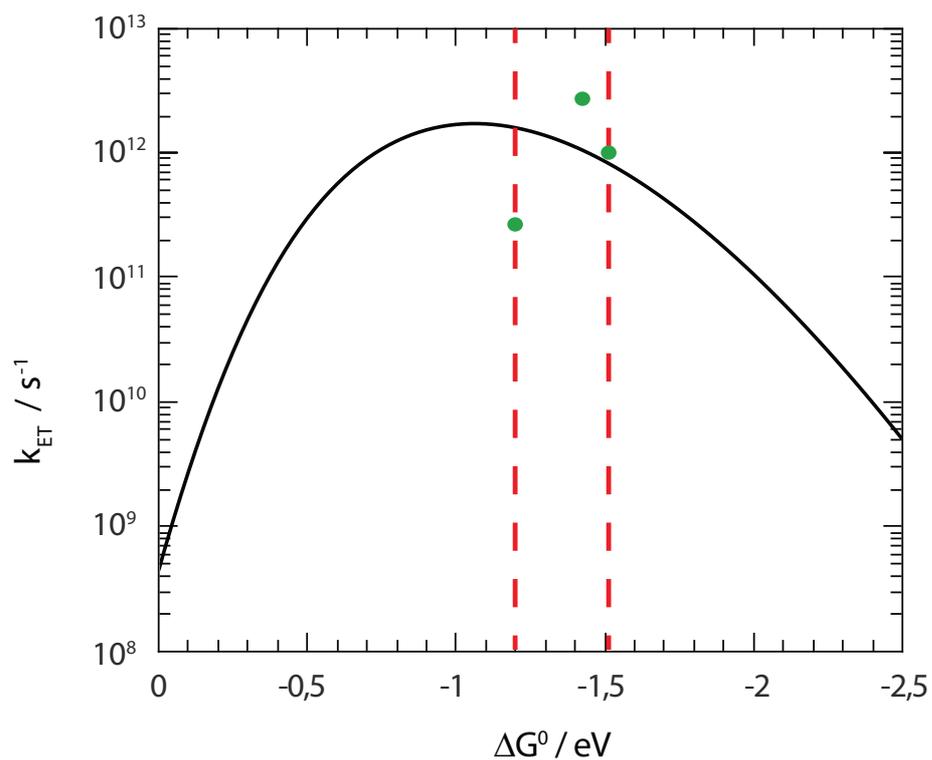


Abb. 6.18: Geschwindigkeitskonstante des Elektrontransfers in Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie. Die für die einzelnen Übergänge bestimmten Reaktionsenthalpien befinden sich allesamt innerhalb des Bereichs der zwei roten gestrichelten Linien. Die grünen Punkte bezeichnen die gemessenen Werte für die stattfindenden Elektrontransferprozesse.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Chemische Struktur der aromatischen Carbonylverbindungen	7
2.1	Jablonski-Diagramm	12
2.2	Franck-Condon-Prinzip	16
2.3	Ursache des spiegelbildlichen Verhaltens von Absorption und Fluoreszenz. .	18
2.4	Schematische Darstellung der Auswirkung des Bahndrehimpulsoperators auf den Übergang von einem $\pi\pi^*$ - zu einem $n\pi^*$ -Zustand.	26
2.5	Beschreibung der Elektrontransferparameter anhand von Potentialkurven. .	29
2.6	Einfluss des Verhältnisses zwischen freier Reaktionsenthalpie und Reorgani- sationsenergie auf die Geschwindigkeitskonstante.	30
2.7	Schematische Erklärung der dynamischen Solvatation	33
3.1	Schematischer Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten transienten Absorp- tionsexperiments.	36
3.2	Schematischer Aufbau der Schmierbildkamera	39
3.3	Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Kerr-Schalters	42
4.1	Schematische Beschreibung des „proximity effects“.	54
4.2	4-Niveau-Schema der Vorgänge in angeregtem TX nach Ley et al.	55
4.3	Chemische Struktur der photolabilen Schutzgruppe	58
4.4	Profil der DFT/MRCI Anregungsenergien entlang eines linear interpolierten Pfads zwischen der $^1\pi\pi^*$ - und $^3\pi\pi^*$ -Minimumsgeometrie.	59
4.5	Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren TXs	62
4.6	Fluoreszenzquantenausbeute TXs in Abhängigkeit des Lösungsmittels . . .	63
4.7	Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Temperatur für TX in TFE, MeOH, MeCN und Cyclohexan	64
4.8	Transiente Absorptionsspektren von TX in TFE, MeOH und 2-Propanol bei Raumtemperatur.	68
4.9	Amplitudenspektren von TX in TFE, MeOH und 2-Propanol	69
4.10	Transientes Absorptionsspektrum von ANBF in MeCN	72

4.11 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren von TX in TFE und MeOH bei Raumtemperatur.	74
4.12 Die Amplitudenspektren von TX in TFE und MeOH aus der Messung mit der Schmierbildkamera	75
4.13 Konturdarstellung der transienten Absorptionsmessungen von TX in TFE und MeOH, ohne und mit Zugabe von 1-MN	77
4.14 Verhalten von TX unter Zugabe des Triplettlöschers 1-MN	77
4.15 Schematische Darstellung der kinetischen Vorgänge nach Zugabe von 1-MN zu TX in TFE und MeOH.	78
4.16 Analyse der spektral integrierten stimulierten Emission als eine Funktion von Wellenzahl und Verzögerungszeit	80
4.17 Temperaturabhängigkeit der transienten Absorption von Thioxanthon in TFE und MeOH	84
4.18 Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten für Thioxanthon in TFE und MeOH	85
4.19 Kinetisches Schema von Thioxanthon in protischen Lösungsmitteln bei Anregung in den tiefsten Singulett-Zustand	89
4.20 Berechnete Fluoreszenzquantenausbeute ausgehend vom vorliegenden kinetischen Modell.	92
4.21 Position der expliziten MeOH- und TFE-Moleküle an TX.	95
4.22 Vergleich der experimentellen und berechneten Spektren.	96
4.23 Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten, sowie der Singulett-Triplett-Energielücke zwischen Experiment und quantenchemischen Berechnungen für TX in TFE und MeOH.	97
4.24 Zeitverlauf der transienten Absorption von Thioxanthon in MeOH bei 635 nm für 400 und 370 nm Anregung	99
4.25 Transiente Spektren von TX in MeOH bei 400 und 370 nm Anregung.	101
4.26 Analyse der spektral integrierten stimulierten Emission als eine Funktion von Wellenzahl und Verzögerungszeit für Thioxanthon in MeOH bei Anregung mit 370 nm	102
4.27 Amplitudenspektren von Thioxanthon in MeOH bei 400 und 370 nm Anregung.	103
4.28 Schematische Darstellung des Einflusses der Anregungsenergie auf die möglichen Übergänge nach Anregung	105
4.29 Kinetisches Schema der Vorgänge nach Anregung von Thioxanthon in protischen Lösungsmitteln mit Überschussenergie in den tiefsten Singulett-Zustand	106
4.30 Transiente Absorptionsspektren von Thioxanthon in DMSO, MeCN und Aceton bei Raumtemperatur.	108

4.31	Amplitudenspektren von Thioxanthon in DMSO, MeCN und Aceton	109
4.32	Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren von Thioxanthon in MeCN bei Raumtemperatur.	110
4.33	Amplitudenspektren von Thioxanthon in MeCN aus der Messung mit dem Kerr-Schalter	110
4.34	Integral der stimulierten Emission als eine Funktion von Wellenzahl und Verzögerungszeit für Thioxanthon in MeCN bei Anregung mit 370 nm . . .	111
4.35	Amplitudenspektren von Thioxanthon in DMSO bei 400 und 370 nm Anregung, sowie MeCN bei 370 nm Anregung	114
4.36	Transiente Absorptionsspektren von Thioxanthon in Cyclohexan bei Raumtemperatur.	115
4.37	Amplitudenspektren von Thioxanthon in Cyclohexan	116
4.38	Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren von Thioxanthon in Cyclohexan bei Raumtemperatur	117
4.39	Amplitudenspektren von Thioxanthon in Cyclohexan aus der Messung mit dem Kerr-Schalter	118
4.40	Mögliches kinetisches Schema der Vorgänge nach Anregung von Thioxanthon in unpolaren Lösungsmitteln	119
5.1	Stationäre Absorptionsspektren der Anthrachinonderivate in Acetonitril . .	121
5.2	Konturdarstellung der transienten Absorptionsspektren der betrachteten Anthrachinonderivate in Acetonitril	124
5.3	Transiente Absorptionsspektren der Anthrachinonderivate in Acetonitril bei 100 ps	125
5.4	Skalierte transiente Absorptionsspektren ausgewählter Anthrachinonderivate bei 100 ps	126
6.1	Stationäre Absorptionsspektren der Verbindungen sb078, AQ-Ugi und PT-Ugi.	129
6.2	Stationäre Fluoreszenzspektren von N-Hexylphenothiazin, Anthrachinon und sb078	130
6.3	Transiente Absorptionsspektren von AQ-Ugi in MeCN bei Raumtemperatur.	131
6.4	Amplitudenspektren von AQ-Ugi in MeCN	132
6.5	Transiente Absorptionsspektren von PT-Ugi in MeCN bei Raumtemperatur.	133
6.6	Amplitudenspektren von PT-Ugi in MeCN	133
6.7	Grund für die Abweichung der gemessenen und berechneten strahlenden Geschwindigkeitskonstante für PT.	134
6.8	Vergleich der transienten Spektren von sb078 und der Summe der gewichteten Spektren von AQ-Ugi und PT-Ugi	135

6.9	Vergleich des transienten Absorptionsspektrums von sb078 bei 2 ns Verzögerungszeit mit den Radikalspektren der einzelnen Chromophore	136
6.10	Amplitudenspektren und ausgewählte Zeitverläufe von sb078	138
6.11	Amplitudenspektren des Triplettzerfalls von AQ-Ugi und H-PT	139
6.12	Zeitverlauf der Nanosekundenmessung von sb078 mit und ohne den Abschluss von Sauerstoff bei 530 nm	140
6.13	Amplitudenspektren des Zerfalls des ladungstrennten Zustandes	140
6.14	Kinetisches Schema der Vorgänge im angeregten sb078	141
6.15	Kristallstruktur der Verbindung sb078.	144
6.16	Nelsons Vier-Punkte-Methode.	145
6.17	Durch Dichtefunktionaltheorie optimierte Geometrien von PT, PT ⁺ •, AQ und AQ•	146
6.18	Geschwindigkeitskonstante des Elektrontransfers in Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie.	147

Tabellenverzeichnis

2.1	Typische Geschwindigkeitskonstanten photophysikalischer Prozesse	13
4.1	Physikalische Daten der verwendeten Lösungsmittel	60
4.2	Aus den stationären Messungen erhaltene spektroskopische Werte	65
4.3	Temperaturabhängigkeit der photophysikalischen Parameter von Thioxan- thon in TFE und MeOH	86
4.4	Temperaturabhängigkeit elementarer Geschwindigkeitskonstanten für Thi- oxanthon in TFE und MeOH	90
5.1	Stationäre molare Absorptionskoeffizienten und Wellenlänge des Absorptions- maximums der Anthrachinonderivate in Acetonitril	122

Literaturverzeichnis

- [1] L.O. Björn. *Photobiology: The Science of Life and Light*. Springer, 2007.
- [2] Harry Wirth and Karin Schneider. Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland. *Fraunhofer ISE*, 2014.
- [3] Hans Peter Latscha, Uli Kazmaier, and Helmut Alfons Klein. *Chemie Basiswissen/Band 2 (Organische Chemie)*. Springer-Lehrbuch, 2008.
- [4] N.J. Turro, V. Ramamurthy, and J.C. Scaiano. *Principles of Molecular Photochemistry. An Introduction*. University Sciences Books, Sausalito, California, 2009.
- [5] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie, Dritte Auflage*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
- [6] Jürgen Kiefer and Joachim Benschel. *Ultraviolette Strahlen*. de Gruyter, 1977.
- [7] Robin M. Hochstrasser, Hanspeter Lutz, and Gary W. Scott. The dynamics of populating the lowest triplet state of benzophenone following singlet excitation. *Chemical Physics Letters*, 24(2):162–167, 1974.
- [8] D. E. Damschen, C. D. Merritt, D. L. Perry, G. W. Scott, and L. D. Talley. Intersystem Crossing Kinetics of Aromatic Ketones in the Condensed Phase. *J. Phys. Chem.*, 82:2268–2272, 1978.
- [9] C. Ley, F. Morlet-Savary, P. Jacques, and J. P. Fouassier. Solvent dependence of the intersystem crossing kinetics of thioxanthone. *Chemical Physics*, 255:335–346, 2000.
- [10] William G. Herkstroeter, Angelo A. Lamola, and George S Hammond. Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution. XXVIII. Values of Triplet Excitation energies of Selected Sensitizers. *Journal of the American Chemical Society*, 86(21):4537–4540, 1964.
- [11] Petr Klán, Tomas Solomek, Christian G. Bochet, Aurélien Blanc, Richard Givens, Marina Rubina, Vladimir Popik, Alexey Kostikov, and Jakob Wirz. Photoremovable Protecting Groups in Chemistry and Biology: Reaction Mechanisms and Efficacy. *Chemical Reviews*, 113:119–191, 2013.

-
- [12] Jean-Pierre Fouassier. *Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: fundamentals and applications*. Hanser, 1995.
- [13] Demet Karaca Balta, Nergis Arsu, Yusuf Yagci, Steffen Jockusch, and Nicholas J. Turro. Thioxanthone-anthracene: a new photoinitiator for free radical polymerization in the presence of oxygen. *Macromolecules*, 40(12):4138–4141, 2007.
- [14] Christiane Müller, Andreas Bauer, and Thorsten Bach. Light-Driven Enantioselective Organocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(36):6640–6642, 2009.
- [15] D. Wöll, J. Smirnova, W. Pfeleiderer, and U. E. Steiner. Highly efficient photolabile protecting groups with intramolecular energy transfer. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(18):2975–2978, 2006.
- [16] Dominik Wöll, Julia Smirnova, Marina Galetskaya, Tamara Prykota, Jochen Bühler, Klaus-Peter Stengele, Wolfgang Pfeleiderer, and Ulrich E. Steiner. Intramolecular Sensitization of Photocleavage of the Photolabile 2-(2-Nitrophenyl) propoxycarbonyl (NPPOC) Protecting Group: Photoproducts and Photokinetics of the Release of Nucleosides. *Chemistry-a European Journal*, 14(21):6490–6497, 2008.
- [17] Juan Seguro, Norman S. Allen, Michele Edge, Aitor Parrondo, and Ian Roberts. Photocuring activity of several commercial, near UV activated photoinitiators in clear and pigmented systems. *Journal of Coatings Technology*, 71(894):61–67, 1999.
- [18] Kazutaka Hirakawa, Mami Yoshida, Shinji Oikawa, and Shosuke Kawanishi. Base Oxidation at 5' Site of GG Sequence in Double-stranded DNA Induced by UVA in the Presence of Xanthone Analogues: Relationship Between the DNA-damaging Abilities of Photosensitizers and Their HOMO Energies. *Photochemistry and photobiology*, 77(4):349–355, 2003.
- [19] Gertrud Morlock and Wolfgang Schwack. Determination of isopropylthioxanthone (ITX) in milk, yoghurt and fat by HPTLC-FLD, HPTLC-ESI/MS and HPTLC-DART/MS. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385(3):586–595, 2006.
- [20] X. Zhao, C. Tengroth, R. Chen, W.S. Simpson, and T.G. Spiro. Time-resolved Raman Spectroscopy with a Tunable Ultraviolet Kilohertz Nanosecond Laser. *J. Raman Spectrosc.*, 30:773–776, 1999.
- [21] Thomas H. Corbett, Chiab Panchapor, Lisa Polin, Nancy Lowichik, Susan Pugh, Kathryn White, Juiwanna Kushner, Jennifer Meyer, Jennifer Czarnecki, Salina Chinnukroh, et al. Preclinical efficacy of thioxanthone SR271425 against transplanted solid tumors of mouse and human origin. *Investigational new drugs*, 17(1):17–27, 1999.

- [22] James P. Stevenson, Deborah DeMaria, Denise Reilly, Joseph D. Purvis, Martin A. Graham, Graham Lockwood, Marion Drozd, and Peter J. O'Dwyer. Phase I/pharmacokinetic trial of the novel thioxanthone SR233377 (WIN33377) on a 5-day schedule. *Cancer chemotherapy and pharmacology*, 44(3):228–234, 1999.
- [23] K. Iijima, T. Misu, S. Ohnishi, and S. Onuma. The molecular-structure of xanthone as studied by gas-phase electron-diffraction. *J. Mol. Struct.*, 213:263–269, 1989.
- [24] Òscar Rubio-Pons, Luis Serrano-Andrés, Dominique Burget, and Patrice Jacques. A butterfly like motion as a clue to the photophysics of thioxanthone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 179(3):298–304, 2006.
- [25] Vidisha Rai-Constapel, Martin Kleinschmidt, Susanne Salzmann, Luis Serrano-Andrés, and Christel M. Marian. Thioxanthone: on the shape of the first absorption band. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(32):9320–9327, 2010.
- [26] Vidisha Rai-Constapel, Torben Villnow, Gerald Ryseck, Peter Gilch, and Christel M. Marian. Chimeric Behavior of Excited Thioxanthone in Protic Solvents: II. Theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118:11708–11717, 2014.
- [27] Dominik Wöll, Stefan Laimgruber, Marina Galetskaya, Julia Smirnova, Wolfgang Pfeleiderer, Björn Heinz, Peter Gilch, and Ulrich E. Steiner. On the mechanism of intramolecular sensitization of photocleavage of the 2-(2-nitrophenyl) propoxy-carbonyl (NPPOC) protecting group. *Journal of the American Chemical Society*, 129(40):12148–12158, 2007.
- [28] Max Phillips. The Chemistry of Anthraquinone. *Chemical Reviews*, 6(1):157–174, 1929.
- [29] C. Gräbe and C. Liebermann. Ueber Alizarin und Anthracen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1(1):49–51, 1868.
- [30] Hans-Samuel Bien, Josef Stawitz, and Klaus Wunderlich. Anthraquinone dyes and intermediates. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
- [31] Ronald D. McKelvey and Earl W. Malcolm. Anthraquinone/alkali pulping, a literature review. Project 3370, report one: a progress report to the members of the Institute of Paper Chemistry. 1978.
- [32] Norman S. Allen, Graeme Pullen, Milla Shah, Michele Edge, Iain Weddell, Ron Swart, and Fernando Catalina. Photochemistry and photoinitiator properties of 2-substituted anthraquinones: 2. Photopolymerization and flash photolysis. *Polymer*, 36(24):4665–4674, 1995.
- [33] D.D. Breimer and A.J. Baars. Pharmacokinetics and metabolism of anthraquinone laxatives. *Pharmacology*, 14(Suppl. 1):30–47, 1976.

- [34] L. Abu El Heiga, J. Katzhendler, K.F. Gean, and U. Bachrach. Antimalarial activity of substituted anthraquinones. *Biochemical pharmacology*, 39(10):1620–1623, 1990.
- [35] Marcus Pickhardt, Zuzana Gazova, Martin von Bergen, Inna Khlistunova, Yipeng Wang, Antje Hascher, Eva-Maria Mandelkow, Jacek Biernat, and Eckhard Mandelkow. Anthraquinones inhibit tau aggregation and dissolve Alzheimer’s paired helical filaments in vitro and in cells. *Journal of Biological Chemistry*, 280(5):3628–3635, 2005.
- [36] Qing Huang, Guodong Lu, Han-Ming Shen, Maxey Chung, and Choon Nam Ong. Anti-cancer properties of anthraquinones from rhubarb. *Medicinal research reviews*, 27(5):609–630, 2007.
- [37] E. Fingl. *Laxatives and cathartics*. 1980.
- [38] L.E. Sendelbach. A review of the toxicity and carcinogenicity of anthraquinone derivatives. *Toxicology*, 57(3):227–240, 1989.
- [39] J.P. Brown. A review of the genetic effects of naturally occurring flavonoids, anthraquinones and related compounds. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 75(3):243–277, 1980.
- [40] Sarah Bay, Gamall Makhloufi, Christoph Janiak, and Thomas J.J. Müller. The Ugi four-component reaction as a concise modular synthetic tool for photo-induced electron transfer donor-anthraquinone dyads. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 10(1):1006–1016, 2014.
- [41] J. Kožíšek, M. Breza, and L. Ulický. Aromatic Character of Anthraquinone Derivatives. *Chemical Papers*, 47(1):34–37, 1993.
- [42] Q. Zhang, X. Gong, H. Xiao, and X. Xu. Density functional theory study on anthraquinone and its hydroxyl derivatives. *Acta Chimica Sinica-Chinese Edition*, 64(5):381, 2006.
- [43] Sarah Bay, Torben Villnow, Gerald Ryseck, Vidisha Rai-Constapel, Peter Gilch, and Thomas J. J. Müller. The Ugi Four-Component Reaction Route to Photoinducible Electron-Transfer Systems. *ChemPlusChem*, pages 137–141, 2013.
- [44] Alexander Dömling and Ivar Ugi. Multicomponent reactions with isocyanides. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(18):3168–3210, 2000.
- [45] Alexander Dömling. Recent developments in isocyanide based multicomponent reactions in applied chemistry. *Chemical reviews*, 106(1):17–89, 2006.
- [46] James E. Biggs-Houck, Ashkaan Younai, and Jared T. Shaw. Recent advances in multicomponent reactions for diversity-oriented synthesis. *Current opinion in chemical biology*, 14(3):371–382, 2010.

-
- [47] Aleksander Jabłoński. Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Zeitschrift für Physik*, 94(1-2):38–46, 1935.
- [48] P. Klán and J. Wirz. *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*. Wiley, Chichester, 2009.
- [49] William W. Parson. *Modern Optical Spectroscopy, With Exercises and Examples from Biophysics and Biochemistry, Student Edition*. Springer Verlag, 2009.
- [50] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker. *Fundamentals of Physics*. New York: John Wiley & Sons. ISBN 04171339830, 1997.
- [51] M. Kasha. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discuss. Faraday. Soc.*, (9):14–19, 1950.
- [52] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition*. Springer, New York, 2006.
- [53] Hermann Haken and Hans Christoph Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*, volume 1. 2006.
- [54] S. Strickler and R. Berg. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *The Journal of chemical physics*, 37:814–822, 1962.
- [55] Paul A.M. Dirac. The quantum theory of the emission and absorption of radiation. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, pages 243–265, 1927.
- [56] Enrico Fermi and Jay Orear. *Nuclear physics: a course given by Enrico Fermi at the University of Chicago*. University of Chicago Press, 1950.
- [57] R.J. Dwayne Miller, G.L. McLendon, A.J. Nozik, W. Schmickler, and F. Willig. Surface electron transfer processes. 1995.
- [58] R. Englman and J. Jortner. Energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Mol. Phys.*, 18(2):145–164, 1970.
- [59] G.W. Robinson and R.P. Frosch. Theory of electronic energy relaxation in the solid phase. *The Journal of Chemical Physics*, 37(9), 1962.
- [60] Mordechai Bixon and Joshua Jortner. Intramolecular radiationless transitions. *The Journal of Chemical Physics*, 48(2):715–726, 1968.
- [61] Karl F Freed. Radiationless transitions in molecules. *Accounts of Chemical Research*, 11(2):74–80, 1978.
- [62] A. Nitzan. *Chemical Dynamics in Condensed Phase*. Oxford University Press, Oxford, New York, 2006.

- [63] R. A. Marcus. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. *J. Chem. Phys.*, 24(5):966–978, 1956.
- [64] Fernando Bernardi, Massimo Olivucci, and Michael A Robb. Potential energy surface crossings in organic photochemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 25(5):321–328, 1996.
- [65] Ira N. Levine. *Quantum chemistry, 5th Edition*. Allyn Bacon, New York, USA, 2000.
- [66] Hans Albrecht Bethe and Roman W. Jackiw. Intermediate quantum mechanics, 3rd Edition. 1986.
- [67] Phaedon Avouris, William M. Gelbart, and M.A. El-Sayed. Nonradiative electronic relaxation under collision-free conditions. *Chemical Reviews*, 77(6):793–833, 1977.
- [68] Mark Ladd. *Symmetry of Crystals and Molecules*. Oxford University Press, 2014.
- [69] James E. Huheey, Ellen A. Keiter, and Richard L. Keiter. *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. Walter de Gruyter, 2003.
- [70] M. Kasha. From Jablonski to femtoseconds. Evolution of molecular photophysics. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 95(1):15–36, 1999.
- [71] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Dover Publications, 2012.
- [72] Christel M. Marian. Spin-orbit coupling in molecules. *Reviews in computational chemistry*, 17:99–204, 2001.
- [73] M.A. El-Sayed. Spin-orbit coupling and the radiationless processes in nitrogen heterocyclics. *The Journal of Chemical Physics*, 38:2834–2838, 1963.
- [74] R. A. Marcus and Norman Sutin. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Bioenergetics*, 811(3):265–322, 1985.
- [75] Stephen F Nelsen, Jan Adamus, and J Jens WolfF. Comparison of intramolecular electron transfer rate constant with Hush theory for an organic intervalence compound. *Journal of the American Chemical Society*, 116(4):1589–1590, 1994.
- [76] Rudolph A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Reviews of Modern Physics*, 65(3):599–610, 1993.
- [77] JR Miller, LT Calcaterra, and GL Closs. Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates. *Journal of the American Chemical Society*, 106(10):3047–3049, 1984.
- [78] Paul F Barbara, Thomas J Meyer, and Mark A Ratner. Contemporary issues in electron transfer research. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):13148–13168, 1996.

-
- [79] Kun Huang and Avril Rhys. Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 204(1078):406–423, 1950.
- [80] Dieter Rehm and Albert Weller. Bindungszustand und Fluoreszenzspektren von Hetero-Excimeren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 69:183–200, 1970.
- [81] Michael R. Wasielewski and Mark P. Niemczyk. Photoinduced electron transfer in meso-triphenyltriptycenyldipyrromethane-quinones. Restricting donor-acceptor distances and orientations. *Journal of the American Chemical Society*, 106(17):5043–5045, 1984.
- [82] Jonathan S. Lindsey, John K. Delaney, David C. Mauzerall, and Henry Linschitz. Photophysics of a cofacial porphyrin-quinone cage molecule and related compounds: Fluorescence properties, flash transients, and electron-transfer reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 110(11):3610–3621, 1988.
- [83] Khalid A. Abdullah and Terence J. Kemp. Solvatochromic effects in the fluorescence and triplet-triplet absorption spectra of xanthone, thioxanthone and N-methylacridone. *Journal of photochemistry*, 32(1):49–57, 1986.
- [84] Biman Bagchi and Biman Jana. Solvation dynamics in dipolar liquids. *Chemical Society Reviews*, 39(6):1936–1954, 2010.
- [85] T. Elsaesser and W. Kaiser. Vibrational and vibronic relaxation of large polyatomic-molecules in liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 42:83–107, 1991.
- [86] Richard M Stratt and Mark Maroncelli. Nonreactive dynamics in solution: the emerging molecular view of solvation dynamics and vibrational relaxation. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):12981–12996, 1996.
- [87] JC Owrutsky, D Raftery, and RM Hochstrasser. Vibrational relaxation dynamics in solutions. *Annual review of physical chemistry*, 45(1):519–555, 1994.
- [88] Wolfgang Zinth and Ursula Zinth. *Optik: Lichtstrahlen-Wellen-Photonen*. Oldenbourg Verlag, 2013.
- [89] C. Rullière. *Femtosecond laser pulses: principles and experiments*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2 edition, 2005.
- [90] Ximao Feng, Steve Gilbertson, Hiroki Mashiko, He Wang, Sabih D. Khan, Michael Chini, Yi Wu, Kun Zhao, and Zenghu Chang. Generation of isolated attosecond pulses with 20 to 28 femtosecond lasers. *Physical review letters*, 103(18):183901, 2009.
- [91] Eiji J. Takahashi, Pengfei Lan, and Katsumi Midorikawa. Generation of Isolated Attosecond Pulses. pages 47–68, 2013.

- [92] Manfred Hesse. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 2005.
- [93] S. Laimgruber, H. Schachenmayr, B. Schmidt, W. Zinth, and P. Gilch. A femtosecond stimulated Raman spectrograph for the near ultraviolet. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 85(4):557–564, 2006.
- [94] T. Schmierer, G. Ryseck, T. Villnow, N. Regner, and P. Gilch. Kasha or state selective behavior in the photochemistry of ortho-nitrobenzaldehyde? *Photochemical & Photobiological Sciences*, 11:1313–1321, 2012.
- [95] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, and J. Wachtveitl. Noncollinear optical parametric amplifiers with output parameters improved by the application of a white light continuum generated in CaF₂. *Optics Comm.*, 194(4-6):443–448, 2001.
- [96] M. Ziolk, R. Naskrecki, and J. Karolczak. Some temporal and spectral properties of femtosecond supercontinuum important in pump-probe spectroscopy. *Optics Comm.*, 241(1-3):221–229, 2004.
- [97] Katsumi Midorikawa, Hiroyuki Kawano, Akira Suda, Chihiro Nagura, and Minoru Obara. Polarization properties of ultrafast white-light continuum generated in condensed media. *Applied physics letters*, 80(6):923–925, 2002.
- [98] A. Brodeur and S.L. Chin. Band-gap dependence of the ultrafast white-light continuum. *Physical review letters*, 80(20):4406, 1998.
- [99] A. Brodeur, F.A. Ilkov, and S.L. Chin. Beam filamentation and the white light continuum divergence. *Optics Communications*, 129(3–4):193 – 198, 1996.
- [100] J.C. Diels and W. Rudolph, editors. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale. Academic Press Inc. / Elsevier Inc., 2 edition, 2006.
- [101] Klemens Jesse. *Femtosekundenlaser*. Springer, 2005.
- [102] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth. Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, 71(3):457–465, 2000.
- [103] Kent R. Wilson and Vladislav V. Yakovlev. Ultrafast rainbow: tunable ultrashort pulses from a solid-state kilohertz system. *JOSA B*, 14(2):444–448, 1997.
- [104] Gerald Ryseck and Peter Gilch. *fs-Fluorescence spectroscopy in chemistry and biology*. De Gruyter, in press.
- [105] Marc Dittmann, Franziska F. Graupner, Benjamin Maerz, Sven Oesterling, Regina de Vivie-Riedle, Wolfgang Zinth, Martin Engelhard, and Wolfgang Lüttke. Photostability of 4, 4-Dihydroxythioindigo, a Mimetic of Indigo. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(2):591–594, 2014.

-
- [106] G. Mourou and W. Knox. A picosecond jitter streak camera. *Applied Physics Letters*, 36(8):623–626, 1980.
- [107] B. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth, and P. Gilch. A broadband Kerr shutter for femtosecond fluorescence spectroscopy. *Applied Physics B*, 76:809–814, 2003.
- [108] Teja T. Herzog, Gerald Ryseck, Evelyn Ploetz, and Thorben Cordes. The photochemical ring opening reaction of chromene as seen by transient absorption and fluorescence spectroscopy. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 12(7):1202–1209, 2013.
- [109] Thorben Cordes, Nadja Regner, Björn Heinz, Elina Borysova, Gerald Ryseck, and Peter Gilch. The complex photo-rearrangement of a heterocyclic N-oxide: Kinetics from picoseconds to minutes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 206(1):10–17, 2009.
- [110] R.W. Boyd. *Nonlinear Optics. Third Edition*. Academic Press, Amsterdam, Boston, 2008.
- [111] Giulio Cerullo and Sandro De Silvestri. Ultrafast optical parametric amplifiers. *Review of scientific instruments*, 74(1):1–18, 2003.
- [112] S. Arzhantsev and M. Maroncelli. Design and characterization of a femtosecond fluorescence spectrometer based on optical Kerr gating. *Appl. Spectrosc.*, 59(2):206–220, 2005.
- [113] Nikolaus P. Ernsting, Jens Breffke, Dmitry Yu Vorobyev, David A. Duncan, and Inga Pfeffer. Sub-picosecond fluorescence evolution of amino-cyano-stilbenes in methanol: polar solvation obeys continuum theory without evidence of twisting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(15):2043–2049, 2008.
- [114] Eugene Hecht. *Theory and problems of optics*. McGraw-Hill, 1975.
- [115] P. Török, P.D. Higdon, and T. Wilson. On the general properties of polarised light conventional and confocal microscopes. *Optics communications*, 148(4-6):300–315, 1998.
- [116] Ivo H.M. van Stokkum, Delmar S. Larsen, and Rienk van Grondelle. Global and target analysis of time-resolved spectra. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1657(2):82–104, 2004.
- [117] Alfred R. Holzwarth. Data analysis of time-resolved measurements. pages 75–92, 1996.
- [118] Andrei A. Istratov and Oleg F. Vyvenko. Exponential analysis in physical phenomena. *Review of Scientific Instruments*, 70(2):1233–1257, 1999.
- [119] Joseph M. Beechem, Marcel Ameloot, and Ludwig Brand. Global and target analysis of complex decay phenomena. 1985.

- [120] Jan Erik Loeffroth. Time-resolved emission spectra, decay-associated spectra, and species-associated spectra. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(6):1160–1168, 1986.
- [121] Ludwig Fahrmeir, Thomas Kneib, and Stefan Lang. Lineare Regressionsmodelle. *Regression: Modelle, Methoden und Anwendungen*, pages 59–188, 2007.
- [122] Jorge J. Moré. The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory. pages 105–116, 1978.
- [123] Karl Pearson. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 2(11):559–572, 1901.
- [124] Ian Jolliffe. *Principal component analysis*. Wiley Online Library, 2005.
- [125] Aruna K. Mora, Sushant Murudkar, Prabhat K. Singh, NSK Gowthaman, Tulsi Mukherjee, and Sukhendu Nath. Ultrafast excited state dynamics of 1-nitropyrene: Effect of H-bonding. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 271:24–30, 2013.
- [126] W.H. Melhuish. Absolute spectrofluorometry. *Natl. Bur. Stand. US Spec. Publ*, 378:137, 1973.
- [127] Atanu Barik, Sukhendu Nath, and Haridas Pal. Effect of solvent polarity on the photophysical properties of coumarin-1 dye. *Journal of Chemical Physics*, 119(19):10202–10208, 2003.
- [128] H. Satzger, B. Schmidt, C. Root, W. Zinth, B. Fierz, F. Krieger, T. Kiefhaber, and P. Gilch. Ultrafast quenching of the xanthone triplet by energy transfer: New insight into the intersystem crossing kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(46):10072 – 10079, 2004.
- [129] M. Lorenc, M. Ziolek, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, and A. Maciejewski. Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 74(1):19–27, 2002.
- [130] K. Ekvall, P. Van der Meulen, C. Dhollande, L.E. Berg, S. Pommeret, R. Naskrecki, and J.C. Mialocq. Cross phase modulation artifact in liquid phase transient absorption spectroscopy. *Journal of applied physics*, 87(5):2340–2352, 2000.
- [131] N. Sugimoto, S. Ito, S. Fujiwara, T. Suzuki, H. Kanbara, and K. Hirao. Femtosecond and terahertz optical Kerr shutter switching in glass containing high concentration of Bi₂O₃. *Opt. Comm.*, 161:47–50, 1999.
- [132] J.E. Aber, M.C. Newstein, and B.A. Garetz. Femtosecond optical Kerr effect measurements in silicate glasses. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17:120–127, 2000.

- [133] Dennis Löwenich, Karl Kleiner, Venugopal Karunakaran, and Sergey Alexander Kovalenko. Transient and stationary spectroscopy of cytochrome c: Ultrafast internal conversion controls photoreduction. *Photochemistry and photobiology*, 84(1):193–201, 2008.
- [134] J. Christopher Dalton and Frederick C. Montgomery. Solvent effects on thioxanthone fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 96(19):6230–6232, 1974.
- [135] D. Burget and P. Jacques. Dramatic solvent effects on thioxanthone fluorescence lifetime. *Journal of luminescence*, 54(3):177–181, 1992.
- [136] V.G. Plotnikov. Relative Positions of the (npi*) and (pipi*) States of Molecules and Their Optical Properties. II. The Spin-Orbit Interaction of (npi*) and (pipi*) States. *Optics and Spectroscopy*, 22:401, 1967.
- [137] J. C. Scaiano. Solvent effects in the photochemistry of xanthone. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:7747–7753, 1980.
- [138] Vidisha Rai-Constapel, Susanne Salzmann, and Christel M. Marian. Isolated and solvated thioxanthone: a photophysical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(31):8589–8596, 2011.
- [139] Ting-ing Lai and E.C. Lim. Photophysical behavior of aromatic carbonyl compounds related to proximity effect: thioxanthone. *Chemical Physics Letters*, 73(2):244–248, 1980.
- [140] X. Allonas, C. Ley, C. Bibaut, P. Jacques, and J.P. Fouassier. Investigation of the triplet quantum yield of thioxanthone by time-resolved thermal lens spectroscopy: solvent and population lens effects. *Chemical Physics Letters*, 322(6):483–490, 2000.
- [141] W.M. McClain, R.A. Harris, and E.C. Lim. *Excited States*, volume 3. 1977.
- [142] W.A. Wassam Jr and E.C. Lim. Proximity effect in radiationless transitions. *The Journal of Chemical Physics*, 68(2):433–454, 1978.
- [143] W.A. Wassam Jr and E.C. Lim. Vibrational tuning of the proximity effect in radiationless transitions. *The Journal of Chemical Physics*, 69(5):2175–2180, 1978.
- [144] J.J. Cavaleri, K. Prater, and R.M. Bowman. An investigation of the solvent dependence on the ultrafast intersystem crossing kinetics of xanthone. *Chem. Phys. Lett.*, 259:495–502, 1996.
- [145] J.G. Langan, E.V. Sitzmann, and K.B. Eisenthal. Picosecond laser studies on the effect of structure and environment on intersystem crossing in aromatic carbenes. *Chemical physics letters*, 110(5):521–527, 1984.

- [146] EV Sitzmann, JG Langan, D Griller, and KB Eisenthal. Effects of solvent polarity and structure on intersystem crossing in diphenylcarbenes. A picosecond laser study on dimesitylcarbene. *Chemical Physics Letters*, 161(4):353–360, 1989.
- [147] Ewa Krystkowiak, Andrzej Maciejewski, and Jacek Kubicki. Spectral and Photo-physical Properties of Thioxanthone in Protic and Aprotic Solvents: The Role of Hydrogen Bonds in S1-Thioxanthone Deactivation. *ChemPhysChem*, 7(3):597–606, 2006.
- [148] Rishikesh Pandey and Siva Umapathy. Time-resolved resonance raman spectroscopic studies on the triplet excited state of thioxanthone. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(26):7566–7573, 2011.
- [149] Rishikesh Pandey and Siva Umapathy. Simultaneous Detection of Two Triplets: A Time-Resolved Resonance Raman Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(33):8484–8489, 2012.
- [150] Satomi Tanaka, Chihiro Kato, Kazuyuki Horie, and Hiro-o Hamaguchi. Time-resolved infrared spectra and structures of the excited singlet and triplet states of fluorenone. *Chemical physics letters*, 381(3):385–391, 2003.
- [151] Gonzalo Angulo, Jakob Grilj, Eric Vauthey, Luis Serrano-Andrés, Òscar Rubio-Pons, and Patrice Jacques. Ultrafast decay of the excited singlet states of thioxanthone by internal conversion and intersystem crossing. *ChemPhysChem*, 11(2):480–488, 2010.
- [152] M.G. Goeldner and R. Givens. *Dynamic studies in Biology, Phototriggers, Photoswitches, and Caged Compounds*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [153] Shammai Speiser. Photophysics and mechanisms of intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecular systems: Solution and supersonic jet studies. *Chemical reviews*, 96(6):1953–1976, 1996.
- [154] B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, H. Satzger, F. Milota, B. Fierz, T. Kiefhaber, W. Zinth, and P. Gilch. On the unusual fluorescence properties of xanthone in water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(29):3432–3439, 2006.
- [155] Christian Reichardt. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Reviews*, 94(8):2319–2358, 1994.
- [156] Christian Reichardt and Thomas Welton. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. wiley-VCH, 2011.
- [157] JR Krivacic and DW Urry. Ultraviolet and visible refractive indices of spectro-quality solvents. *Analytical Chemistry*, 42(6):596–599, 1970.
- [158] David R. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*, volume 78.

- [159] Ramamurthy Palepu and Jamie Clarke. Viscosities and densities of 2,2,2-trifluoroethanol + water at various temperatures. *Thermochimica acta*, 156(2):359–363, 1989.
- [160] T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, C.M. Marian, and P. Gilch. Chimeric Behavior of Excited Thioxanthone in Protic Solvents: I. Experiments. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118:11696–11707, 2014.
- [161] Giovana C. Ferreira, Carla C. Schmitt, and Miguel G. Neumann. Dependence of the thioxanthone triplet-triplet absorption spectrum with solvent polarity and aromatic ring substitution. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(5):905–909, 2006.
- [162] g3data V1.5.3 Jonas Frantz, <http://www.frantz.fi/software/g3data.php>, 2008.
- [163] Sascha Fröbel, Laura Buschhaus, Torben Villnow, Oliver Weingart, and Peter Gilch. The photoformation of a phthalide: a ketene intermediate traced by FSRS. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(1):376–386, 2015.
- [164] S.A. Kovalenko, A.L. Dobryakov, I. Ioffe, and N.P. Ernsting. Evidence for the phantom state in photoinduced cis-trans isomerization of stilbene. *Chemical Physics Letters*, 493(4):255–258, 2010.
- [165] O. Bieri, J. Wirz, B. Hellrung, M. Schutkowski, M. Drewello, and T. Kiefhaber. The speed limit for protein folding measured by triplet-triplet energy transfer. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96:9597–9601, 1999.
- [166] Heinz-Helmut Perkampus, I. Sandemann, and C.J. Timmons. *UV Atlas of Organic Compounds: UV Atlas Organischer Verbindungen*. Verlag Chemie, 1966.
- [167] M. Sikorski, E. Krystkowiak, and R.P. Steer. The Kinetics of Fast Fluorescence Quenching Processes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 117:1–16, 1998.
- [168] R.A. Holroyd and C. Capellos. Yields and reactions of lowest excited singlet and triplet states in the radiolysis of naphthalene and 1-methylnaphthalene. *The Journal of Physical Chemistry*, 76(18):2485–2491, 1972.
- [169] W.H. Melhuish. Low-energy triplet-triplet transitions in naphthalene and some monosubstituted derivatives. *Journal of Chemical Physics*, 50:2779, 1969.
- [170] X.H. Wang, W.G. Kofron, S.Q. Kong, C.S. Rajesh, D.A. Modarelli, and E.C. Lim. Transient absorption probe of intermolecular triplet excimer of naphthalene in fluid solutions: Identification of the species based on comparison to the intramolecular triplet excimers of covalently-linked dimers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104:1461–1465, 2000.

- [171] Y.H. Meyer, R. Astier, and J.M. Leclercq. Triplet-Triplet Spectroscopy of Polyacenes. *The Journal of Chemical Physics*, 56(2):801–815, 1972.
- [172] Ian Carmichael, W. Phillip Helman, and Gordon L. Hug. Extinction Coefficients of Triplet–Triplet Absorption Spectra of Organic Molecules in Condensed Phases: A Least-Squares Analysis. *Journal of physical and chemical reference data*, 16(2):239–260, 1987.
- [173] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, and M. Maroncelli. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *The Journal of Physical Chemistry*, 99:17311–17337, 1995.
- [174] Divya Shukla, Shashi Singh, Shahla Parveen, Manisha Gupta, and J.P. Shukla. Thermophysical properties of binary mixtures of methanol with chlorobenzene and bromobenzene from 293 K to 313 K. *International journal of thermophysics*, 29(4):1376–1384, 2008.
- [175] Josef Michl and Vlasta Bonačić-Koutecký. *Electronic aspects of organic photochemistry*. Wiley New York etc., 1990.
- [176] Steven A. Carlson and David M. Hercules. Delayed thermal fluorescence of anthraquinone in solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 93(22):5611–5616, 1971.
- [177] A. Garner and F. Wilkinson. Laser photolysis studies of the triplet state of xanthone and its ketyl radical in fluid solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 72:1010–1020, 1976.
- [178] Anthony Harriman and Andrew Mills. PHOTOCHEMISTRY OF ANTHRAQUINONE-2,6-DISODIUM SULPHONATE IN AQUEOUS SOLUTION. *Photochemistry and Photobiology*, 33(5):619–625, 1981.
- [179] Andreas Klamt and GOSMO Schüürmann. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (5):799–805, 1993.
- [180] TURBOMOLE V6.3 Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, <http://www.turbomole.com>, 2011.
- [181] J. Neugebauer C. Kind, M. Reiher. SNF, version 2.2.1: A Program Package for Numerical Frequency Analysis. *Universität Erlangen, Erlangen, Germany*, 1999–2002.
- [182] Mihajlo Etinski, Jörg Tatchen, and Christel M. Marian. Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates. *The Journal of chemical physics*, 134(15):154105, 2011.

- [183] Janaina F Rodrigues, Francisco de Assis da Silva, and José Carlos Netto-Ferreira. Laser flash photolysis study of the photochemistry of thioxanthone in organic solvents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21(6):960–965, 2010.
- [184] Norman S. Allen, Graeme Pullen, Milla Shah, Michele Edge, Diane Holdsworth, Iain Weddell, Ron Swart, and Fernando Catalina. Photochemistry and photoinitiator properties of 2-substituted anthraquinones 1. Absorption and luminescence characteristics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 91(1):73–79, 1995.
- [185] R.H. Peters and H.H. Sumner. Spectra of anthraquinone derivatives. *J. Chem. Soc.*, pages 2101–2110, 1953.
- [186] Z. Yoshida and F. Takabayashi. Electronic spectra of mono-substituted anthraquinones and solvent effects. *Tetrahedron*, 24(2):933–943, 1968.
- [187] Akira Kuboyama and Koichi Wada. The π -Electronic Excitation Energies of Anthraquinone. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 39(9):1874–1877, 1966.
- [188] Aurora Navas Diaz. Absorption and emission spectroscopy and photochemistry of 1, 10-anthraquinone derivatives: a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 53(2):141–167, 1990.
- [189] M.S. El Ezaby et al. Spectral studies of some hydroxy-derivatives of anthraquinones. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, pages 1293–1296, 1970.
- [190] Safaa H. Etaiw, Morsi M. Abou Sekkina, Gad B. El-Hefnawey, and Samy S. Assar. Spectral behaviour and solvent effects of some aminoanthraquinone dyes. *Canadian Journal of Chemistry*, 60(3):304–307, 1982.
- [191] T.P. Carter, M.H. Van Benthem, and G.D. Gillispie. Fluorescence and fluorescence excitation spectra of 1-aminoanthraquinone in an n-heptane Shpol'skii matrix. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(11):1891–1898, 1983.
- [192] Takao Itoh. Low-lying electronic states, spectroscopy, and photophysics of linear para acenequinones. *Chemical reviews*, 95(7):2351–2368, 1995.
- [193] N.S. Allen, P. Bentley, and J.F. McKellar. Fluorescence and light fastness of aminoanthraquinones. *Journal of Photochemistry*, 5(4):225–231, 1976.
- [194] Kumao Hamanoue, Yöichi Kajiwara, Takao Miyake, Toshihiro Nakayama, Susumu Hirase, and Hiroshi Teranishi. Phosphorescence spectra and triplet lifetimes of halogenoanthraquinones. *Chemical Physics Letters*, 94(3):276–280, 1983.
- [195] Alexandra Lauer, Alexander L. Dobryakov, Sergey A. Kovalenko, Henk Fidder, and Karsten Heyne. Dual photochemistry of anthracene-9,10-endoperoxide studied by

- femtosecond spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(19):8723–8732, 2011.
- [196] Hendrik J. van Ramesdonk, Bartholomeus H. Bakker, Michiel M. Groeneveld, Jan W. Verhoeven, Ben D. Allen, James P. Rostron, and Anthony Harriman. Ultrafast intersystem crossing in 9, 10-anthraquinones and intramolecular charge separation in an anthraquinone-based dyad. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(49):13145–13150, 2006.
- [197] Takatoshi Narisawa, Mizuka Sano, and Yasumasa J. I'haya. The lowest triplet state of 9, 10-anthraquinone. *Chemistry Letters*, (12):1289–1292, 1975.
- [198] Kumao Hamanoue and Toshihiro Nakayama. Excited state dynamics of anthraquinones and electron transfer from ground-state triethylamine to the second and/or lowest excited triplet states of anthraquinones. 104(2):219–228, 1992.
- [199] Takao Itoh. Emission spectrum of 9, 10-anthraquinone vapor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 42(9):1083–1084, 1986.
- [200] Takao Itoh. Influence of collision on the fluorescence and phosphorescence quantum yields of benzophenone and 9, 10-anthraquinone vapors. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55(2):273–278, 1999.
- [201] G.A. Zalesskaya and S.I. Blinov. Collisionless vibrational excitation of triplet molecules of anthraquinone by CO₂-laser radiation. 30:297, 1985.
- [202] Helmut Görner. Photoreduction of 9, 10-Anthraquinone Derivatives: Transient Spectroscopy and Effects of Alcohols and Amines on Reactivity in Solution. *Photochemistry and photobiology*, 77(2):171–179, 2003.
- [203] Toshihiro Nakayama, Kiminori Ushida, Kumao Hamanoue, Masakazu Washio, Seiichi Tagawa, and Yoneho Tabata. Pulse radiolyses of anthraquinone and anthraquinone–triethylamine in acetonitrile and toluene at room temperature. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86(1):95–103, 1990.
- [204] Kumao Hamanoue, Toshihiro Nakayama, Yōichi Kajiwara, Tetsuji Yamaguchi, and Hiroshi Teranishi. The lowest triplet states of anthraquinone and chloroanthraquinones: The 1-chloro, 2-chloro, 1, 5-dichloro, and 1, 8-dichloro compounds. *The Journal of chemical physics*, 86(12):6654–6659, 1987.
- [205] J. Shah. *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer, 1999.
- [206] Harald Hoppe and Niyazi Serdar Sariciftci. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*, 19(07):1924–1945, 2004.

- [207] Xiaobo Sun, Yunqi Liu, Xinjun Xu, Chunhe Yang, Gui Yu, Shiyan Chen, Zhehui Zhao, Wenfeng Qiu, Yongfang Li, and Daoben Zhu. Novel electroactive and photoactive molecular materials based on conjugated donor-acceptor structures for optoelectronic device applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(21):10786–10792, 2005.
- [208] Prashant Sonar, Jacelyn Pui Fong Lim, and Khai Leok Chan. Organic non-fullerene acceptors for organic photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 4(5):1558–1574, 2011.
- [209] G.J. Karvanos. *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1993.
- [210] James H. Alstrum-Acevedo, M. Kyle Brennaman, and Thomas J. Meyer. Chemical approaches to artificial photosynthesis. *Inorganic Chemistry*, 44(20):6802–6827, 2005.
- [211] Oliver S. Wenger. Photoinduced electron and energy transfer in phenylene oligomers. *Chemical Society Reviews*, 40(7):3538–3550, 2011.
- [212] Hiroshi Imahori, Yukie Mori, and Yoshihiro Matano. Nanostructured artificial photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(1):51–83, 2003.
- [213] M. Salomé Rodríguez-Morgade, Marta E. Plonska-Brzezinska, Andreas J. Athans, Esther Carbonell, Gustavo de Miguel, Dirk M. Guldi, Luis Echegoyen, and Tomás Torres. Synthesis, characterization, and photoinduced electron transfer processes of orthogonal ruthenium phthalocyanine- fullerene assemblies. *Journal of the American Chemical Society*, 131(30):10484–10496, 2009.
- [214] Michael R. Wasielewski. Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis. *Chemical Reviews*, 92(3):435–461, 1992.
- [215] Harry Kurreck and Martina Huber. Model reactions for photosynthesis-photoinduced charge and energy transfer between covalently linked porphyrin and quinone units. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(8):849–866, 1995.
- [216] Chaoyan Li, Xichuan Yang, Ruikui Chen, Jingxi Pan, Haining Tian, Hongjun Zhu, Xiuna Wang, Anders Hagfeldt, and Licheng Sun. Anthraquinone dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(19):1863–1871, 2007.
- [217] Lukas F. Dössel, Valentin Kamm, Ian A. Howard, Frederic Laquai, Wojciech Pisula, Xinliang Feng, Chen Li, Masayoshi Takase, Tibor Kudernac, Steven De Feyter, et al. Synthesis and Controlled self-assembly of covalently linked hexa-peri-hexabenzocoronene/perylene diimide dyads as models to study fundamental ener-

- gy and electron transfer processes. *Journal of the American Chemical Society*, 134(13):5876–5886, 2012.
- [218] Danuta Wróbel and Andrzej Graja. Photoinduced electron transfer processes in fullerene–organic chromophore systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(21):2555–2577, 2011.
- [219] Yoshiko Sasaki, Yasuyuki Araki, Osamu Ito, and Maksudul M Alam. Generation of long-lived radical ions through enhanced photoinduced electron transfer processes between [60] fullerene and phenothiazine derivatives. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 6(5):560–565, 2007.
- [220] Konrad H. Bleicher, Hans-Joachim Böhm, Klaus Müller, and Alexander I. Alanine. Hit and lead generation: beyond high-throughput screening. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2(5):369–378, 2003.
- [221] Oliver Plietzsch. Modulare Synthesen funktionalisierter Tetraphenylmethanderivate als Bausteine für supramolekulare Netzwerke. 25, 2010.
- [222] J Shirdel, Alfons Penzkofer, R Procházka, Z Shen, and J Daub. Absorption and fluorescence spectroscopic characterisation of a phenothiazine–flavin dyad. *Chemical physics*, 336(1):1–13, 2007.
- [223] Nadine Bucci and Thomas J.J. Müller. First syntheses and electronic properties of (oligo) phenothiazine–C60 dyads. *Tetrahedron letters*, 47(47):8323–8327, 2006.
- [224] Glenn A. Smith and W. Grant McGimpsey. Two-laser photochemistry of phenothiazine in solution: ionization and bond cleavage from upper states. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(11):2923–2929, 1994.
- [225] Matthew B. G. Pilkington Richard G. Compton, Barry A. Coles and Donald Bethell. Photoelectrochemical electron spin resonance. Part 4-The 'photo-ECE' reaction and the reduction of 1-halogenoanthraquinones. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(4):663–670, 1990.
- [226] Rudolf Frank, Gerhard Greiner, and Hermann Rau. Photoinduced electron transfer from excited [tris (2,2'-bipyridine) ruthenium (II)]²⁺ to a series of anthraquinones with small positive or negative Gibbs energy of reaction. Marcus behavior and negative activation enthalpies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(15):3481–3490, 1999.
- [227] Frederick D. Lewis, Arun K. Thazhathveetil, Tarek A. Zeidan, Josh Vura-Weis, and Michael R. Wasielewski. Dynamics of Ultrafast Singlet and Triplet Charge Transfer in Anthraquinone-DNA Conjugates. *Journal of the American Chemical Society*, 132(2):444–445, 2009.

- [228] K.B. Petrushenko, A.I. Vokin, V.K. Turchaninov, and Yu L. Frolov. Energy degradation processes of the electron excitation of the phenothiazine molecule. *Russian Chemical Bulletin*, 32(10):2151–2152, 1983.
- [229] Angelo A. Lamola and George S. Hammond. Mechanisms of photochemical reactions in solution. XXXIII. Intersystem crossing efficiencies. *The Journal of Chemical Physics*, 43(6):2129–2135, 1965.
- [230] B.E. Hulme, E.J. Land, and G.O. Phillips. Pulse radiolysis of 9,10-anthraquinones. Part 2-Triplet excited states. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 68:2003–2012, 1972.
- [231] E. Lippert. Habilitationsschrift zur Erlangung der Lehrberichtigung (venia legendi) für das Fach Physikalische Chemie an der Technischen-Hochschule-Stuttgart - spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand. *Z. Elektrochem.*, 61(8):962–975, 1957.
- [232] N. Mataga, Y. Kaifu, and M. Koizumi. Solvent effects upon fluorescence spectra and the dipolemoments of excited molecules. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 29(4):465–470, 1956.
- [233] P. Vath and M.B. Zimmt. A Spectroscopic Study of Solvent Reorganization Energy: Dependence on Temperature, Charge Transfer Distance, and the Type of Solute-Solvent Interaction. *J. Phys. Chem. A*, 104:2626–2633, 2000.
- [234] S.N. Helambe, Ajay Chaudhari, and S.C. Mehrotra. Temperature dependent dielectric study of n-nitriles in methanol using time domain reflectometry. *Journal of Molecular Liquids*, 84(2):235–244, 2000.
- [235] Gottfried Grabner, Karl Rechthaler, Bernd Mayer, Gottfried Köhler, and Krystyna Rotkiewicz. Solvent influences on the photophysics of naphthalene: Fluorescence and triplet state properties in aqueous solutions and in cyclodextrin complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(7):1365–1376, 2000.
- [236] Stephen F. Nelsen, Silas C. Blackstock, and Yaesil Kim. Estimation of inner shell Marcus terms for amino nitrogen compounds by molecular orbital calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 109(3):677–682, 1987.
- [237] Qin Wu and Troy Van Voorhis. Direct calculation of electron transfer parameters through constrained density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(29):9212–9218, 2006.
- [238] U.E. Steiner and T. Ulrich. Magnetic Field Effects in Chemical Kinetics and Related Phenomena. *Chem. Rev.*, 89:51–146, 1989.

- [239] Robin M Hochstrasser and Charles Marzocco. Perturbations between electronic states in aromatic and heteroaromatic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 49(3):971–984, 1968.

Danksagung

Besonders danken möchte ich:

Zuallererst **Prof. Dr. Peter Gilch** für die ausgezeichnete Betreuung und das hervorragende Arbeitsklima während der Erstellung dieser Doktorarbeit. Seine unermüdliche Unterstützung in sämtlichen Bereichen, die konstruktiven Anregungen und die überaus hilfreichen Diskussionen haben diese Arbeit, sowie die damit verbundenen Veröffentlichungen ermöglicht.

Prof. Dr. Rainer Weinkauff für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Den Kooperationspartnern aus der theoretischen Chemie, **Prof. Dr. Christel Marian** und **Dr. Vidisha Rai-Constapel** für die großartigen Berechnungen zum Thioxanthon. Die konstruktive Zusammenarbeit und Unterstützung in allen quantenchemischen Fragestellungen konnten erheblich zur Qualität dieser Arbeit beitragen und ermöglichten es mir vieles in dem für mich doch bisher recht unbekanntem Bereich der Chemie zu lernen.

Prof. Dr. Thomas J. J. Müller und **Dr. Sarah Bay** für die Synthese der Donor-Akzeptor-Verbindung, sowie die Motivation zur Untersuchung dieser. Durch die tatkräftige Unterstützung in allen Aspekten konnte dieses Thema zu einer sehr gelungenen gemeinsamen Veröffentlichung geführt werden.

PD Dr. Klaus Schaper für die interessanten Gespräche rund ums Thioxanthon und darüber hinaus.

Veronika Mendorf für die großartige Hilfe in allen organisatorischen Bereichen, **Klaus Kelbert** für sein großes Engagement bei der Übernahme der Netzwerkadministration und dem ganzen Team der feinmechanischen Werkstatt für die hervorragenden maßgefertigten optomechanischen Bauteile.

All den ehemaligen und gegenwärtigen Kollegen für das außergewöhnlich gute Arbeitsklima und die viele Unterstützung. **Dr. Thomas Schmierer** für die Einarbeitung in die Femtosekundenspektroskopie und die Hilfe beim Aufbau des Experiments in Düsseldorf, ohne die der Einstieg für mich erheblich schwieriger gewesen wäre. **Dr. Evelyn Plötz** für den Aufbau des Netzwerks, die tolle Dokumentation dazu und die vielen lehrreichen Stunden die sie damit verbracht hat mir dieses zu erklären, damit ich die Administration erfolgreich übernehmen konnte. **Dr. Benjamin Marx**, der durch sein erstaunliches

Wissen im Bereich der Optik mir häufig mit Rat und Tat zur Seite stand. **Dr. Gerald Ryseck** mit dem ich häufig über all die interessanten Aspekte der Photochemie höchst spannende Diskussionen führen konnte und der auch abseits der Wissenschaft durch seine große Begeisterungsfähigkeit sehr zur guten Atmosphäre beiträgt. **Dr. Laura Buschhaus** für die Messungen mit dem Nanosekundenaufbau. **Ramona Mundt** für die zahlreichen zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen am Thioxanthon und dem großen Einsatz diese sehr anspruchsvollen Messungen in bestmöglicher Qualität durchzuführen. Zudem möchte ich ihr für die Backkünste, die unser aller Arbeitsalltag bereichert haben und für die Korrektur dieser Arbeit danken. **Christian Torres-Ziegenbein** für die hilfreichen Anmerkungen im Bezug auf die Nanosekundenspektroskopie. **Lars Czerwinski** für die stets interessanten und lehrreichen Gespräche. **Sascha Fröbel** für seine sympathische Art, mit der er die Arbeitsatmosphäre in unserem Büro sehr bereichert hat. Durch sein profundes Wissen in allen chemischen Fragestellungen war er mir eine große Hilfe bei vielen Problemen und der Korrektur dieser Arbeit. Als mein Nachfolger ist die transiente Absorption bei ihm in besten Händen.

Den von mir betreuten Bachelorstudenten **Felix Gmerek**, **Matthias Theling** und **Steffen Pfeiffer**, sowie allen weiteren Bachelor-, Master- und Diplomstudenten für ihren Beitrag zur wissenschaftlichen Arbeit.

All meinen **Freunden** und insbesondere meiner **Familie** für die tolle Unterstützung während dieser Arbeit und die manchmal nötige Ablenkung von der Wissenschaft.

Zuguterletzt meiner Verlobten **Sarah Steffen** für ihr Verständnis und ihre Geduld, auch wenn der Messtag mal länger gedauert hat. Auch für ihre Unterstützung und den Rückhalt bin ich sehr dankbar.

Eidesstattliche Erklärung

Ich habe die vorgelegte Dissertation eigenständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der “Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf” angefertigt und in der jetzigen oder ähnlichen Form noch bei keiner anderen Fakultät eingereicht oder veröffentlicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, 19.02.2015

(Torben Villnow)